

职业卫生实验室固体吸附剂管类质量控制样品研制指南

编制说明

一、目的意义

随着机构改革的推进和新版《中华人民共和国职业病防治法》的施行，我省于2019-2023年连续5年分别通过现场核查、人员考核、盲样考核、实验室比对等形式，对全省职业卫生技术服务机构实验室进行了现状调查，通过对结果数据进行统计分析，发现我省职业卫生技术服务机构实验室存在部分类别项目检测能力有待提升，部分实验室未严格按照《职业卫生技术服务机构检测工作规范》（下称“规范”）规定要求采取必要质量控制措施等问题。规范要求每批样品测定前及测定过程中均需要通过质量控制样品（QCM）的测定来判断是否符合质控要求，单个项目每批次样品测定需要QCM两个以上。规范明确QCM可通过外购或自制获得，省内暂无相关产品供应单位，国内主要供应商为国家疾控职业卫生所、国家卫健委职研中心、广东省职防院三家单位，单价在130元左右，按照实验室年平均使用量800份估算，外购QCM需要10万元左右，成本较高。机构实验室又普遍存在自制能力不足情况，导致部分实验室在检测过程中QCM未能按规范足量使用，制约了实验室检测能力的提升，亟需制定相关标准对省内相关实验室自制QCM进行规范和指引，补足其QCM自制能力，促进QCM的使用，进而提升我省相关机构实验室检测质量、能力；新标准的执行也可促进我省培育出一批具备规范制备QCM能力的实验室，为尽快推动我省自有高水平QCM供应商的产生夯实技术基础。

标准附录部分通过示例详细描述了此类QCM材料准备、加料封装、均匀性评估、定值、稳定性评估、具体数据处理、信息文件书写等过程，一般此类实验室均具备研制基础条件，可操作性较强。申请单位江苏省疾病预防控制中心（江苏省公共卫生研究院）是江苏省卫生地方标准挂靠单位，国内率先成立江苏省地方卫生标准委员会。中心“十三五”期间承担国家卫生标准、地方标准等各类标准超过50项，有丰富的标准研制、评估能力和经验。单位每年用于标准制定的经费在100万元左右。第一起草人承担了近4年我省职业卫生技术服务机构实验室比对工作样品制备工作。

经济效益：本标准的制订、实施可有力促进我省职业卫生技术服务机构实验室

逐步具备 QCM 自制能力，按照单个职业卫生技术服务机构实验室每周需使用 20 份，年使用量 800 份估算，可为省内实验室节约外购 QCM 费用 10 万元左右，全省现有该类实验室 100 余家，预计可为省内相关企事业单位节约外购 QCM 费用 1000 万元。

社会效益：QCM 制备标准的制订实施可对省内相关实验室自制 QCM 进行规范和指引，补足其 QCM 自制能力，促进 QCM 的使用，进而提升我省相关机构实验室检测质量、能力；保证我省工作场所职业卫生监测质量，有力保障我省 1500 万接触职业病危害因素劳动者健康。新标准的执行也可促进我省培育出一批具备规范制备 QCM 能力的实验室，为尽快推动我省自有高水平 QCM 供应商的产生夯实技术基础。

二、任务来源

《省市场监管局关于下达 2023 年度江苏省地方标准项目计划的通知》（苏市监标〔2023〕173 号），由江苏省疾病预防控制中心等单位申报的地方标准项目《职业卫生实验室质量控制样品研制规范》已通过江苏省市场监管局批准获得立项。

三、编制过程

1 前期基础

2023 年 8 月标准立项后，各起草单位根据各自标准样品制备经验陆续开展了预实验、标准文本编写、示例补充、编制说明编写、征求意见汇总等工作。

2 工作进程

2.1 起草初稿

2024 年 3 月~4 月对所得资料进行分析、整理和数据统计，编写标准文本和编制说明。

2.2 专家讨论

2024 年 5 月召集各参与单位，讨论标准的初稿，并进行修订。

2.3 社会征求意见

2024 年 6 月，向疾病预防控制机构、高等院校征求意见，对收集的意见进行整理，并按照规定要求进行修改。

2.4 社会意见研究处理过程和结果

2024 年 8 月，发出征询函 15 份，本标准共征集意见 38 条，38 采纳，0 意见未被采纳，专家针对标准文本的格式、内容、语言规范性提出详细的修改意见，具体见征求意见汇总表。

