

中图分类号: S532 文献标识码: A 文章编号: 1672-3635(2022)06-0544-07

DOI: 10.19918/j.cnki.1672-3635.2022.06.008

贮藏加工

气相色谱法测定马铃薯中毒死蜱残留量的不确定度评定

李少萍, 杜志龙*, 张小燕, 卢天齐, 杨延辰, 陈小娟

(中国农业机械化科学研究院集团有限公司, 北京 100083)

摘要: 毒死蜱是常被用作果蔬杀虫的农药, 经常食用农药残留量超标的食品, 会对人体的神经系统造成危害, 因此食品中农药残留量的检测十分重要。由于检测过程中存在误差, 为提高食品中农药残留量检测的准确度, 有效保障食品安全, 根据JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》原理方法和NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》, 对马铃薯中毒死蜱的残留量进行了不确定度分析与评定。通过不确定度分析, 建立了气相色谱法测定毒死蜱残留量的评定方法, 找出了影响毒死蜱的残留量测定过程中不确定度的主要来源为标准曲线拟合引入的不确定度, 其次为标准溶液配制过程引入的不确定度。最终得到马铃薯中毒死蜱的含量为: $X=(0.012\ 09 \pm 0.002\ 35)\text{ mg/kg}$, $k=2$ 。

关键词: 气相色谱法; 马铃薯; 毒死蜱; 不确定度

Evaluation of the Uncertainty in Determining Chlorpyrifos Residue in Potato by Gas Chromatography

LI Shaoping, DU Zhilong*, ZHANG Xiaoyan, LU Tianqi, YANG Yanchen, CHEN Xiaojuan

(Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences Group Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: Chlorpyrifos is often used as a pesticide to kill insects in fruits and vegetables. Having food with excessive pesticide residues will cause harm to the nervous system of the human body. Therefore, the detection of pesticide residues in food is very important. Due to errors in the detection process, in order to improve the accuracy of pesticide residue detection in food and ensure food safety effectively, in this study, based on JJF1059.1-2012 "Measurement Uncertainty Evaluation and Representation" principle and method and NY/T 761-2008 "Pesticide Multiresidue Screen Methods for Determination of Organophosphorus Pesticides, Organochlorine Pesticides, Pyrethroid Pesticides and Carbamate Pesticides in Vegetables and Fruits", uncertainty analysis and evaluation of the residues of chlorpyrifos in potato were carried out. Through uncertainty analysis, an evaluation method for the determination of chlorpyrifos residues by gas chromatography was established, and it was found that the main reason of uncertainty in the determination of chlorpyrifos residues was the uncertainty introduced for the standard curve fitting. The second reason was the uncertainty introduced in the standard solution preparation process. The final content of chlorpyrifos in potato was $X=(0.012\ 09 \pm 0.002\ 35)\text{ mg/kg}$, $k=2$.

Key Words: gas chromatography; potato; chlorpyrifos; uncertainty

收稿日期: 2022-11-19

基金项目: 国家马铃薯产业技术体系项目(CARS-09-P28)。

作者简介: 李少萍(1987-), 女, 工程师, 主要从事农产品加工及贮藏研究。

*通信作者(Corresponding author): 杜志龙, 博士, 研究员, 主要从事农产品加工及贮藏工程研究, E-mail: 13810043018@qq.com。

马铃薯是茄科一年生块茎草本植物, 营养价值高, 有“地下苹果”和“第二面包”的美称。美国农业部研究中心的341号研究报告指出: “每天食用马铃薯和全脂奶粉便可以获得人体所需的一切营养元素”, 并且认为马铃薯将是世界的一种主要粮食食品。2015年中国启动马铃薯主粮化战略, 马铃薯成为继水稻、小麦、玉米后第四大主粮食物^[1,2]。然而, 在现实生产中, 为追求马铃薯的高产高效和管理方便, 农药的使用频次和使用量一步步加大。虽然马铃薯可食用块茎生长在地下, 常常被误认为比裸露在空气中直接被农药喷洒的果蔬安全, 但土地里农药残留也很多, 有些不易降解的农药更是在土地里积累。众所周知, 农药残留对人体健康危害极大, 高浓度农药残留进入人体后对人体健康造成不同程度的危害, 低浓度超标的农药残留不会在短时间内引起症状, 但可以长期积累, 通过食物链的传播产生富集, 很可能导致人体的慢性中毒。有研究表明, 心脑血管疾病、阿尔茨海默病、帕金森病等疾病发病率的增加与农药残留的食用直接相关^[3]。

