

HP—GC法测定PVC中VCM的实验室质量控制

卫生部食品卫生监督检验所 张洪祥 韩宏伟 李海林

摘要: 本文报告了应用顶端气体气相色谱法测定聚氯乙烯中氯乙烯单体的18个省级食检所或卫生防疫站理化实验室的质量控制结果。室内控制的项目包括工作曲线、色谱图、样品测定的精度和准确度。室内控制为寄送聚氯乙烯树脂和压片二个类型的样品, 进行测定质量的考核。汇总的室内测定结果的数理统计频数分布均为正态。并应用youden双样法原理估计分析质量的误差。按一定的评分原则, 计算分析质量的合格率为89%。

关键词: HP—GC(顶端气体气相色谱法)、PVC(聚氯乙烯)
VCM(氯乙烯单体)、DMA(N—N—二甲基乙酰胺)

按部、院、所的工作安排, 为提高食品卫生检验工作的执法、仲裁的可靠性, 对各级理化实验室需要逐级地进行分析质量的控

制(以下简称质控)。因此, 我们选用了HP—GC法测定氯乙烯单体的课题作为省级实验室的质控的试点, 这次质控的特点是面

参 考 文 献

[1] U.S.EPA. Hand book For Analytical Quality Control in water and waste wasteter Laboratories 1972: 4—19。

[2] UNEP/FAO/WHO. Global Environmental monitoring System, Joint FAO/WHO Food Contamination Monitoring programme, Chemical Contaminant n Foods 1980—1983:5—7。

[3] UNEP/FAO/WHO. Global Environmental monitoring System, Guidelines For the Study of Dietary Intakes of Chemical Contaminants. 1985:47—50

[4] UNEP/FAO/WHO. Food Contamination monitoring Programme, Analytical Quality Assurance Studies 1985—1987:1—55。

[5] FAO manual of Food Quality Control (7) Food Analysis:general techniques, Additives, Contaminants, and Composition.1986:5—10。

[6] FAO.mannal of Food Quality Control (1) Food Control Labooratory 1979:4—7。

[7] 中国医学科学院卫生研究所。人体材料中污染物监测方法(全球环境监测系统——生物监测试行规划)。1980:6—160。

[8] 郑用熙。分析化学中数理统计方法。1986:265—284。

[9] ISO Directory of Certified Reference Materials

(CRM), Geneva, International Organization For Sandardization 1982。

[10] U.S.NBS. Catalog of NBS Standard Referenc Materials, NBS Special publication260,U S Governme nt PrintingOffice, Washington, DC 20402, 1977。

[11] U S NBS NBS Standard Reference Material Catalog 1986—1988

[12] 国家计量局。中华人民共和国标准物质目录。1986—1988。

[13] 国家计量局。中华人民共和国国家计量技术规范一级标准物质 JJG 1006—806(试行)。

[14] Urriano G A et al. The role of reference materials and reference methods in Chemical analysis. Crit Rev in Anal.chem.1977, 6:391

[15] 屠树德等。环境标准参考物质的均匀性及其检验方法。环境科学1981; 4:65。

[16] 孙景信, 等。我国首批环境标准参考物质——桃树叶、煤飞灰和河流泥的仪器中子活化分析, 环境化学1983 2(6):38。

[17] Robert ALvarey NBS Plant Tissue Standard Reference Materials, J.A.O.A.C.1980, 64(4):806。

[18] Isaac R E etal.Collaborative Study of Wet and Dry Ashing Techniques For Elemental Analysis of Plant Tissue by Atomic Absorption Spectrophotometry, J.A.O.A.C.1975 58:436

比较大,由18个省级实验室参加;以气相色谱法作为质控的对象具有一定的难度;并普及推广了致癌物氯乙烯单体的测定方法。现将1988年底完成的质量控制工作的基本程序和结果报告如下。

1 中心实验室在质量控制中的工作:

1.1 选择质控方法:首先采用 GB 5009.67 的方法,并进行验证,结果表明其重复测定的 $c.v\% = 8.3\%$ ($n=11$),三个水平浓度的加标回收率均值为 $99.1 \pm 6.9\%$ 。根据上述验证数据决定使用该方法。

1.2 对VCM标准稳定性的观察:用DMA溶剂配制约含0.5g的VCM标准三瓶和只有DMA溶剂三瓶,同时在约 -12°C 低温保存40天,每3天称量一次,然后,再在室温放置9天,也每3天称量一次,失重情况见表1。结果表明,VCM在低温保存的损失为常温保存的2.7%,每天VCM标准的损失占标准总量的0.005%。因此于低温保存的VCM标准,使用在一次性工作曲线的制备时,不影响方法的准确性。

表1 VCM和DMA不同保存温度情况的观察

VCM 标准			DMA 溶剂		
编号	低温 mg/天	室温 mg/天	编号	低温 mg/天	室温 mg/天
7	0.014	1.075	1	不失重	0.23
8	0.025	0.775	2	不失重	0.27
9	0.042	1.116	3	不失重	0.34
\bar{x}	0.027	0.989	\bar{x}	不失重	0.28

