

从能力验证结果分析标准物质的使用注意事项

毛燕*, 闫林

(吉林省食品检验所, 长春 130103)

摘要: 能力验证是指利用实验室间比对, 按照预先制定的准则评价参加者能力的活动。能力验证是实验室一种常用的、有效的质量控制手段。在化学分析实验室中为达到有效的质量保证, 标准物质被广泛地用于校准仪器(以及仪器设备的期间核查)、评价检测方法、为材料赋值和质量控制。本文通过分析本单位组织能力验证的原始记录, 以及其他单位组织能力验证的技术报告, 从能力验证结果分析标准物质的使用注意事项, 主要从对标准物质证书的理解、配制标准物质使用液和绘制标准物质标准曲线三个方面进行阐述。其中对标准物质证书的理解, 又从标准物质的储存条件、标准物质的用法、标准物质的有效期、标准物质的最小取样量四个方面分别进行了论述。

关键词: 标准物质; 标准物质的使用; 质量管理

Study on the attentions in use of reference materials according to analysis of proficiency testing results

MAO Yan*, YAN Lin

(Jilin Province Institute for Food Control, Changchun 130103, China)

ABSTRACT: Proficiency testing, taking advantage of inter-laboratory comparison, refers to an action for evaluating the capacity of participants that in accordance with the criteria established in advance. Moreover, proficiency testing is an efficient quality control method that laboratory commonly used. In order to achieve effective quality assurance in chemical analysis laboratory, reference materials are widely used in calibrating instruments (including intermediate checking), evaluating measurement methods, assigning materials and quality controlling. On the basis of analyzing the original records of our unit organized proficiency testing and the technical reports of other units organized proficiency testing programs, this paper studied on the attentions in use of reference material according to the analysis of proficiency testing results mainly from three aspects: understanding the reference material certificate, preparing the reference material usage liquid and drawing reference material calibration curve. This paper gave four expositions for understanding the reference material certificate from the storage condition, usage, validity period and the minimum amount of reference material.

KEY WORDS: reference material; the use of reference material; quality management

基金项目: 吉林省质量技术监督局科技计划项目(2012ZJK10, 2012ZJK05)

Fund: Supported by the Science and Technology Plan of Jilin Province Bureau of Quality and Technology Supervision (2012ZJK10, 2012ZJK05)

*通讯作者: 毛燕, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为能力验证的策划和组织, 食品检测方法研究。Email: maoyan201205@163.com

*Corresponding author: MAO Yan, Doctor, Assistant Researcher, Jilin Province Institute for Food Control, No. 2699, Yiju Road, High and New Technology Industrial Development District, Changchun 130103, China. E-mail: maoyan201205@163.com

1 引言

人们对食品、药品、环境、建筑和水利安全意识的不断增强推动了食品、药品、环境、生活设施安全检测需求的上升, 制造业的快速发展及产业升级推动了工业品检测需求的上升, 对外贸易持续增长推动了贸易保障检测需求的上升^[1]。为了满足现代分析检测的需要, 在众多领域中, 分析测量的结果也越来越多地作为重要的考虑因素和决策依据。上至国家领导人制定政策、政府机关实施监管措施, 下至普通老百姓的日常生产和生活, 都是与分析测量的结果紧密相连的。因此, 必须最大程度地保证分析测量结果的准确性和溯源性。

标准物质(reference material, RM)是指具有一种或多种足够均匀且稳定规定特性的材料, 已被确定其符合测量过程的预期用途。有证标准物质(certified reference material, CRM)是指采用计量学上有效程序测定的一种或多种规定特性的标准物质, 并附有证书提供规定特性值及其不确定度和计量溯源性的陈述。标准物质的用途可包括测量系统的校准、测量程序的评估、给其他材料赋值和质量控制^[2]。标准物质基于其高度均匀、长期稳定的特性, 被广泛应用于物理、化学、生物与工程测量领域, 为科研生产、技术创新和法律法规的贯彻提供了有效支持, 在保证不同国家、地区和不同时期测量结果的一致性和可比性、产品质

