

气相色谱法测定黄瓜中马拉硫磷农药残留量的不确定度评定

高琴 刘纳 钟攀

(四川省农产品质量安全中心,四川成都 610041)

摘要 对气相色谱法测定黄瓜中马拉硫磷残留量过程进行研究,分析其不确定度来源并建立测量模型,评估各不确定度分量,计算出合成标准不确定度和扩展不确定度。结果表明,影响结果测量不确定度的主要来源为标准溶液配制和样品重复测定。

关键词 黄瓜;马拉硫磷;不确定度;气相色谱法

中图分类号 O657.7*1 文献标识码 A 文章编号 1007-5739(2019)11-0104-02

Uncertainty Evaluation of Malathion Pesticide Residues in Cucumber by GC

GAO Qin LIU Na ZHONG Pan

(Agricultural Products Quality and Safety Center of Sichuan Province, Chengdu Sichuan 610041)

Abstract The determination of malathion residues in cucumber by gas chromatography was studied. The uncertainty source was analyzed and the measurement model was established. The uncertainty components were evaluated and the synthetic standard uncertainty and extended uncertainty were calculated. The results showed that the main sources of uncertainty in the measurement results were standard solution preparation and repeat determination of the samples.

Key words cucumber; malathion; uncertainty; gas chromatography

测量不确定度简称不确定度,是测量结果的重要组成部分,反映了测定结果的可靠性^[1-3]。本文以气相色谱法测定黄瓜中马拉硫磷残留量过程为测量模型,介绍了蔬菜中有机磷农药残留测定过程不确定度的评定,以期为相关人员提供参考^[4-5]。

1 材料与方

1.1 试剂与仪器

供试药剂为马拉硫磷农药标准溶液(100 μg/mL,不确定度 0.13 μg/mL)、氯化钠(分析纯,140 °C烘烤 4 h)、乙腈(色谱纯)、丙酮(色谱纯)。

供试仪器为 20 μL 可调移液器和 1 000 μL 可调移液器(德国 VITLAB)、玻璃仪器若干、Agilent 7890A 气相色谱仪(FPD)、TE612-L 电子天平、T25 匀浆机、XH-C 旋涡混合器、R-210 旋转蒸发仪。

1.2 标准溶液配制和添加

1.2.1 标准溶液配制。将 1 mL 浓度为 100 μg/mL 的马拉硫磷标准溶液稀释成浓度为 20 μg/mL 的标准储备溶液,用可调移液器吸取 20 μg/mL 马拉硫磷标准储备溶液 20 μL 稀释成 0.08 μg/mL 标准上机液,稀释过程中均使用丙酮和 5 mL 容量瓶定容。

1.2.2 标准溶液添加。用可调移液器吸取 20 μg/mL 标准储备溶液 100 μL 加至黄瓜样品中,静置 30 min,制备好加标样品。

1.3 样品前处理

本文采用根据《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 第 1 部分:蔬菜和水果中 54 项有机磷类农药多残留的测定》(NY/T 761—2008)^[6]改动的非标方法,对试样进行如下前处理:准确称量 25.00 g 样品于广口三角瓶中,并加入 50.0 mL 提取剂(乙腈),高速匀浆 120 s 后滤纸过滤,将滤液收集到 100 mL 比色管(装有 5~7g 氯化钠)中,剧烈振荡 60 s,在室温下静置 30 min,使乙腈和水相分层,分取 10.00 mL 上层溶液于梨形瓶中,

水浴(40 °C)中旋蒸至近干,再加入 5.00 mL 丙酮定容,混匀,过 0.2 μm 滤膜后待分析。

1.4 色谱条件

色谱柱:石英毛细管柱(DB1701P 30.00 m×0.32 mm×0.25 μm)。

气体及流量:载气(N₂,纯度 99.999%)流速 1.5 mL/min,燃气(H₂)流速 120 mL/min,助燃气(Air)流速 100 mL/min,尾吹(N₂)流速 21.5 mL/min。

进样方式:不分流进样,进样量 1 μL。

温度及程序升温:进样口温度 220 °C;程序升温 120 °C,保持 2 min→10 °C/min 升温至 220 °C,保持 4 min→20 °C/min 升温至 260 °C,保持 8 min。

