

能力验证样品的均匀性和稳定性检测方法

摘要: Labthink 兰光作为协作单位参与了国家认监委组织的塑料包装材料阻隔性能测试能力验证项目, 并出色地完成了检测试样均匀性、稳定性的重要工作。本文具体介绍了在本次能力验证项目中样品的选择以及进行样品均匀性、稳定性检测的方法和意义。

关键词: 氧气透过量, 水蒸气透过量, 能力验证, 均匀性, 稳定性

国家认证认可监督管理委员会 (CNCA) 2007 年在全国范围内组织开展了“塑料包装材料阻隔性能测试——氧气透过量和水蒸气透过量的测试”实验室能力验证。其中比对样品的均匀性、稳定性检测完全是由 Labthink 兰光完成的。

比对样品的一致性, 对于使用它进行的实验室间比对、进而开展的该检测项目实验室能力验证都是至关重要的。在实施能力验证计划时, 组织方必须确保能力验证中所出现的不满意结果不归咎于样品之间和样品本身的变异性, 因此对于能力验证样品的检测特性量, 必须进行均匀性检验和 (或) 稳定性检验。本文将详细介绍在塑料包装材料阻隔性能测试能力验证项目中所采用的样品及其均匀性、稳定性的检测情况。

1. 样品准备情况

本次能力验证采用“分割水平”的样品设计, 样品为聚酯薄膜, 分为 A、B 两组, 具有相近的厚度值, 基本材质相同, 但两组样品间存在轻微的差别, 结果稍有差异。这种样品设计可以同时考察参加实验室的实验室间差异和实验室内差异。

2. 均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

对于制备批量样品的检测能力验证计划, 均匀性检验都是必须的。按照 CNAS-GL03《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》的规定, 样品的均匀性检验步骤如下。

1. 对于 A、B 两组样品分别随机抽取均匀性检验的样品。
2. 对抽取的每个样品, 在重复条件下至少测试 2 次。
3. 均匀性检测使用 VAC-V1 压差法气体渗透仪及 TSY-T3 透湿性测试仪, 其测试原理与本次能力验证的推荐

使用方法一致。

4. 对检验中出现的异常值, 在未查明原因之前, 不应随意剔除。
5. 采用单因子方差分析法对检验中的结果进行统计处理并进行均匀性分析。

单因子方差分析法是评定材料均匀性的最常用方法之一。基本方法是抽取 i 个样品 ($i=1、2、\dots、m$), 每个样品在重复条件下测试 j 次 ($j=1、2、\dots、n$)。按照下面的公式计算统计量 F :

$$\bar{x}_i = \sum_{j=1}^n x_{ij} / n_i \quad \bar{\bar{x}} = \sum_{i=1}^m \bar{x}_i / m$$

$$\text{平方和} \quad SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 \quad SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

$$\text{均方} \quad MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = \frac{SS_1}{m-1} \quad MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = \frac{SS_2}{\sum_{i=1}^m n_i - m}$$

$$\text{统计量} \quad F = \frac{MS_1}{MS_2}$$

若 $F < F_{\alpha(f_1, f_2)}$ (通常取显著性水平 $\alpha = 0.05$), 则表明样品内和样品间无显著性差异, 样品是均匀的。

2.2 稳定性检验

在能力验证中, 样品需通过运输传递到各参加实验室, 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性量可能会产生影响。对于本次能力验证, 环境因素会显著影响材料的氧气透过量和水蒸气透过量, 因此所用样品必须进行稳定性检测。测试方法也执行 CNAS-GL03 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》。

1. 分别在 A、B 两组样品中随机抽取稳定性检验的样品, 样品数应具有足够的代表性。
2. 分别采用 38℃/50%RH、48℃/90%RH 两种环境作为样品处理条件, 很好地模拟我国大部分地区夏天的温度、湿度环境。
3. 稳定性检验使用设备也是 VAC-V1 压差法气体渗透仪以及 TSY-T3 透湿性测试仪。
4. 采用 t 检测法对检验中的结果进行统计处理并进行稳定性分析。

t 检验法包括两种计算方法, 第一种是一系列测量的平均值与标准值/参考值的比较, 第二种是两个平均值之间的一致性。

对于第一种方法
$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S}$$

对于第二种方法

$$t = \frac{|\bar{x}_2 - \bar{x}_1|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \times \frac{n_1 + n_2}{n_1 \times n_2}}}$$

其中, \bar{x} 是n次测量的平均值, n是测量次数, S是n次测量结果的标准偏差。第一种方法中 μ 是标准值或参考值, 在第二种方法中通过下标分别表示该参数是属于第一次检验还是第二次检验。为了保证平均值和标准偏差的准确度, 测量次数应不小于6次。

利用计算得到的 t 值评价样品的稳定性, 对于第一种方法, t 临界值为 $t_{\alpha(n-1)}$ (通常取显著性水平 $\alpha = 0.05$), 对于第二种方法, t 临界值为 $t_{\alpha(n_1+n_2-2)}$ (通常取显著性水平 $\alpha = 0.05$)。若 $t < t$ 临界值, 则表明两个平均值之间无显著性差异, 样品是稳定的。

2.3 采用样品的实测数据

通过单因子方差分析法和 t 检验法, Labthink 兰光用 108 个均匀性试验数据与 44 个稳定性试验数据使比对样品得到专家的一致认可, 证明了所选材料完全符合要求, 可用于本次能力验证项目。由于数据众多, 这里只列举了 B 组试样均匀性检测的透湿性数据。

表 1. B 组试样均匀性检测的水蒸气透过量数据 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)

测试次数 (j) 样品号 (i)	1	2	3	平均值
1	15.107	16.751	15.655	15.838
2	15.848	15.429	15.397	15.558
3	14.398	15.203	15.622	15.074
4	16.042	15.300	15.558	15.633
5	15.848	16.138	15.461	15.816
6	15.945	15.461	16.751	16.052
7	14.462	15.365	15.945	15.257
8	15.526	16.138	15.558	15.741
9	15.526	15.912	15.945	15.794
总平均值	15.640			

表 2. 单因子方差分析数据

方差来源	自由度		平方和		均方		F
	f_1		SS_1		MS_1		
样品间	f_1	8	SS_1	2.243	MS_1	0.280	0.984
样品内	f_2	18	SS_2	5.129	MS_2	0.285	

F 临界值 $F_{0.05(8,18)}=2.51$, 计算得到的 F 值为 0.984, 该值远小于 F 临界值, 这表明在 0.05 显著性水平时, B 组样品的水蒸气透过量是非常均匀的。

2. 样品测试的意义

Labthink 兰光通过大量测试数据证明了在“塑料包装材料阻隔性能测试——氧气透过量和水蒸气透过量的测试”能力验证中所采用的样品在均匀性、稳定性两方面都是完全满足 CNAS-GL03《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》的要求。因此, 本次能力验证能够有效避免由于样品之间和样品本身的变异性所带来的数据影响, 切实反应当前国内阻隔性检测的整体水平。