1.3 对标准配制方法的准确性的观察:预先一次配制若干瓶标准(每瓶都要编号、注明溶剂和VCM的质量)于 -12°C 下保存,间隔2—3个月随机取其中一瓶标准制备一条工作曲线。经过对数瓶标准对应数条工作曲线斜率比较来鉴别标准配制方法准确性,见表2。在一年中测定5批标准其曲线斜率的变异系数为7.2%,说明按该方法配制的标准是可靠的。

表2 不同批号标准不同时间测定的曲线斜率变化

时 间	回归方程 $y = mx + b$	m	b	r
86.12.26	$y = 23.7x + 1.0$	23.7	1.0	0.9992
87. 3.13	$y = 21.8x + 1.2$	21.8	1.2	0.9995
87. 5.28	$y = 24.6x + 0.4$	24.6	0.4	0.9997
87. 5.29	$y = 26.6x - 2.8$	26.6	-2.8	0.9997
87.12.15	$y = 24.0x - 2.0$	24.0	-2.0	0.9993
均值		24.14	-0.44	0.9995

1.4 中心实验室为受控实验室举办学习班,并进行方法的示范,同时分发相同的室内控制样品和VCM的标准品。

1.5 中心实验室对室间控制的样品预先定值:(1)Pvc树脂(在 -12°C 保存)保证值为: $\bar{x} \pm s = 1.806 \pm 0.15\text{mg/kg}$ ($n = 12$) $c.v\% = 8.3\%$ 。

(2)PVC压片(在 -12°C 保存)保证值为: $\bar{x} \pm s = 2.16 \pm 0.20\text{mg/kg}$ ($n = 12$) $c.v\% = 9.3\%$ 。

2 实验室内、室间的质量控制

2.1 实验室质量控制的评分原则

汇总和整理各受控实验室内和室间的控制数据,同类数据通过数理检验舍弃界外值,求其总体均值 μ 和标准差 s 和各实验室测定均值 x_i 。采用 μ 和 x_i 的比较结果进行评分。 $\mu - x_i \leq \pm s$ 为满分, $\leq \pm 2s$ 为满分的二分之一。 $> \pm 2s$ 和舍弃的数据不得分。例如:室间测定($n = 122$)总体均值 $\mu = 0.68\text{mg/kg}$,总体标准差 $s = \pm 0.19$ 。某实验室测定的均值 $x_i = 0.87\text{mg/kg}$ 。 $\mu - x_i = 0.68 - 0.87 = -0.19$,与 $-s$ 值相等该实验室在该样品测定中精密度为满分。用同样的评分方法,对准确度、PVC树脂和压片进行评分。色谱图的评分是根据空气、溶剂、标准品、样品色谱分离的图形质量评分。工作曲线评分是根据曲线重复四次的斜率变化和相关系数的大小评分。其评分的分布情况见表3。

2.2 室间控制结果:各实验室对PVC树脂和压片的样品测定结果的频数分布基本为

表 3 实验室内和室间控制评分项目

总分	室内控制				室间控制		
	标准曲线	色谱图	精密度	准确度	PVC硬片	PVC树脂	随机取样
100	15	10	20	20	15	15	5

正态分布见图1和图2。中心实验室与受控实验室对室间控制样品测定结果的比较见表4。

表 4 实验室室间质控样品测定结果的比较

	PVC树脂				PVC压片			
	均值 (mg/kg)	标准差 (s)	样品数 (n)	变异系数 (c.v%)	均值 (mg/kg)	标准差 (s)	样品数 (n)	变异系数 (vc%)
中心实验室	1.806	0.150	12	8.3	2.160	0.20	12	9.4
受控实验室	0.930	0.316	29(1)	34.0	2.136	0.856	28(2)	40.0