2.5 标委会预审会议意见及处理情况

2024 年 11 月在预审会议上，共收集意见 11 条，按照要求补充了部分实验，并按照提出的意见对文本及编制说明进行了修改。

2024 年 11 月至 2025 年 2 月，项目组按照修改意见对标准文本和编制说明进行了修改，并于 2025 年 4 月提交终审材料至标准委员会。

2025 年 12 月 19 日，召开了标准评审会议，评审组针对标准名称、质量控制样品研制步骤文本与示例的一致性以及指南编制的规范用语提出了具体的修改意见。会后项目组根据专家意见对文本及编制说明进行了修改和完善。

四、主要内容

本文件适用于职业卫生实验室研制 QCM，对研制 QCM 的总体技术要求、研究步骤、制备过程、贮存/使用等内容进行了规范，基本用户是需要研制特定的 QCM 的实验室人员。本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

五、技术指标确定的依据

起草组通过实地调研北京、广东等国内质控样研制单位、查阅 GB/T 15000 标准样品工作导则、CNAS-GL003-2018 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南、CNAS-GL005-2018 实验室内部研制质量控制样品的指南等相关国家标准、指南，各子标准逐一开展试验论证，专家论证等确立主要技术指标。

1 固体吸附剂管类质量控制样品的研制的总体原则

1.1 基体

固体吸附剂管类 QCM 的基体应与日常检测样品的基体相同，所有吸附剂管应来自经验收合格的同一生产商的同一批次产品且数量充足。吸附剂管验收的应满足检测方法对本底、解吸效率以及均匀性的要求。

1.2 环境

固体吸附剂管类 QCM 的制作要求环境空气中无挥发性有机物污染，禁止存放任何有机化学品，工作间配备通风柜，样品制作前充分通风。

1.3 特性和特性值

固体吸附剂管类QCM的特性与所需进行质量控制的测量特性一致，其特性值的范围可在考虑该目标化学物质的职业卫生限值、日常样品浓度、标准曲线范围等因素后确定。

1.4 均匀性和稳定性

1.4.1 均匀性：抽取样品间不均匀性标准偏差小于检测方法标准偏差的三分之一时，则该批次 QCM 均匀性符合要求；也可运用单因素方差分析统计分析抽取样品的检测结果有无显著性差异，判定该批次 QCM 均匀性是否符合要求。

根据CNAS-GL003-2018 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南 从一个批次 QCM中随机抽取不少于10个样品用于均匀性检验。使用目标化学物质规定/推荐测定方法程序测定，每个样品重复测定3次。样品的重复测定可按随机次序进行，以降低测量飘移对均匀性评估的影响。采用单因素方差分析法对测定结果进行统计处理，样品间均值无显著性差异或样品间标准偏差 S_s 小于检测方法标准偏差 σ 的三分之一时则表明样品是均匀的。

1.4.1.1 单因子方差分析

为检验样品的均匀性，抽取 i 个样品 ($i=1、2、\dots m$)，每个样在重复条件下测试 j 次 ($j=1、2、\dots n$)。

每个样品的测试平均值
$$\bar{x} = \sum_{j=1}^n x_{ij} / n_i$$

全部样品测试的总平均值
$$\bar{\bar{x}} = \sum_{i=1}^m \bar{x}_i / m$$

样品间平方和
$$SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$$
 均方
$$MS_1 = \frac{SS_1}{f_1}$$

样品内平方和
$$SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$
 均方
$$MS_2 = \frac{SS_2}{f_2}$$

自由度 $f_1 = m - 1$

$$f_2 = N - m$$

$$\text{统计量 } F = \frac{MS_1}{MS_2}$$

若 $F < F_\alpha(f_1, f_2)$ 及给定显著性水平 α (通常 $\alpha = 0.05$) 的临界值 $F_\alpha(f_1, f_2)$, 则表明样品内和样品间无显著性差异, 样品是均匀的。