毒死蜱是剧毒和高残留农药的最佳替代品, 广泛用于农业和城市卫生害虫防治。毒死蜱是目前世界上生产和销售的最大杀虫剂品种之一, 也是世界卫生组织许可的唯一有机磷品种^[4]。中国毒死蜱的生产和使用也在增加。近年来, 由于毒死蜱的广泛应用, 许多地区的土壤、大气、雨水、地下水等环境中都检测到了毒死蜱残留。虽然毒死蜱是替代剧毒有机磷农药的最佳选择, 但其毒性不容忽视。毒死蜱可引起人体胆碱酯酶的抑制, 胆碱酯酶在神经系统中积聚, 导致恶心、头晕, 甚至神志不清, 接触高浓度的毒死蜱会导致呼吸麻痹和死亡^[5]。因此, 很有必要提高毒死蜱等农药残留检测的准确性。

测量不确定度评定是对检测结果可信性、准确度检查的重要指标, 在测量结果的评估中起着重要作用。通过分析每个不确定度的分量大小, 找出影响测试结果的主要因素, 从而对主要影响因素严加把控, 提高检测质量^[6-9]。本研究根据JJF1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》^[10]原

理方法和NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》^[11], 对马铃薯中毒死蜱的残留量进行了不确定度分析与评定。通过不确定度分析, 找出毒死蜱测定过程中影响不确定度的主要来源, 控制检测过程中容易引入高不确定度的环节, 对其他农药残留的精确检测也提供了参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

马铃薯样品为中国农业机械化科学研究院集团有限公司行业技术服务中心在国家监督抽查中的阳性样品。

丙酮, 重蒸; 乙腈, 分析纯; 氯化钠, 分析纯。毒死蜱标准物质[浓度100 mg/L, 证书编号: GBW(E)081141, 来源为中国计量科学研究院]。

滤膜: 0.2 μm , 有机溶剂膜; 硅胶: 60~80目130℃烘2 h, 以5%水失活; 助滤剂: celite545; 凝结液: 5 g氯化铵 + 10 mL磷酸 + 100 mL水, 用前稀释5倍。

1.2 仪器与设备

磐诺A91PLUS气相色谱仪(常州磐诺仪器有限公司, 常州), 配有火焰光度检测器(FPD磷光片); 分析天平[奥豪斯仪器(常州)有限公司, 常州], 感量0.1 mg; 鸡心瓶, 200 mL; 移液器, 1 mL; 具塞离心管, 50 mL; 涡旋混合器, 氮气吹干仪(南京铭奥仪器设备有限公司, 南京); 低速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司, 合肥), 3 500 r/min; 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂, 上海)。

1.3 试验方法

称取10 g试样(精确至0.01 g)于50 mL具塞离心管中, 加入20 mL乙腈, 震荡30 min后过滤, 滤液中加入5 g氯化钠, 盖上塞子, 剧烈震荡1 min, 3 500 r/min离心2 min, 使乙腈相和水相分层。转移出乙腈至磨口三角瓶中, 重复上述操作再提取一遍残渣, 合并乙腈相, 乙腈相于50℃水浴中旋蒸近干, 加入1 mL丙酮定容后过0.2 μm 有机溶剂膜于进样小瓶中, 待测。

色谱柱: Elite1701, 0.25 μm × 30 m × 0.32 mm。
气体流速: 氮气, 50 mL/min; 尾吹气(氮气), 50 mL/min; 氢气流量, 50 mL/min; 空气流量, 70 mL/min。
进样口温度 220℃; 检测器温度 240℃; 柱温升温程序: 初始 150℃保持 4 min, 然后 8℃/min 升到 230℃保持 8 min。进样方式: 不分流; 进样量: 1 μL。

2 结果与分析

2.1 数学模型

试样中毒死蜱残留量计算公式:

$$X = \frac{c \times V}{m} \times \frac{1\,000}{1\,000}$$

式中: X —试样中毒死蜱残留量, mg/kg;
 c —试样溶液中毒死蜱残留量的浓度, mg/L; V —被测试样总体积, mL; m —称取试样的质量, g;
1 000—换算系数。