量管理、环境保护、消除贸易壁垒、保障人民生活等方面发挥了积极作用^[3]。

在化学分析实验室中, 标准物质被广泛地用于需要对物质的成分或特性进行测量的一切工作中, 如校准仪器(以及仪器设备的期间核查)、评价检测方法、为材料赋值和质量控制等, 其目的在于保证测量过程和测量结果的准确一致^[4]。正确使用具有良好计量学特性的标准物质, 对保证分析结果的准确性和溯源性有重要意义。本文从能力验证结果分析的角度出发, 分别从对标准证书的理解、配制标准物质使用液和绘制标准物质标准曲线三个方面分析探讨了标准物质的使用注意事项。

2 标准物质的使用注意事项

通过对 2012 年国家认监委实验室 A 类能力验证计划的技术报告进行分析, 如表 1 所示, 从各技术报告的技术分析和建议方面解析标准物质的使用注意事项。最后总结使用标准物质应注意对标准证书的理解、配制标准物质使用液和绘制标准物质标准曲线三个方面。

2.1 对标准物质证书的理解

2.1.1 标准物质的储存条件

标准物质的储存条件和方式非常重要, 对其稳定性和所附量值的准确性有很大的影响。因此, 在标准物质购买回来后, 首先应仔细阅读所附标准物质证书中给出的关

表 1 2012 年国家认监委实验室 A 类能力验证计划的技术报告分析

Table 1 The technical report analysis of class A proficiency testing plan of state certification and accreditation administration in 2012

项目编号	项目名称	标准物质使用注意事项
CNCA-12-A02	葡萄酒中苋菜红、亮蓝的检测	(1) 如果购买标准物质自行配制标准溶液, 要注意配制过程的准确性; (2) 要使用经检定的精度能满足要求的天平和玻璃器具; (3) 要考虑温度、溶剂本底等方面的影响。
CNCA-12-A03	白酒中总酸、总酯、甜蜜素的检测	标准溶液的配制过程中所使用的刻度吸管、容量瓶等量具应进行校准以保证结果的准确性。
CNCA-12-A04	蔬菜中涕灭威及其代谢产物残留量检测	应使用具有溯源性的标准物质。
CNCA-12-A05	辣椒制品中罗丹明 B 的测定	(1) 选择合适的罗丹明 B 标准曲线的浓度宽度; (2) 注意标准溶液的有效期。
CNCA-12-A06	食用油中邻苯二甲酸酯的测定	(1) 使用具有溯源性的有证标准物质, 并且确保其在有效期内; (2) 在配制标准溶液时务必使用校准过的天平和定容容器。
CNCA-12-A08	生活饮用水中重金属及无机阴离子的检测	(1) 标准溶液配制应防止污染, 尽量和样品溶液的基质相同; (2) 考虑标准物质回收率的校正对最终结果的影响; (3) 注意标准溶液配制的浓度范围。
CNCA-12-A12	纺织品 4-氨基偶氮苯的测定	(1) 将混合标准物质的浓度配制到与样品浓度相接近的程度; (2) 勿使用过期或失效的标准物质; (3) 按证书要求妥善保存标准物质。

于储存条件的要求,严格按照规定的要求进行储存,保存时应考虑温度,是否冷藏、冷冻、避光等条件^[5]。如在CNCA-14-B08“葡萄酒中铜和胭脂红含量的测定”能力验证项目中,有参加实验室使用德国Dr.公司生产的纯度为70.0%的胭脂红固体粉末标准物质,该标准物质所附的标准物质证书中给出的储存温度为 $20\pm 4^{\circ}\text{C}$,有结果不满意实验室在不满意结果分析中提到在标准物质购买以后,甚至开封使用后放入冰箱中冷藏储存,尤其是后者,固体粉末在吸潮后会严重影响胭脂红的纯度,进而影响葡萄酒中胭脂红含量的检测结果。