1.4.1.2 $S_s \leq 0.3\sigma$ 准则

从自制的 QCM 中, 随机抽取 i 个样品 ($i=1, 2, \dots, m$), 每个样在重复条件下测试 j 次 ($j=1, 2, \dots, n$)。按 4.2 款计算均方 MS_1 、 MS_2 。

若每个样品的重复测试次数均为 n 次。按下式计算样品之间的不均匀性标准偏差 S_s :

$$S_s = \sqrt{(MS_1 - MS_2)/n}$$

式中: MS_1 — 样品间均方;

MS_2 — 样品内均方;

n — 测量次数。

若 $S_s \leq 0.3\sigma$, 则该批 QCM 是均匀的。式中 σ 是检测方法的标准偏差的目标值。

1.4.2 稳定性: 各存放条件下, 各考察时间点抽取样品的检测结果与均匀性检验的总体均值运用 t 检验法进行统计分析, 无显著性差异时间点前该批次 QCM 的稳定性符合要求。

t 检验

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S}$$

式中:

\bar{x} — n 次测量的平均值;

μ — 参考值(指示值);

n — 测量次数;

S — n 次测量结果的标准偏差。

注: 为了保证平均值和标准偏差的准确度, $n \geq 6$ 。

若 $t < \text{显著性水平}\alpha$ (通常 $\alpha=0.05$) 自由度为 $n-1$ 的临界值 $t_{\alpha(n-1)}$, 则平均值与标准值/参考值之间无显著性差异。

2 固体吸附剂管类质量控制样品的研制步骤

使用一种实用且简便的方法来确保QCM的均匀性和稳定性, 以达到开发成本和预期用途之间的平衡, 可为实验室提供较有证标准物质 (CRM) 更为经济的识别测量波动的方法。研制过程除需具备一定技术水平和能力的组织外, 研制人员还应有丰富的样品知识并熟悉相关过程。固体吸附剂管类QCM研制的关键步骤为: 材料准备→加料封装→均匀性评估→赋值→稳定性评估→研制文件整理。材料及其处理、分装和包装均可由具有一定经验和特定设备的第三方完成。

3 固体吸附剂管类质量控制样品的制备

3.1 材料准备

3.1.1 QCM 的样品基体应与日常样品基体类型一致如活性炭管、硅胶管等, 同批次固体吸附剂管总量充足, 同时满足实验室一定周期 (如每年) 的 QCM 需求量及研制过程用量。

3.1.2 同批次固体吸附剂管的空白、解吸效率应按照目标化学物质规定/推荐测定方法程序进行验收。验收结果应满足空白未检出目标化合物, 解吸效率满足分析方法的要求, 解吸效率的精密度满足 QCM 均匀性评估的要求。

3.1.3 选择合适的加样方式, 如适配量程的微量注射器加入液体标准品或由恒定流量的载气加入标准液 (气), 全过程要确保样品均匀性和稳定性满足预期用途。

3.2 加料封装

固体吸附剂管类QCM采用加标法制备, 取一定量 (以吸附剂的穿透容量为上限) 的目标化学物质标准贮备液 (气) 加入固体吸附剂管中, 封闭吸附剂管。由于目标化合物在吸附剂管中达到吸附平衡需要一定时间, 应将加料封装完成的吸附剂管在存放条件下, 至少放置24小时后再进行均匀性评估。

3.3 均匀性评估

每批次QCM随机抽取不少于10个样品用于均匀性检验。使用目标化学物质规定/推荐测定方法程序测定，每个样品重复测定3次。样品的重复测定可按随机次序进行，以降低测量飘移对均匀性评估的影响。采用单因素方差分析法对测定结果进行统计处理，样品间均值无显著性差异或样品间标准偏差小于检测方法标准偏差的三分之一时则表明样品是均匀的。

3.4 定值

将指南6.3中均匀性评估研究获得的样本总平均值作为指示值，3倍总平均值的标准偏差建立指示值的控制限。

3.5 稳定性评估

实验室可根据固体吸附剂管CRM稳定性的经验值或通过查阅已发表的相关材料稳定性的文献资料来评定QCM的稳定性。但QCM给出不满意结果时，分析人员应与CRM比较，或进行灵敏度检查确认质控结果的偏离或变化趋势。必须进行稳定性评定时，可参考以下步骤。