2.2 测量不确定度来源分析

毒死蜱残留量测定相关不确定度来源, 见图 1。

2.3 计算标准不确定度各分量

根据数学模型分析, 不确定度的来源主要有, 样品重复性试验、样品称量、样品定容、标准溶液配制、标准曲线拟合、添加回收率及气相色谱仪。

2.3.1 重复性试验引入的相对不确定度 $u_r(x)$

对马铃薯中毒死蜱残留量重复测量 7 次, 测量结果见表 1。

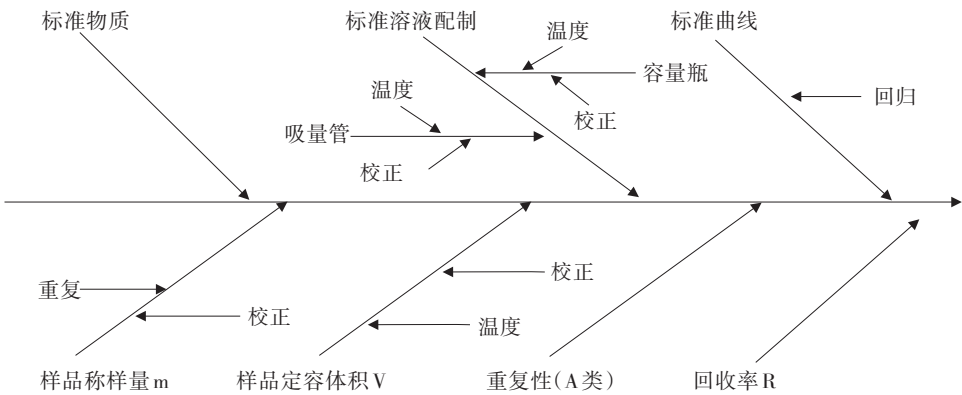


图 1 毒死蜱残留量测定相关不确定度来源
Figure 1 Source of uncertainty for the determination of chlorpyrifos residues

表 1 毒死蜱残留量测量结果
Table 1 Measurement results of chlorpyrifos residues

测量次数 No.	样品质量(g) Sample quantity	测量浓度(mg/L) Measuring concentration	毒死蜱残留量(mg/kg) Chlorpyrifos residue
1	10.134 4	0.117 2	0.011 56
2	10.152 2	0.118 0	0.011 62
3	10.098 8	0.117 4	0.011 63
4	10.201 5	0.119 5	0.011 71
5	10.301 0	0.122 1	0.011 85
6	10.201 4	0.118 4	0.011 61
7	10.285 5	0.122 2	0.011 88
平均 Average	10.196 4	0.119 3	0.011 69

毒死蜱残留量标准偏差 s 采用贝塞尔公式计

算: $s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.000\ 125$ 。标准不确定度 $u(x) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} = \frac{0.000\ 125}{\sqrt{7}} = 0.000\ 047\ 2\ \text{mg/kg}$, 则由重复性试验引入的相对标准不确定度 $u_r(x) = \frac{u(x)}{\bar{x}} = 0.004\ 04$ 。

2.3.2 样品称量引入的相对不确定度 $u_r(m)$

样品称量所引入的不确定度主要来源于所用天平的重复性和最大允许误差。本试验中使用的电子天平(BSA224S)检定证书上给出的重复性为 $0.1\ \text{mg}$, 法定允差为 $\pm 0.5\ \text{mg}$, 按均匀分布, 则天平称量所

引入的相对不确定度为 $u_r(m) = \frac{\sqrt{0.1^2 + (\frac{0.5}{\sqrt{3}})^2}}{10.196\ 4} = 0.000\ 030\ 0$ 。

2.3.3 样品定容引入的相对不确定度 $u_r(v)$

样品定容引入的不确定度包括 $1\ \text{mL}$ 分度吸量管允差和温度引起水体积变化引入的不确定度两部分。

(1) $1\ \text{mL}$ 分度吸量管允差引入的标准不确定度 $u_1(v)$

样品最后用 $1\ \text{mL}$ 分度吸量管定容, $1\ \text{mL}$ 分度吸量管容量(B级)允差为 $\pm 0.015\ \text{mL}$, 按均匀分布, 引入的标准不确定度为 $u_1(v) = \frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.008\ 66$ 。