1.5 计算方法

本文以峰面积外标法定量。试验黄瓜样品中马拉硫磷的残留量以质量分数 ω 表示,其单位为 mg/kg,按如下公式计算:

$$\omega = \frac{V_1 \times A \times V_3 \times \rho}{V_2 \times A_s \times m}$$

式中, V₁ 表示提取液体积(mL), V₂ 表示分取体积(mL), V₃ 表示定容体积(mL), ρ 表示标准溶液中马拉硫磷的质量浓度(mg/L), A 表示黄瓜样品中马拉硫磷峰面积; A_s 表示标准溶液中马拉硫磷峰面积, m 表示黄瓜样品质量(g)。

2 结果与分析

2.1 不确定度来源的识别及评定

从整个检测过程来看,测定黄瓜中马拉硫磷农药残留不确定度主要来源于样品的重复测定、仪器设备(包括天平、气相色谱仪、大肚移液管、容量瓶、可调移液器等)以及标准溶液等 3 个方面。

2.1.1 天平引入的相对不确定度 $u_{rel}(m)$ 。由检定证书可知天平的最大允许误差为 ±0.01 g,按矩形分布 $k=\sqrt{3}$,则由天平引入的相对不确定度为:

$$u_{rel}(m) = \frac{0.01}{\sqrt{3} \times 25} \times 100\% = 0.023\%$$

收稿日期 2018-12-28

2.1.2 马拉硫磷标液纯度引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho_p)$ 。马拉硫磷标准溶液浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$, 其定值扩展不确定度为 $\pm 0.13 \mu\text{g/mL}$, $k=\sqrt{3}$, 其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_p) = \frac{0.13}{\sqrt{3} \times 100} \times 100\% = 0.075\%$$

2.1.3 马拉硫磷标液稀释引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho_v)$ 。在马拉硫磷标液配制过程中, 使用到可调移液器 ($20 \mu\text{L}$ 和 $1\ 000 \mu\text{L}$)、 5 mL A 级单标线容量瓶, 由其引入的标准不确定度主要是容量允差引起的, 因温度引起的体积变化而产生的不确定度均可忽略。

根据《移液器检定规程》(JJG 646—2006)^[7], $1\ 000 \mu\text{L}$ 可调移液器的容量允许误差为 $\pm 1\%$, $20 \mu\text{L}$ 可调移液器的容量允许误差为 $\pm 4\%$, 按矩形分布取 $k=\sqrt{3}$, 则移取 $1\ 000 \mu\text{L}$ 马拉硫磷标液和 $20 \mu\text{L}$ 马拉硫磷标准储备液引入的相对不确定度分别为:

$$u_{\text{rel}}(S_1) = \frac{1\ 000 \times 1\%}{\sqrt{3} \times 100} \times 100\% = 0.58\%;$$

$$u_{\text{rel}}(S_3) = \frac{20 \times 4\%}{\sqrt{3} \times 20} \times 100\% = 2.31\%。$$

根据《常用玻璃量器检定规程》(JJG 196—2006)^[8] 5 mL A 级单标线容量瓶容量允差为 0.020 mL , 按矩形分布考虑 $k=\sqrt{3}$, 则由定容引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(S_2) = \frac{0.020}{\sqrt{3} \times 5} \times 100\% = 0.23\%$$

综上, 马拉硫磷标液稀释过程引入的不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_v) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(S_1) + 2u_{\text{rel}}^2(S_2) + u_{\text{rel}}^2(S_3)} \\ &= \sqrt{(0.58\%)^2 + 2 \times (0.23\%)^2 + (2.31\%)^2} \\ &= 2.40\% \end{aligned}$$

2.1.4 分取及定容引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$ 。用 50 mL 量筒、 10 mL A 级单标线吸量管和 5 mL A 级单标线吸量管分别加入提取液、分取以及最终定容, 根据检定规程, 其容量允许误差分别为 ± 0.500 、 ± 0.020 、 $\pm 0.015 \text{ mL}$, 按矩形分布 $k=\sqrt{3}$, 则由 50 mL 量筒、 10 mL A 级单标线吸量管和 5 mL A 级单标线吸量管引入的相对不确定度分别为:

$$u_{\text{rel}}(50) = \frac{0.500}{\sqrt{3} \times 50} \times 100\% = 0.58\%;$$

$$u_{\text{rel}}(10) = \frac{0.020}{\sqrt{3} \times 10} \times 100\% = 0.12\%;$$

$$u_{\text{rel}}(5) = \frac{0.015}{\sqrt{3} \times 5} \times 100\% = 0.17\%。$$

综上, 在样品前处理过程中, 由量具引入的相对不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(V) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(50) + u_{\text{rel}}^2(10) + u_{\text{rel}}^2(5)} \\ &= 0.61\% \end{aligned}$$