利用实时稳定性研究，在QCM预期的储存或运输条件下，研究一定周期内各观察点该材料的稳定信息。按照每个考察时间点随机抽取足够数量有代表性的样品，使用目标化学物质规定/推荐测定方法程序测定，每个样品重复测定3次。各时间点检测结果平均值与均匀性检验的总体均值运用 t 检验法进行统计分析，无显著性差异时间点前该批次QCM的稳定性符合要求。各时间点样本测定前，应使用CRM等对实验室测量程序进行校准，以降低实验室系统误差对稳定性评估的影响。

3.6 有效期评定

QCM有效期的确定应该基于QCM基体类型和特性值的稳定性评估数据或其他经验值，有效期不是绝对的，当某个QCM出现不满意结果时，分析人员应该按照实验室的规定采取措施。

3.7 样品信息文件

QCM的单个样品除应有清晰、合适的标签外，还应附有使用说明文件。文件信息应包括制备日期、贮存条件、有效期、预期的用途、指示值、使用的安全注意事项等内容。

4 样品的贮存/运输/使用

4.1 贮存

QCM制备完成后，应严格按照样品信息文件中的贮存条件来贮存，确保包装容器密封、远离热源、避光和防潮也是通则。此外，还应定期监测贮存条件并记录，以确保贮存条件合适。

4.2 运输

本文件所述QCM通常无需广泛分发，如需要运输还有必要进行运输稳定性评估，可参考ISO指南35。

4.3 使用

固体吸附剂管类QCM的使用应严格按照有效期、预期用途、使用安全注意事项等内容进行。固体吸附剂管类QCM均为一次性使用全部单元，无须考虑最小取样量、单元内均匀性、启封后的保存等问题。

5 下面以苯的QCM为例，说明固体吸附剂管类QCM的研制规范主要技术要求。

5.1 材料准备

准备 200 支通过验收的同批次活性炭管（填充量 200 mg），配制苯（色谱纯）的二硫化碳（色谱纯）标准溶液（低浓度 30 mg/mL、高浓度 100 mg/ml 左右）置于顶空进样瓶中后密封，2 μ L 微量注射器。

5.2 材料验收

依据GBZ/T210.4-2008，工作场所空气中化学物质测定方法中规定的方法进行解吸效率验收。从该批次活性炭管中随机抽取8支，6支进行空白验收，6支向每支活性炭管中加标200 μ g,最后6支向每只活性碳管中加标60 μ g，用于苯的解吸效率验收。按照GBZ/T 300.66-2017，第66部分苯的溶剂解吸-气相色谱法规定活性炭管

中苯的解吸效率大于90%，检测方法相对标准偏差（RSD）为4.2%~6.0%，判断验收结果。验收结果详见表1。6支活性炭管中均未检出苯，12支苯的QCM解吸效率均大于95%且解吸效率的RSD为0.45%~0.5%，解吸效率的RSD满足检测方法的要求，可用于QCM的制作。

表 1 活性炭管解吸效率的验收

	加标200 μg		加标60 μg	
	测得值（μg）	解吸效率（%）	测得值（μg）	解吸效率（%）
1	194.1	97.0	58.0	96.7
2	195.1	97.6	58.5	97.5
3	195.8	97.9	57.7	96.2
4	195.7	97.8	58.1	96.8
5	195.4	97.7	58.2	97.0
6	196.8	98.4	57.8	96.3
平均值	195.5	97.7	58.0	96.8
RSD（%）	0.5		0.5	

5.3 加样体积

依据GBZ/T 300.66-2017规定苯在100 mg活性炭中的穿透容量为7 mg，而日常苯的QCM加标量均在0.9 mg以下不会超过穿透容量。另外，依据GBZ/T 300.38-2017中提供二硫化碳的穿透容量为2.6 mg每100 mg活性炭，20 °C时二硫化碳的密度为1.26 g/mL，所以要保证加入200 mg型活性炭管中二硫化碳的量不超过穿透容量，加标体积不可以超过4 μL，本示例加标体积选择2 μL。