(2) 温度对 $1\ \text{mL}$ 分度吸量管体积影响引入的标准不确定度 $u_2(v)$

$1\ \text{mL}$ 分度吸量管检定时温度为 20.0°C , 试验时温度为 25.0°C , 温度波动为 2.0°C , 水的膨胀系数是 $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$, 则温度引入的标准不确定度 $u_2(v) = \frac{1 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2.0}{\sqrt{3}} = 0.000\ 242\ \text{mL}$ 。

则样品定容过程 $1\ \text{mL}$ 分度吸量管容量(B级)引入的相对不确定度为:

$$u_r(v) = \sqrt{[u_1(v)]^2 + [u_2(v)]^2} = 0.008\ 67。$$

2.3.4 标准溶液配制过程引入的相对不确定度 $u_r(c_1)$

标准溶液配制过程中引入的不确定度由标准

物质纯度引入的不确定度、标准物质称量引入的不确定度和标准贮备液稀释过程引入的不确定度组成。

(1) 标准物质纯度引入的相对不确定度 $u_1(c_1)$

根据标准物质毒死蜱[证书编号: GBW(E) 081141], 标准值 $100\ \mu\text{g/mL}$, 证书给出的不确定度为 $3\% (k=2)$, 则 $u_1(c_1) = \frac{3\%}{2} = 0.015$ 。

(2) 标准溶液稀释过程中引入的相对不确定度 $u_2(c_1)$

毒死蜱标准溶液稀释过程为: 取 $1\ \text{mL}\ 100\ \mu\text{g/mL}$ 标准物质, 用丙酮定容至 $10\ \text{mL}$, 得 $10\ \text{mg/L}$ 标准贮备液; 再用 $1\ \text{mL}$ 分度吸量管分别吸取 $10\ \text{mg/L}$ 毒死蜱标准溶液 $0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 和 $1.0\ \text{mL}$, 置于 $10\ \text{mL}$ 容量瓶中用丙酮定容配制成 $0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 和 $1.0\ \text{mg/L}$ 系列标准溶液。在此过程中不确定度主要由所用分度吸量管不确定度、容量瓶不确定度和温度影响的不确定度组成。

$1\ \text{mL}$ 分度吸量管引入的标准不确定度 $u_2(c_{11})$ 。

$1\ \text{mL}$ 分度吸量管引入的不确定度主要有两个:

(1) 分度吸量管允差引入的标准不确定度 $u_2(c_{111})$ 。 $1\ \text{mL}$ 分度吸量管容量(B级)允差为 $\pm 0.015\ \text{mL}$, 按均匀分布, 引入的标准不确定度为 $u_2(c_{111}) = \frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.008\ 66$ 。

(2) 温度对 $1\ \text{mL}$ 移液管体积的影响引入的标准不确定度 $u_2(c_{112})$ 。标准不确定度 $u_2(c_{112}) = \frac{1 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2.0}{\sqrt{3}} = 0.000\ 242$ 。则 $1\ \text{mL}$ 分度吸量管引

入的标准不确定度为 $u_2(c_{11}) = \sqrt{[u_2(c_{111})]^2 + [u_2(c_{112})]^2} = 0.008\ 66$ 。

$1\ \text{mL}$ 分度吸量管吸取 $0.2\ \text{mL}$ 标准溶液引入的标准不确定度 $u_2(c_{12})$ 。 $1\ \text{mL}$ 分度吸量管引入的不确定度主要有两个: (1) 分度吸量管允差引入的标准不确定度 $u_2(c_{111})$ 。(2) 温度对 $1\ \text{mL}$ 移液管吸取 $0.2\ \text{mL}$ 体积的影响引入的标准不确定度 $u_2(c_{112})$ 。标准不确定度 $u_2(c_{122}) = \frac{0.2 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2.0}{\sqrt{3}} = 0.000\ 048\ 4$ 。则