2.1.5 样品重复测定引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(r)$ 。按照上述处理方法, 黄瓜样品中马拉硫磷的检测结果分别为 0.088 、 0.085 、 0.085 、 0.086 、 0.085 、 0.083 mg/kg 。标准不确定度为:

$$u(\bar{\omega}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = 0.0016 \text{ mg/kg}, (n=6)$$

样品重复测定产生的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(r) = \frac{u(\bar{\omega})}{\bar{\omega}} \times 100\% = 1.88\%$$

2.1.6 气相色谱仪引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(y)$ 。本实验室气相色谱仪灵敏度较高, 仪器的稳定性是导致目标峰面积测量不确定度的主要影响因素, 因进样量及示值误差带来的影响可忽略。根据气相色谱仪检定证书提供信息可知, 其定量重复性为 2.0% 。根据《气相色谱器检定规程》(JJG 700—2016)^[9], 由其引入的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(y) = RSD_7 / \sqrt{n} \times 100\% = 0.76\%$$

2.2 相对标准不确定度的合成 $u_c(\omega)$

按如下计算公式合成各分量, 即得气相色谱法测定黄瓜中马拉硫磷残留量过程的相对合成标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\omega) =$$

$$\sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(\rho) + u_{\text{rel}}^2(\rho_v) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(r) + u_{\text{rel}}^2(y)} = 3.2\%$$

黄瓜样品重复测定的平均值为 0.085 mg/kg , 其相对合成不确定度为:

$$u_c(\omega) = \bar{\omega} \times u_{\text{rel}}(\omega) = 0.003 \text{ mg/kg}。$$

2.3 扩展不确定度的计算

根据测量不确定度评定指南对普通实验室的要求, 取置信概率 $p=95\%$, 包含因子 $k=2$, 即得气相色谱法测定黄瓜中马拉硫磷残留量过程的扩展不确定度为:

$$u = k \times u_c(\omega) = 2 \times 0.003 \text{ mg/kg} = 0.006 \text{ mg/kg}$$

2.4 测定结果

通过气相色谱法测定, 该黄瓜样品中马拉硫磷残留量结果为:

$$\omega = (0.085 \pm 0.006) \text{ mg/kg}, k=2。$$

3 结论与讨论

综上所述, 黄瓜中马拉硫磷农药残留量不确定度主要来源为标准溶液的配制、测定结果重复性、色谱仪稳定性和样品处理过程中分取及定容, 其他因素影响较小^[10-11]。因此, 在日常工作中, 应注意通过使用精度更高的量器、提高试验操作技能, 确保仪器设备运行状态、重视平行样的检测等来降低相关不确定度分量, 保证测量结果准确、可靠。

4 参考文献

- [1] 刘纳, 高琴, 钟攀. 气相色谱法测定黄瓜中联苯菊酯的不确定度评定[J]. 四川农业科技, 2019(1): 47-49.
- [2] 刘纳. 气相色谱法测定番茄中有机磷农药残留研究[J]. 四川农业科技, 2018(3): 55-57.
- [3] 测量不确定度评定与表示: JJG 1059.1—2012[S]. 北京: 中国计量出版社, 2012.
- [4] 魏维杰, 王丽芳. 液相色谱法测定辣椒中克百威农药残留量的不确定度评定[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(8): 89-91.
- [5] 殷朝珍, 翟付凤, 董卫峰. 气相色谱法测定蔬菜中有机磷农药残留量不确定度评定研究[J]. 现代农业科技, 2014(17): 153-155.
- [6] 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: NY/T 761—2008[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008.
- [7] 移液器检定规程: JJG 646—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [8] 常用玻璃量器检定规程: JJG 196—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [9] 气相色谱器检定规程: JJG 700—2016[S]. 北京: 中国质检出版社, 2016.
- [10] 刘晶晶, 梁智渊, 李筱玲, 等. 电位滴定法测定格列齐特片含量的不确定度评定[J]. 中国药物评价, 2019, 36(1): 26-30.
- [11] 袁军成, 刘文英. 氢化物发生原子荧光光度法测定水中锑的不确定度评定[J]. 干旱环境监测, 2011, 25(2): 125-128.