5.4 制备

5.4.1 通风 加料前实验室开窗彻底通风,以消除环境有机物对材料的污染。

5.4.2 加料封装 活性炭管一端经切割开口，用微量注射器吸取2 μL上述标准溶液，针头插入活性炭中间位置附近时缓慢注入全部溶液，拔出微量注射器针头，高温火焰封闭活性炭管管口。

5.4.3 封装完成的QCM逐一贴上包括“活性炭管中苯、批号、编号”等信息的标签，室温放置24小时以上，待吸附平衡后进行均匀性评估。

制作的同一批次的QCM，放置2小时、24小时、48小时分别进行测定，结果数据如表 2所示。放置平衡24小时后进行检测RSD由3%下降到0.5%，延长平衡时间精密

度没有再上升，说明放置24小时加标目标物在固定相中达到了分配平衡，不再会影响均匀性检测。

表2 平衡时间对均匀性检测的影响

	2小时测得值 (μg)	24小时测得值 (μg)	48小时测得值 (μg)
1	58.7	57.2	57.9
2	54.2	57.2	57.5
3	61.0	57.6	58.2
4	60.0	57.1	58.7
5	58.2	57.3	57.6
6	58.7	57.6	57.5
7	58.8	57.5	58.4
8	58.9	57.1	58.4
9	58.8	57.8	57.6
10	59.5	57.1	57.9
平均值	58.7	57.4	57.8
S	1.8	0.2	0.3
RSD (%)	3.0	0.5	0.6

5.5 均匀性评估：从该批次活性炭管中苯的 QCM 中随机抽取 10 支用于均匀性检验。按照 GBZ/T 300.66-2017 工作场所空气有毒物质测定，第 66 部分：苯、甲苯、二甲苯和乙苯，5 苯的溶剂解吸-气相色谱法进行测定，每个样品重复测定 3 次，测定结果见表 3。样品的重复测定应按随机次序进行（可参考如下示例），以降低测量漂移对均匀性评估的影响。采用单因素方差分析法对测定结果进行统计处理，样品间均值无显著性差异则表明样品是均匀的。

例：10 个样品，重复测量 3 次，适合的测量方案如下：

第一次测量顺序：1、3、5、7、9、2、4、6、8、10。

第二次测量顺序：10、9、8、7、6、5、4、3、2、1。

第三次测量顺序：2、4、6、8、10、1、3、5、7、9。

表 3 活性炭管中高浓度苯 QCM 均匀性测定结果 (μg)

样号	测定次数	1	2	3
	1	189.9	190.4	191.5
	2	189.0	188.1	189.8
	3	188.6	189.4	188.5
	4	188.7	189.8	189.7
	5	189.1	191.6	191.9
	6	188.2	188.7	190.5
	7	189.2	189.1	191.6
	8	189.7	190.9	192.0
	9	188.7	189.8	189.7

样号	测定次数	1	2	3
10		189.0	189.6	190.2
总平均值		189.8		
标准偏差		1.1		

表 4 高浓度苯 QCM 单因素方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	<i>F</i>
单元间	9	12.6	1.40	1.83
重复测定	20	15.3	0.76	

由表3、表4计算的高浓度苯QCM *F*值为1.83，该值 $<F_{0.05(9,20)}=2.39$ 临界值，表明在0.05显著性水平时，该批次活性炭管中苯的QCM是均匀的。

检测方法相对标准偏差为4.2%~6.0%， $189.8\mu\text{g}\times 4.2\%\div 3=2.6\mu\text{g}$ ，大于样品间标准偏差 $S_s=1.1\mu\text{g}$ ，亦表明该批次活性炭管中高浓度苯的QCM是均匀的。

表 5 活性炭管中低浓度苯 QCM 均匀性测定结果(μg)

样号	测定次数	1	2	3
1		57.2	56.9	57.8
2		57.2	58.0	57.2
3		57.6	58.0	57.6
4		57.1	58.0	57.5
5		57.3	57.7	58.0
6		57.6	58.2	58.2
7		57.5	57.3	57.5
8		57.1	57.7	57.2
9		57.8	57.2	57.4
10		57.1	57.9	57.5
总平均值		57.5		
标准偏差		0.4		

表 6 低浓度苯 QCM 单因素方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	<i>F</i>
单元间	9	1.2	0.13	1.00
重复测定	20	2.6	0.13	