$1\ \text{mL}$ 分度吸量管吸取 $0.2\ \text{mL}$ 标准溶液引入的标准

不确定度 $u_2(c_{12}) = \sqrt{[u_2(c_{111})]^2 + [u_2(c_{122})]^2} = 0.008\ 66$ 。

1 mL 分度吸量管吸取 0.4 mL 标准溶液引入的标准不确定度 $u_2(c_{13})$ 。1 mL 分度吸量管引入的不确定度主要有两个: (1) 分度吸量管允差引入的标准不确定度 $u_2(c_{111})$ 。(2) 温度对 1 mL 移液管吸取 0.4 mL 体积的影响引入的标准不确定度 $u_2(c_{132})$ 。

标准不确定度 $u_2(c_{132}) = \frac{0.4 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2.0}{\sqrt{3}} =$

0.000 096 8。则 1 mL 分度吸量管吸取 0.4 mL 标准溶液引入的标准不确定度 $u_2(c_{13}) = \sqrt{[u_2(c_{111})]^2 + [u_2(c_{132})]^2} = 0.008\ 66$ 。

1 mL 分度吸量管吸取 0.6 mL 标准溶液引入的标准不确定度 $u_2(c_{14})$ 。1 mL 分度吸量管引入的不确定度主要有两个: (1) 分度吸量管允差引入的标准不确定度 $u_2(c_{111})$ 。(2) 温度对 1 mL 移液管吸取 0.6 mL 体积的影响引入的标准不确定度 $u_2(c_{142})$ 。

标准不确定度 $u_2(c_{142}) = \frac{0.6 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2.0}{\sqrt{3}} =$

0.000 145。则 1 mL 分度吸量管吸取 0.6 mL 标准溶液引入的标准不确定度 $u_2(c_{14}) = \sqrt{[u_2(c_{111})]^2 + [u_2(c_{142})]^2} = 0.008\ 66$ 。

1 mL 分度吸量管吸取 0.8 mL 标准溶液引入的标准不确定度 $u_2(c_{15})$ 。1 mL 分度吸量管引入的不确定度主要有两个: (1) 分度吸量管允差引入的标准不确定度 $u_2(c_{111})$ 。(2) 温度对 1 mL 移液管吸取 0.8 mL 体积的影响引入的标准不确定度 $u_2(c_{152})$ 。标准不

确定度 $u_2(c_{152}) = \frac{0.8 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2.0}{\sqrt{3}} = 0.000\ 193$ 。则

1 mL 分度吸量管吸取 0.8 mL 标准溶液引入的标准不确定度 $u_2(c_{15}) = \sqrt{[u_2(c_{111})]^2 + [u_2(c_{152})]^2} = 0.008\ 66$ 。

则标准溶液稀释过程中引入的相对不确定度

$$u_2(c_1) = \sqrt{\left[\frac{u_2(c_{11})}{V_1}\right]^2 + \left[\frac{u_2(c_{12})}{V_2}\right]^2 + \left[\frac{u_2(c_{13})}{V_3}\right]^2 + \left[\frac{u_2(c_{14})}{V_4}\right]^2 + \left[\frac{u_2(c_{15})}{V_5}\right]^2} = \sqrt{\left(\frac{0.008\ 66}{1}\right)^2 + \left(\frac{0.008\ 66}{1}\right)^2 + \left(\frac{0.008\ 66}{0.2}\right)^2 + \left(\frac{0.008\ 66}{0.4}\right)^2 + \left(\frac{0.008\ 66}{0.6}\right)^2 + \left(\frac{0.008\ 66}{0.8}\right)^2} = 0.053\ 1。$$

则标准溶液配制引入的相对不确定度 $u_r(c_1) =$

$$\sqrt{[u_1(c_1)]^2 + [u_2(c_1)]^2} = 0.055\ 2。$$

2.3.5 标准曲线拟合引入的相对不确定度 $u_r(c_2)$

对系列标准溶液各浓度分别进行 3 次测定, 结果见表 2。

表 2 毒死蜱标准溶液的峰面积

Table 2 Peak area of chlorpyrifos standard solution

浓度(mg/L) Concentration	峰面积 $\bar{A}_i$ [pA*s] Peak area	$aC_i + b$
0.2	2 305.49	2 226.008
0.4	4 750.53	4 739.556
0.6	7 070.79	7 253.104
0.8	9 798.09	9 766.652
1.0	12 340.60	12 280.200
$\bar{c}$	0.60	-