注(1)舍弃7个界外值的n值

(2)舍弃8个界外值的n值

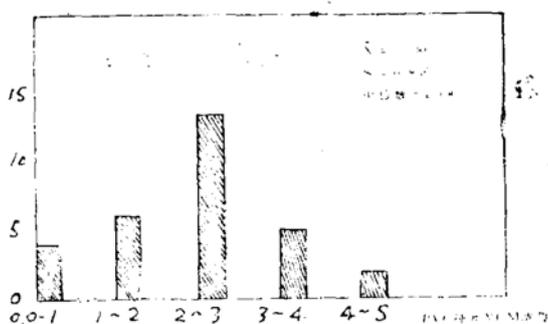


图 1 十八个省市PVC树脂中VCM测定室间样品频数分布图

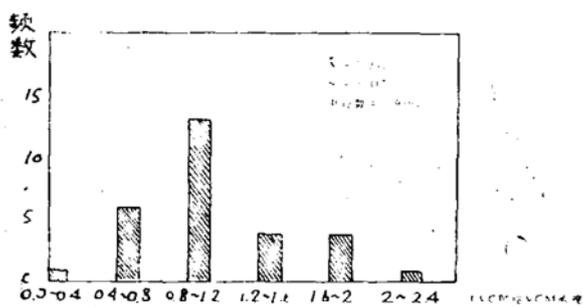


图 2 十八个省市PVC硬片中VCM测定室间样品频数分布图

误差：室间的考核样品采用双样法估计误差。即由同一总体分别取 2 份发给各个实验室，按二份样品测定，测定结果为x和y。

设： $D_i = |x - y|$ 其数值代表i 实验室内测定的差值。

$T_i = x + y$ 其数值代表i实验室双样相加测定值。

根据youden 误差计算公式阐述质控中的误差性质见表5。其误差图解见图 3 和图 4。

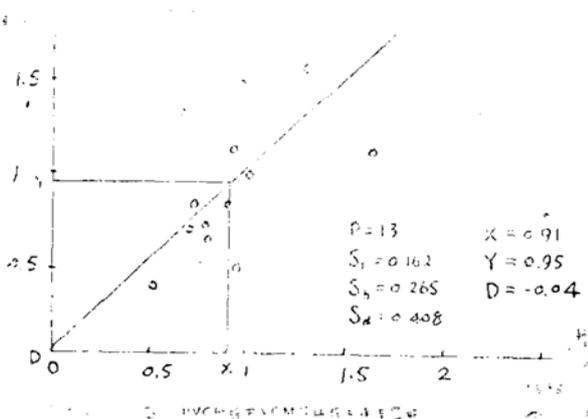


图 3 PVC树脂中VCM双样控制误差图解

3 用youden双样法原理估计VCM的测定

表 5 两种控制样品 youden 双样误差比较

误差类型	计算公式	PVC树脂			PVC硬片		
		总体均值 (U)	标准差 (s)	变异系数 (c.v%)	总体均值 (U)	标准差 (s)	变异系数 (c.v%)
室间随机误差 Sr	$Sr^2 = \frac{\sum Di^2 - (\sum Di)^2/p}{2(p-1)}$	0.930 p = 13	0.162	17.42	2.22 p = 14	0.076	3.42
室间总误差 Sd	$Sd^2 = \frac{\sum Ti^2 - (\sum Ti)^2/P}{2(P-1)}$	0.930 P = 13	0.408	43.87	2.22 P = 14	1.263	56.89
室间系统误差 Sb	$\therefore Sd_s^2 = 2Sb^2 + Sr^2$ $\therefore Sb^2 = \frac{Sd^2 - Sr^2}{2}$	0.930 P = 13*	0.265	28.49	2.22 P = 14*	0.891	40.14

*P为实验室的个数，其数值是经数理检验舍弃了界外实验室的数学。

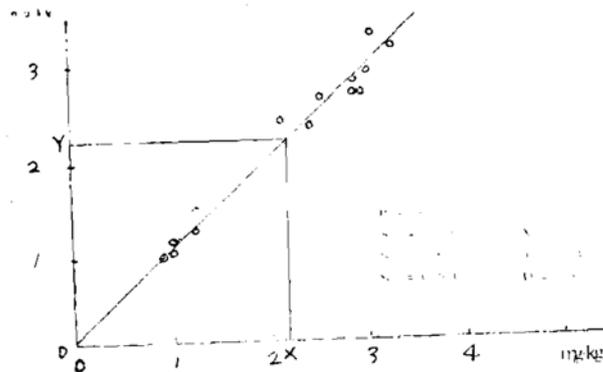


图 4 PVC硬片中VCM双样控制误差图解

4 讨论

4.1 实验室质量控制的评分问题：由于分析类型的不同，评分的依据有很大的差异，本报告分析质量控制评分是以实验室内控制为主，因为室内自身控制是总体控制的基础，这是由我国省级食检所实验室气相色谱操作水平决定的。

4.2 中心实验室测定PVC树脂中的VCM含量比受控实验室高，原因是PVC树脂样品的稳定性受保存条件的影响，PVC树脂吸附VCM受存放的温度和时间的的影响。中心实验室的样品一直在-12℃低温中保存，受控

实验室样品是寄送的，样品在途中温度和时间难以控制。而PVC压片中VCM已封入片中所以相对变化较小，二者测定结果较符合见表4。

4.3 两种考核样品误差比较结果表明：PVC压片中VCM的实验室间测定的随机误差比PVC树脂小，原因是各受控实验室对PVC压片中的VCM含量的测定平行性较好。而PVC树脂中VCM含量测定平行性较差，这再次说明PVC树脂样品的稳定性差。然而压片VCM含量测定中系统误差大，则是因为PVC树脂压片前要加入增塑剂，比PVC树脂的成份要复杂，可能造成分析时的干扰因素。

参 考 文 献

- [1] GB6379—86 “测试方法的精密度通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性”
- [2] GB4471—84 “化工产品试验方法精密度室间试验重复性和再现性的确定”
- [3] Youden WJ and Steiner EH. *Statistical Manual of the AoAc*. Arlington, VA. 1975