由表5、表6计算的低浓度苯QCM *F*值为1.00，该值 $<F_{0.05(9,20)}=2.39$ 临界值，表明在0.05显著性水平时，该批次活性炭管中低浓度苯的QCM是均匀的。

检测方法相对标准偏差为4.2%~6.0%， $189.8\mu\text{g}\times 4.2\%\div 3=2.6\mu\text{g}$ ，大于样品间标准偏差 $S_s=0.4\mu\text{g}$ ，亦表明该批次活性炭管中低浓度苯的QCM是均匀的。

5.6 定值：将均匀性评估研究中获得的 10 支苯 QCM 的总平均值作为指示值，3 倍标准偏差建立指示值的控制限，本批次活性炭管中苯 QCM 的指示值及控制限分别为：

(189.8±3.3) μg、(57.5±1.2) μg。

5.7 稳定性评估：室温条件下按照 0、1 个月、3 个月、6 个月、12 个月存放时间，各时间点取出 6 个样本进行测定，每个样品重复测定 3 次后取平均值，测定结果见表 A.6。各时间点检测结果与均匀性检验的总体均值运用 t 检验法进行统计分析，无显著性差异时间点前该批次活性炭管中苯 QCM 的稳定性符合要求。

表 7 活性炭管中苯稳定性测定结果(μg)

样号 \ 存放时间(月)	0	1	3	6	12
1	189.8	190.9	188.3	190.1	189.0
2		188.2	189.0	190.5	188.4
3		189.7	190.7	189.9	191.1
4		190.5	191.1	188.4	189.6
5		190.8	189.1	190.3	190.4
6		189.7	189.2	189.0	188.0
平均值		190.0	189.6	189.7	189.4
标准偏差		0.9	1.0	0.8	1.1
t		0.44	0.58	0.33	0.87

按下式计算 t 值：

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S}$$

式中：

\bar{x} — n 次测量的平均值；

μ —参考值(指示值)；

n —测量次数；

S — n 次测量结果的标准偏差。

注：为了保证平均值和标准偏差的准确度， $n \geq 6$ 。

表7结果显示，室温条件下存放1个月、3个月、6个月、12个月后，各时间点测定6个样本计算所得 t 值均小于临界值 $t_{(0.05,5)}=2.57$ ，各时间点平均值与参考值之间无显著性差异，表明室温条件下该批次活性炭管中苯QCM至少可稳定存放12个月。

样品信息文件：为该批次活性炭管中苯的 QCM 逐一贴上带有批号、“活性炭管中苯”等信息的标签，再将制备日期、贮存条件、有效期、预期的用途、指示值、使用的安全注意事项等信息以文件形式汇总，作为该批次 QCM 的信息文件。

5.8 方法验证

5.8.1 实验室内部方法验证 实验室按照标准研制方案研制了正己烷、三氯乙烯 QCM 样品 100 支，从该批次活性炭管中正己烷、三氯乙烯的 QCM 中随机抽取 10 支用于均匀性检验。按照 GBZ/T 300.60-2017 工作场所空气有毒物质测定，第 60 部分：戊烷、己烷、庚烷、辛烷和壬烷 4 戊烷、己烷、庚烷、辛烷和壬烷的溶剂解吸-气相色谱法； GBZ/T 300.78-2017 工作场所空气有毒物质测定，第 78 部分：氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯 6 三氯乙烯和四氯乙烯的溶剂解吸-气相色谱法进行测定。每个样品重复测定 3 次，测定结果见表 8。样品的重复测定应按随机次序进行（可参考如下示例），以降低测量飘移对均匀性评估的影响。采用单因素方差分析法对测定结果进行统计处理，样品间均值无显著性差异则表明样品是均匀的，单因素方差分析结果见表 9。

10个样品，重复测量3次，适合的测量方案如下：

第一次测量顺序：1、3、5、7、9、2、4、6、8、10

第二次测量顺序：10、9、8、7、6、5、4、3、2、1

第三次测量顺序：2、4、6、8、10、1、3、5、7、9

表8 活性炭管中正己烷、三氯乙烯均匀性测定结果(μg)