由气相色谱仪工作站得拟合工作曲线方程: $y = ax + b$ (y 为峰面积, x 为浓度), $a = 12\ 567.74$, $b = -287.539\ 8$, $R^2 = 0.999\ 30$ 。标准工作曲线拟合引入的不确定度 $u_1(y)$ 由式(1)计算:

$$u_1(y) = \frac{s}{a} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(\bar{x} - \bar{c})^2}{s_{cc}}} \quad (1)$$

其中:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n [\bar{A}_i - (aC_i + b)]^2} \quad (2)$$

$$s_{cc} = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{c})^2 \quad (3)$$

式中: a —标准曲线斜率, 12 567.74; p —样品重复测定次数, 7; n —标准曲线浓度点数, 5; $\bar{x}$ —样品测定平均浓度, mg/L; $\bar{c}$ —标准溶液平均浓度, mg/L; $\bar{A}_i$ —标准浓度 C_i 对应的平均峰面积; s —拟合标准曲线的标准偏差; C_i —标准点浓度值, mg/L; b —标准曲线截距, -287.539 8。

$$s_{cc} = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{c})^2 = 0.4。$$

$$\sum_{i=1}^n [\bar{A}_i - (aC_i + b)]^2 = 44\ 312.719。$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n [\bar{A}_i - (aC_i + b)]^2} = 121.54。$$

$$\text{则 } u_1(y) = \frac{s}{a} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(\bar{x} - \bar{c})^2}{s_{cc}}} = 0.009\,278\,6 \text{ mg/L}。$$

工作曲线拟合引入的相对不确定度 $u_r(c_2) = \frac{u_1(y)}{0.119\,3} = 0.077\,78。$

2.3.6 气相色谱仪引入的相对不确定度 $u_r(c_3)$

结合仪器检定证书上的信息, 测量不确定度

为3%($k=2$), 则相对不确定为 $u_r(c_3) = \frac{3\%}{2} = 0.015。$

2.3.7 方法回收率引入的相对不确定度 $u_r(R)$

待测样品在预处理过程中受样品性质和基质效应的影响, 样品中待测组分不能100%进入测定溶液, 可通过加标回收试验评估该过程中引入的不确定度。根据检测方法, 平行制备并测试了7个加标样品, 测试结果见表3。

表3 毒死蜱回收率测定结果

Table 3 Determination results of chlorpyrifos recovery rate

序号 No.	称样量(g) Sample quantity	加标量(mg/kg) Scalar quantity	测定值(mg/kg) Measured value	回收率(%) Recovery rate	回收率平均值(%) Average recovery rate
1	10.201 1	0.019 61	0.030 44	95.6	96.7
2	10.202 2	0.019 60	0.030 59	96.4	
3	10.231 1	0.019 55	0.030 80	97.7	
4	10.105 7	0.019 79	0.030 66	95.8	
5	10.221 7	0.019 57	0.030 87	98.0	
6	10.241 0	0.019 53	0.030 94	98.5	
7	10.095 7	0.019 81	0.030 45	94.6	

由表3计算回收率的标准偏差 $s(R) = 1.439\,7。$

则回收率引入的标准不确定度 $u(R) = \frac{s(R)}{\sqrt{7}} = 0.544\,2,$

则回收率引入的标准不确定度 $u_r(R) = \frac{u(R)}{\bar{R}} = 0.005\,62。$

根据统计学 t 方法检验, 判断偏差是否显著,

$$t = \frac{|\bar{R} - 100\%|}{u(R)} = 0.060\,6。 \text{当置信度为95\%, } n - 1 = 6$$

时, 查 t 值临界值分布表, 发现毒死蜱的 t 值小于双边临界值 $t_{(0.05, 6)} = 2.447\,1$, 回收率与100%无显著差异。

2.4 马铃薯中毒死蜱残留量的合成标准不确定度 $U(X)$

马铃薯中毒死蜱残留量的相对合成不确定度

$$\begin{aligned} \frac{U(X)}{\bar{X}} &= \sqrt{[u_r(x)]^2 + [u_r(m)]^2 + [u_r(v)]^2 + [u_r(c_1)]^2 + [u_r(c_2)]^2 + [u_r(c_3)]^2 + u_r(R)^2} = \\ &= \sqrt{0.004\,04^2 + 0.000\,030\,0^2 + 0.008\,67^2 + 0.055\,2^2 + 0.077\,78^2 + 0.015^2 + 0.005\,62^2} = \\ &= 0.097\,2。 \end{aligned}$$