2.1.2 标准物质的用法

使用的标准物质(标准溶液)应是国家有证标准物质,或者是通过连续的比较链使测量结果与国家(国际)测量标准联系起来的标准物质。标准物质使用人员应详细了解标准物质的使用说明,严格按照检测规程进行操作^[6]。如农业部环境质量监督检验测试中心生产的农药 α -666溶液标准物质,在所附标准物质证书中明确标明,标准物质溶液应低温和避光条件下保存,使用前于室温下($20\pm 3^{\circ}\text{C}$)下平衡,摇匀。因此,标准物质使用人员在使用该标准物质之前应该先将其在室温下平衡后再使用。

2.1.3 标准物质的有效期

标准物质的有效期是标准物质研制单位将在规定的储存条件下,经稳定性试验证明特性值稳定的时间间隔作为标准物质的有效期。稳定性试验只能说明已经试验的这段时间是稳定的,超过有效期的稳定性情况不能确定,因此,务必在有效期内使用^[7]。这里应该注意标准物质的有效期是从定值日期开始算的。

虽然,理论上讲所有标准物质均应在有效期内使用,不推荐使用已经超出有效期限的标准物质。但在有些情况下,如已停产,或标准物质价格异常昂贵时,难免会考虑使用已超出有效期限的标准物质。此时,标准物质使用者应该通过期间核查、绘制质控图、参加实验室间比对验证量值等方式来判断标准物质的量值是否在规定的扩展不确定度范围内,再酌情使用^[3]。

2.1.4 标准物质的最小取样量

标准物质的最小取样量是在均匀性研究中规定的。使用标准物质时的实际取样量应不低于标准物质的最小取样量,当小于标准物质的最小取样量时,证书中声明的标准物质特性量值和不确定度等参数可能会由于标准物质的不均匀性而不再有效^[8]。如欧盟生产的鱼肉中总汞和甲基汞成分分析标准物质,在所附标准物质证书中表明样品的最小取样量为0.2g。

2.2 配制标准物质使用液

用户购买到的标准物质常常浓度较高或者为固体粉末^[9],不能直接使用,应先配制成标准物质使用液再行使用,因此,需要做好稀释配制过程的质量控制。首先,应考

虑温度的影响。如国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院生产的铁标准溶液,在所附标准物质证书中注明“本标准溶液是在($20\pm 1^{\circ}\text{C}$)时配制,使用时应考虑温度影响,必要时进行温度校准”。其次,应考虑量具精度,也就是根据所配制标准物质使用液的精度要求来选择合适精度的计量器具。最后,应考虑量具的检定/校准状态。标准物质称量、稀释过程中使用的计量器具(如天平、移液器、容量瓶等),应经适当的校准或检定确认符合准确度要求,特别是有机分析中使用的微量注射器和移液枪的误差较大,应注重进行日常校准。

2.3 绘制标准物质标准曲线

标准物质标准曲线的绘制应从仪器灵敏度、样品浓度、杂质干扰、稀释倍数、相关系数等方面进行考虑^[10]。标准曲线的横坐标(X)表示可以精确测量的变量(如标准溶液的浓度),称为普通变量,纵坐标(Y)表示仪器的响应值(也称测量值,如吸光度、电极电位、色谱峰面积等),称为随机变量。在选择标准曲线最低普通变量时,应考虑仪器的响应灵敏度,并且设置标准曲线样品的标准浓度范围要有一个比较大的跨度,能覆盖被测样品的浓度,即样品的浓度要在标准曲线浓度范围之内,包括上限和下限。而对于S型的标准曲线,尽量要使实验样品的浓度在中间坡度最陡段,即曲线几乎成直线的范围内。另外,标准曲线绘制时,一般使用欲测组分的标准物质,而实际样品的组成却千差万别,必将给测量带来一定的误差,因此在测量过程中应尽量选择与被测样品相同基体的标准物质,并考虑杂质干扰。再者,最好采用倍比稀释法配制标准曲线中的标准物质浓度,这样就能够保证标准物质的浓度不会出现较大的偏离。绘制的标准曲线相关系数因实验要求不同而有所变动,但一般来说,相关系数 R 至少为0.98,对于有些实验室,至少要0.99甚至0.999。

