

一种塑料维卡软化温度能力验证样品均匀性和稳定性评价研究

李萍¹, 丁辰¹, 王婧², 唐凌天¹

1、北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司, 北京, 100081

2、中国农业机械化科学研究院集团有限公司, 北京, 100083

摘要: 对一种塑料维卡软化温度能力验证样品的均匀性和稳定性进行了检验和评价研究。均匀性检验结果采用方差分析法进行评价, 结果表明样品是均匀的; 在能力验证计划实施过程中, 样品的稳定性检验通过 $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$ 准则进行评价, 结果是稳定的。对该维卡软化温度能力验证样品进行了长期稳定性检验, 采用直线拟合法进行评价, 表明该维卡软化温度能力验证样品在 5 年内是稳定的。该能力验证样品可以转化为质控样品进行推广和应用, 为该类样品标准物质的研制和开发提供依据。

关键词: 维卡软化温度; 能力验证; 均匀性; 稳定性; 质控样品

Study on Homogeneity and Stability of Capability Verification Sample for Vicat Softening Temperature of Plastic

LI Ping¹, DING Chen¹, Wang Jing², TANG Lingtian¹

1、China NIL Research Center for Proficiency Testing, Beijing 100081

2、Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences Group Co., Ltd., Beijing 100083

Abstract: In this paper, the homogeneity and stability of the capability verification sample for Vicat softening temperature of plastic was studied. The analysis of variance was used to the results, the F value was 1.06, which was less than the critical value $F_{0.05(9,10)}$, indicating that the sample of Vicat softening temperature was homogeneity. Using linear fitting method to test the stability, the results showed it was stable for five years.

Keywords: Vicat softening temperature; proficiency testing; homogeneity; stability; quality control samples

能力验证作为一种合格评定活动, 是实验室进行质量控制的重要技术手段之一, 在评价实验室能力方面具有不可替代的作用^[1]。

用作能力验证的样品, 均匀性和稳定性至关重要, 应确保能力验证过程中出现的有问题或不满意结果不归结于样品本身的变异性^[2]。在能力验证样品发放前, 要进行均匀性检验和评价。对于某些性质较不稳定的检测样品, 运输和时间对检测的特征量可能会产生影响, 除非有相关信息或经验确保样品是稳定的, 否则需要进行相关条件下的稳定性检验和评价。随着工业化批量生产和运营成本控制等因素, 同时为了满足认可机构开展内部质量控制、期间核查、人员比对等对测量审核项目或质控样品的需求, 有必要对能力验证样品进行长期稳定性监测及评价。

本文对一种塑料维卡软化温度能力验证样品进行了均匀性和稳定性检验, 并对其结果进行了评价。

1. 均匀性检验及评价

在制备的维卡软化温度能力验证样品中, 采用随机数抽

样方法, 抽取 10 组样品, 每组 2 块, 在重复条件下进行维卡软化温度的测试, 结果见表 1。依据 CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》, 采用单因子方差分析 (F 检验法) 进行均匀性分析评价, 结果见表 2。

表 1 维卡软化温度样品均匀性检验结果

组号	结果 1/°C	结果 2/°C
01	144.1	143.6
02	144.1	144.3
03	144.4	144.2
04	144.2	143.6
05	144.4	144.2
06	144.5	144.2
07	144.0	144.5
08	144.3	144.5
09	144.2	144.6
10	144.5	144.1

表 2 方差分析

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	0.6825	0.0758	1.06
样品内	10	0.7150	0.0715	

F 临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$ 。计算的 F 值为 1.06, 该值 $< F$ 临界值, 表明在 0.05 显著性水平时, 维卡软化温度能力验证样品是均匀的。

2. 稳定性检验及评价

样品的稳定性分为短期稳定性和长期稳定性。

短期稳定性主要考察样品在能力验证计划实施过程中, 运输过程以及短期存储对性能的影响, 主要是温度的影响。在向参加维卡软化温度能力验证计划的实验室发放样品的同时, 项目组随机抽取 6 组样品寄到广东, 按作业指导书要求的实验室结果最迟返回日期将样品原封寄回, 随后对这 6 组样品进行稳定性检验, 以确保样品在整个能力验证计划实施过程中性能是稳定的。稳定性检验结果见表 3。依据 CNAS-GL003:2018 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》, 采用 $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$ 准则进行稳定性评价, 结果见表 4。