测定次数 样号	正己烷			三氯乙烯		
	1	2	3	1	2	3
1	200.6	200.0	199.4	202.7	202.2	200.4
2	200.3	200.6	199.5	200.3	201.5	201.7
3	201.4	200.4	201.0	201.6	201.7	202.6
4	200.8	200.5	200.4	202.0	201.8	202.3
5	200.6	198.4	199.5	199.0	202.0	200.0
6	200.8	199.9	198.9	200.9	200.0	201.2
7	199.5	199.6	198.8	199.2	199.6	201.5
8	199.4	200.0	199.7	202.5	200.2	201.3
9	200.5	199.6	198.9	200.2	202.8	203.0
10	198.8	201.3	200.4	202.5	201.6	200.1
总平均值	200.0			201.3		
标准偏差	0.78			1.13		

表9 单因素方差分析结果

		正己烷			三氯乙烯		
方差来源	自由度	平方和	均方	<i>F</i>	平方和	均方	<i>F</i>
单元间	9	6.6	0.7	1.30	13.5	1.5	1.27

重复测定	20	11.2	0.6		23.7	1.19	
------	----	------	-----	--	------	------	--

F 临界值 $F_{0.05(9,20)}=2.39$ 。计算的 F 值 $<F_{0.05(9,20)}$ 临界值，表明在0.05显著性水平时，该批次活性炭管中正己烷、三氯乙烯QCM是均匀的。

正己烷检测方法相对标准偏差为2%， $\sigma=200\mu\text{g}\times 2.0\%\div 3=1.33\mu\text{g}$ ，大于样品间标准偏差 $S_s=0.18$ ， $S_s\leq 0.3\sigma$ 亦表明该批次活性炭管中正己烷QCM是均匀的。

三氯乙烯检测方法相对标准偏差为2%， $\sigma=201.3\mu\text{g}\times 2.1\%\div 3=1.41\mu\text{g}$ ，大于样品间标准偏差 $S_s=0.32$ ， $S_s\leq 0.3\sigma$ 亦表明该批次活性炭管中三氯乙烯QCM是均匀的。

5.8.2 实验室间方法验证

我们邀请昆山市疾控、南京市疾控、苏州高新区疾控分别对固体吸附剂类QCM研制方法进行了验证。使用案例为正己烷、三氯乙烯的QCM，验证结果均为满意， $F<F_{\alpha(f_1, f_2)}$ 。验证结果见表10~12，原始数据详见附页。

表10 南京市疾控单因素方差分析结果

南京市疾控		正己烷			三氯乙烯		
方差来源	自由度	平方和	均方	F	平方和	均方	F
单元间	9	48.0	5.3	2.01	40.3	4.5	1.90
重复测定	20	53.1	2.7		47.0	2.3	

表11 昆山市疾控单因素方差分析结果

无锡市疾控		正己烷			三氯乙烯		
方差来源	自由度	平方和	均方	F	平方和	均方	F
单元间	9	174	19.4	0.934	161	17.8	1.054
重复测定	20	414	20.7		339	16.9	

表12 苏州高新区疾控单因素方差分析结果

苏州高新区疾控		正己烷			三氯乙烯		
方差来源	自由度	平方和	均方	F	平方和	均方	F
单元间	9	37.0	4.1	2.08	36.6	4.1	1.83
重复测定	20	39.6	2.0		44.4	2.2	

5.8.3 定值 将均匀性评估研究中获得的10支正己烷、三氯乙烯QCM的总平均值作为指示值，3倍标准偏差建立指示值的控制限，本批次活性炭管中正己烷、三氯乙烯QCM的指示值及控制限为：正己烷 $193.9\pm 3.0(\mu\text{g})$ ，三氯乙烯： $192.5\pm 3.6(\mu\text{g})$ 。

5.8.4 稳定性检验 稳定性检验方法 GB/T 15000.3-2023/ISO Guide 35:2017 中提到稳定性试验研究的一般要求为 RM 生产者如对标准品在计划储存和/或运输条件下稳定性的先验信息掌握很少或没有，或者对重复取样或重复使用的影响不清楚时，则宜进行稳定性实验评估。如果 RM 生产者在相同的计划储存条件下，从长期保存的非常相似材料中获得了稳定性的先验信息，则无需进行实验研究。