3 结 语

能力验证是实现实验室质量保证的一种有效外部质量控制手段,实验室可以通过参加精心策划组织的能力验证活动来识别实验室存在的问题,本文从能力验证结果分析的角度,浅谈了标准物质在使用过程中应注意对标准证书的理解、配制标准物质使用液和绘制标准物质标准曲线这三个方面。标准物质的管理是实验室质量管理体系中的重要组成部分,实验室应建立一套有效的标准物质管理机制,充分发挥标准物质在量值传递和质量控制中的作用,不断提高实验室的检测技术和管理水平。

参考文献

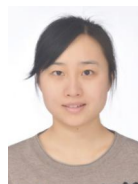
[1] 毛燕,闫林.实验室参加能力验证活动的意义分析[J].食品安全质量检测学报,2014,5(9):2958-2961.

Mao Y, Yan L. Benefits analysis of the laboratories participation in

- proficiency testing programs [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(9): 2958–2961.
- [2] CNAS-CL04 标准物质/标准样品生产者能力认可准则[S].
CNAS-CL04 Accreditation criteria for the competence of reference material producers [S].
- [3] 魏霞. 正确使用标准物质/标准样品[J]. *化学分析计量*, 2014, 23(3): 85–88.
Wei X. Proper use of reference material [J]. *Chem Anal Meter*, 2014, 23(3): 85–88.
- [4] 肖启洪, 王志新. 环境监测实验室标准物质的管理[J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(9): 135–138.
Xiao QH, Wang ZX. Environmental monitoring laboratory standard matter administration [J]. *Environ Sci Manage*, 2010, 35(9): 135–138.
- [5] 王琴, 鲜青龙, 生新礼, 等. 浅谈实验室标准物质的管理与应用[J]. *中国医药指南*, 2013, 11(18): 731–732.
Wang Q, Xian QL, Sheng XL, *et al.* Brief talk about the management and application of laboratory reference material [J]. *Guide Chin Med*, 2013, 11(18): 731–732.
- [6] 牛剑钊, 宁保明, 张启明. 国内化学药品标准物质的研究与应用[J]. *中国药学杂志*, 2011, 46(11): 877–880.
Niu JZ, Ning BM, Zhang QM. The research and application of chemicals reference material at home and abroad [J]. *Chin Pharm J*, 2011, 46(11): 877–880.
- [7] 马红岩. 化学分析实验室标准物质的使用和管理[J]. *现代测量与实验室管理*, 2005, 2: 51–53.
Ma HY. The usage and management of reference material in chemical analysis laboratory [J]. *Adv Meas Lab Manage*, 2005, 2: 51–53.
- [8] 卢晓华, 李红梅. 标准物质使用中的常见问题解答[J]. *中国计量*, 2013, 6: 32–34.
Lu XH, Li HM. The question and commonanswer during the usage of reference material [J]. *China Metrol*, 2013, 6: 32–34.
- [9] 胡晓燕. 我国标准物质/标准样品发展综述[J]. *山东冶金*, 2006, 28(4): 1–4.
Hu XY. Summary of the development of CRMs in China [J]. *Shandong Metal*, 2006, 28(4): 1–4.
- [10] 金建平. 药品监测实验室标准物质的管理、使用和期间核查[J]. *海峡药学*, 2013, 25(2): 270–272.
Jin JP. The management, usage and intermediate check of reference material in drug testing laboratory [J]. *Strait Pharma J*, 2013, 25(2): 270–272.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



毛 燕, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为能力验证的策划和组织, 食品检测方法研究。

E-mail: maoyan201205@163.com