表 3 维卡软化温度样品稳定性检验结果

组号	结果 1/°C	结果 2/°C
01	144.1	143.7
02	144.0	144.5
03	144.2	144.1
04	143.8	143.8
05	143.5	144.2
06	144.2	144.0

表 4 稳定性结果评价

测试项目	均匀性检验 平均值 \bar{x}	稳定性检验 平均值 \bar{y}	能力验证标 准偏差 σ
维卡软化 温度/°C	144.2	144.0	1.2

$|\bar{x} - \bar{y}| = 0.2$, $0.3\sigma = 0.36$, $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$, 说明该维卡软化温度能力验证样品在本次能力验证计划实施过程中性能是稳定的。

鉴于目前对于维卡软化温度标准样品或质控样品研究甚少, 对其性能的长期稳定性尚无系统研究, 而该类物质的

标准样品或质控样品对其性能的稳定性, 尤其长期稳定性有较高的要求。长期稳定性是指在规定贮存条件下物质特性的稳定性。监测在不同时间特性值的测试结果, 若测试结果有单方向变化趋势, 可通过线性回归模型(趋势法)来进行长期稳定性结果的评价^[3]。

稳定性研究模型可表示为:

$$Y = b_0 + b_1X \quad (1)$$

式(1)中: b_0 为拟合直线的截距; b_1 为拟合直线的斜率; Y 为物质的特性值; X 为时间。

斜率 b_1 的估计值按下式计算:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

截距 b_0 的估计值按下式计算:

$$b_0 = \bar{y} - b_1\bar{x} \quad (3)$$

斜率 b_1 的标准偏差按下式计算:

$$s(b_1) = s / \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

式中:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1x_i)^2}{(n-2)} \quad (5)$$

基于斜率 b_1 的标准偏差 $s(b_1)$, 可用 t 检验法判断 b_1 与 0 的显著差异。采用下式计算 t 的统计值:

$$t_{b_1} = b_1 / s(b_1) \quad (6)$$

通过与 95% 置信概率下、自由度为 $n-2$ 的双尾学生 t 分布临界值比较, 若 $|t_{b_1}| < t_{0.95, n-2}$, 则认为斜率 b_1 与 0 没有显著性差异, 即样品的特性值是稳定的。

项目组对该维卡软化温度能力验证样品每间隔 6 个月进行一次稳定性抽样测试, 持续进行了 5 年。表 5 为该维卡软化温度样品的长期稳定性考察检验结果。

表 5 维卡软化温度样品长期稳定性考察检验结果

次数	结果 1/°C	结果 2/°C
0	144.1	144.3
1	144.3	143.7
2	143.9	144.3
3	143.6	143.8
4	143.3	143.5
5	144.0	143.8
6	143.6	143.2
7	144.2	144.0
8	143.7	145.0
9	144.0	143.4

根据公式(1)~(5), 将维卡软化温度能力验证样品的长期稳定性检验结果拟合合成直线 $Y = 144.0 - 0.0025X$, 其

中斜率为-0.0025, 截距为 144.0, 斜率的标准偏差为 0.0063, $|t_{b_1}|=0.397$, 查表得知 $t_{0.95,8}=2.306$, $0.397 < 2.306$, 因此该维卡软化温度能力验证样品经过 5 年的稳定性考察, 其特性值没有发生明显变化, 性能是稳定。

3. 结语

通过对该维卡软化温度能力验证样品进行均匀性和短期稳定性检验及评价, 认为是满足能力验证要求的, 并用于相关能力验证计划中。通过 5 年的长期稳定性检验及评价, 其特性值没有发生明显变化, 可将其用于测量审核, 并转化为质控样品, 在塑料行业进行推广应用, 以满足各相关实验

室进行期间核查、人员比对等内部质量控制的需求, 进而提升该领域的检测能力。

参考文献:

- [1] 徐微, 李文忠, 杨旭. 能力验证样品的均匀性和稳定性评价[J]. 中国人造板, 2020, 27(4): 33-36.
- [2] 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南. CNAS-GL003:2018[S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2018.
- [3] 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估. JJF 1343-2022[S]. 北京: 国家市场监督管理总局, 2022.