实际测定马铃薯中毒死蜱残留量为0.011 69 mg/kg, 回收率修正后为0.012 09 mg/kg, 马铃薯中毒死蜱残留量的合成标准不确定度为 $U(X) = 0.097\,2 \times 0.012\,09 = 0.001\,175 \text{ mg/kg}。$

2.5 扩展不确定度

取包含因子 $k = 2$, 则马铃薯中毒死蜱残留量的扩展不确定度 $U = U(X) \times 2 = 0.001\,175 \times 2 = 0.002\,35 \text{ mg/kg}$, 样品测定结果可表示为 $X = (0.012\,09 \pm 0.002\,35) \text{ mg/kg}$, $k = 2。$

3 讨 论

气相色谱法是当前应用于农药残留检测的重要方法之一, 在检测过程中, 容易受到检测仪器、检测试剂、环境温度、样本制备、称量、提取、净化、定容、时间控制等诸多因素的影响, 操作不当会干扰检测结果^[12,13]。本研究通过建立数学模型分析了气相色谱法测定马铃薯中毒死蜱残留量的不确定度来源, 讨论了各不确定分量对合成不确定度的影响。由此试验结果可知, 除了本试验所用仪器外, 测量不确定度的主要来源为标准曲线拟合引入

的不确定度, 其中主要原因是样品测定浓度较低, 没有落在标准曲线的中间, 因此配制系列标准溶液时, 样品检出浓度应尽量落在标液浓度的平均值处, 这样可以较大的减少标准曲线拟合引入的不确定度。其次为标准溶液定容及配制过程引入的不确定度, 分析是由于各实验室使用的标准物质本身的不确定度所致, 在拟合标准曲线的过程中有很多重复测定的步骤, 这都与人员的操作有关。因此, 毒死蜱检测时应特别注意标准溶液的配制, 规范操作, 减少人为因素带来的误差。其次, 为了降低标准曲线拟合的不确定度, 一方面可以增加毒死蜱标准溶液系列点的个数, 另一方面可以增加样品溶液的平行测定次数, 使被测物质的含量尽可能接近标准曲线中相应标准物质的含量。

[参 考 文 献]

- [1] 刘宏. 马铃薯休闲食品——一个潜力巨大的新兴产业[J]. 高科技与产业化, 2003(6): 55-58.
- [2] 杨亚东, 杜娅婷, 杜歆仪, 等. 中国马铃薯农户种植意愿及其空间差异[J]. 中国农业资源与区划, 2022, 43(2): 220-230.
- [3] 王继红. 农药残留对人体的危害及预防措施[J]. 农业与技术, 2018, 38(16): 29.
- [4] 王家文. 毒死蜱市场竞争优势及发展建议[J]. 精细化工原料及中间体, 2010(2): 17-21.
- [5] 李亚楠, 刘晶晶, 陈少华, 等. 毒死蜱的应用现状及降解研究进展[J]. 广东农业科学, 2011, 38(6): 92-96.
- [6] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [7] 石叶蓉, 黄荣华. 气相色谱法测定蔬菜和水果中毒死蜱的不确定度评定[J]. 山西农经, 2019(14): 107, 110.
- [8] 兴丽, 王梅, 赵凤敏, 等. ICP-MS两种模式下测定亚麻籽中微量元素及其不确定度评定[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1): 226-230.
- [9] 于婷婷, 邱鹏程, 陈强, 等. 气相色谱法测定蔬菜和水果中有机磷及拟除虫菊酯类农药残留不确定度分析[J]. 中国农学通报, 2021, 37(17): 129-136.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [11] 中华人民共和国农业农村部. NY/T 761—2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008.
- [12] 陈露芬, 包亦卉. 气相色谱法果蔬农药残留检测中的影响因素[J]. 食品安全导刊, 2020(6): 123.
- [13] 袁青. 影响种植业农产品农药残留快速检测结果的因素及对策[J]. 农业开发与装备, 2020(8): 78-79.