当待测目标物有多种检测方法时，稳定性检验的测试方法应是精密和灵敏的，并且具有很好的复现性。稳定性检验的样品应从同批次 QCM 中随机抽取，抽取的样品数具有足够的代表性。稳定性检验的统计方法 t 检验法通常用于比较一个平均值与标准值/参考值之间是否存在显著性的差异。

本次验证的正己烷、三氯乙烯的QCM是实验室常用的QCM，具有丰富的经验值及可参考的RM稳定性数据，有效期参照RM给定日期确定，QCM有效期不是绝对的，当某个QCM出现不满意结果时，分析人员应该按照实验室的规定采取措施，利用RM或其他批次QCM来查找偏离原因来自仪器漂移、还是QCM本身的偏移。

通过实验发现活性碳管中 QCM 采用的溶剂解吸-气相色谱法进行检测，具有以下三点检测要点：1 是要使用有证标准物质，或者同批次自配标准溶液定值；2 是要使用微量加样器进行标准曲线和溶剂的加样；3 要给予样品足够的解吸时间让样品在溶剂中充分平衡。只有做到以上三点才能保证检测的准确度与精密度。

六、重大分歧意见的处理过程和依据

无。

七、与相关法律法规和国家标准的关系

本标准按照《中华人民共和国职业病防治法》、《职业卫生技术服务机构检测工作规范》、《职业卫生技术服务机构管理办法》等法律、法规、规范相关要求，对职业卫生实验室研制 QCM 的总体技术要求、研究步骤、制备过程、贮存/使用等内容进行了规定，是 GB/T 15000 标准样品工作导则、CNAS-GL003-2018 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南、CNAS-GL005-2018 实验室内部研制质量控制样品的指南等标准在职业卫生实验室领域的具体应用。

八、推广实施建议

鉴于外购 QCM 较高成本及相关机构实验室自制 QCM 能力的不足制约了实验室检测能力的提升，亟需补足其 QCM 自制能力，促进 QCM 的使用，进而提升我省

相关机构实验室检测质量、能力。建议在本标准发布后，正式实施前，行政主管部门对我省各高校公共卫生学院、各级疾控中心、职防院所及其他职业卫生技术服务机构、卫生监督机构等相关人员进行宣贯，确保后期标准实施后的得到及时、有效应用。

依托江苏省预防医学会、江苏省职业健康协会等部门对相关实验室的 QCM 制备规范性、产品质量、合规使用进行定期评比，助力快速培育一批我省自有高水平 QCM 供应商。

九、起草单位和起草人员信息及分工

标准主要起草单位有：江苏省疾病预防控制中心、东南大学、无锡市疾病预防控制中心。主要起草人为：周长美、朱宝立、尹立红、沈欢喜、王媛、胡斌、查河霞、顾妍丽、夏环。江苏省疾病预防控制中心、东南大学负责预实验开展、标准文本编写等工作，无锡市疾病预防控制中心负责完善数据，示例实验开展、修改标准文本及撰写编制说明等工作。

表 13 起草人员信息和分工

序号	姓名	单位名称	职务/职称	项目分工
1	周长美	江苏省疾病预防控制中心	部门副职/主任技师	全文：项目课题总体设计、方案制定、标准文本撰写，组织协调标准审核会议，以及标准修订工作。
2	朱宝立	江苏省疾病预防控制中心	党委书记/主任医师	全文：项目统筹协调
3	尹立红	东南大学	公卫学院院长/教授	全文：项目统筹协调
4	沈欢喜	江苏省疾病预防控制中心	副主任医师	附录A:项目审核、技术指导
5	王媛	江苏省疾病预防控制中心	副主任技师	全文：实验及验证的组织实施，标准文本修改，编制说明撰写，意见收集及整理
6	胡斌	江苏省疾病预防控制中心	主管技师	附录A:标准品制作及样品检测，数据分析
7	查河霞	江苏省疾病预防控制中心	主任技师	标准文本审阅及讨论
8	顾妍丽	无锡市疾病预防控制中心	主管技师	标准文本审阅及讨论
9	夏环	江苏省疾病预防控制中心	副主任技师	标准文本审阅及讨论