

气相色谱-串联质谱法测定果汁中毒死蜍残留量的 不确定度评定

许蓉蓉*

(广西柳州食品药品检验所, 柳州 545004)

摘要: **目的** 评定气相色谱-串联质谱法测定果汁中毒死蜍残留量的不确定度。**方法** 依据国家计量技术规范 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》对毒死蜍测定中的不确定度来源进行分析, 通过建立数学模型量化不确定度分量, 计算合成不确定度和扩展不确定度。**结果** 本方法的不确定度主要来源于标准曲线的配制和样品的稀释过程。当果汁中毒死蜍残留量为 41.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 扩展不确定度为 9.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 毒死蜍残留量表示为 $(41.1\pm 9.8) \mu\text{g}/\text{kg}$ ($k=2$)。**结论** 该评定方法可用于气相色谱-串联质谱法对果汁中毒死蜍残留量的不确定分析。**关键词:** 气相色谱-串联质谱法; 毒死蜍; 不确定度; 果汁; 内标曲线法

Uncertainty evaluation of determination of chlorpyrifos in fruit juice by gas chromatography-tandem mass spectrometry

XU Rong-Rong*

(Liuzhou Institute for Food and Drug Control, Liuzhou 545004, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of chlorpyrifos in fruit juice by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** According to the national metrology technical specifications JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of uncertainty in measurement*, the sources of uncertainty of determination of chlorpyrifos were analyzed. Furthermore, the combined uncertainties and expanded uncertainties were calculated based on the established mathematic models. **Results** The uncertainties of this method mainly came from the preparation of standard curve and the dilution process of samples. The chlorpyrifos content of fruit juice was 41.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the expand uncertainties was 9.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the chlorpyrifos content was $(41.1\pm 9.8) \mu\text{g}/\text{kg}$ ($k=2$). **Conclusion** This method can be used for the uncertainty analysis of chlorpyrifos residues in fruit juices by gas chromatography-tandem mass spectrometry.

KEY WORDS: gas chromatography-tandem mass spectrometry; chlorpyrifos; uncertainty; fruit juice; internal standard curve method

1 引言

毒死蜍, 又名氯吡硫磷、氯蜍硫磷, 化学品名为 O,O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸, 是一种含氯杂

环类的有机磷低毒杀虫剂, 可防治地上、地下农作物的病虫害。自 1987 年毒死蜍在我国取得登记后, 已广泛应用于水稻、柑橘树、棉花等作物^[1]。动物实验证明, 毒死蜍具有甲状腺激素作用, 能刺激大鼠甲状腺激素依赖的垂体

*通讯作者: 许蓉蓉, 主管药师, 主要研究方向为食品药品质量与安全。E-mail: lotus511@qq.com

*Corresponding author: XU Rong-Rong, Pharmacist-in-charge, Liuzhou Institute for Food and Drug Control, Liuzhou 545004, China. E-mail: lotus511@qq.com

细胞增殖,可能会导致婴儿认知功能障碍^[2]。在 GB 2763-2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[3]中对果汁中毒死蜥的最高残留限量(maximum residue limit, MRL)有明确规定。在果汁检测的日常工作中,发现有毒死蜥样品检测呈微弱阳性,当检测结果在限量附近时,实验室出具的检测结果直接关系到样品是否合格的判定,为确保检测结果的可信度,必须进行测量不确定度评价^[4]。中国合格评定国家认可委员会要求,为了提供更科学、完整的检测数据,检测实验室应具有并应用评定测量不确定度的程序^[5]。目前,对于气相色谱-串联质谱法测定果汁中毒死蜥残留量的不确定度评定未见报道。

本研究基于 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[6]、CNAS-CL06: 2006《化学分析中不确定度的评估指南》^[7]、CNAS-CL07《测量不确定度的要求》^[8]和 JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》^[9],依据 GB 23200.8-2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》^[10]中的技术规范及不确定度评定和分析的国内外相关文献^[11-19],对果汁中毒死蜥残留量检测的不确定度进行测定和分析,为实验室质量控制提供科学、准确的依据。

2 材料与方 法

2.1 材 料

市售鲜榨橙汁。

2.2 仪器与试剂

Agilent 7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪(美国安捷伦公司); AE200 电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

甲苯(色谱纯,百灵威科技有限公司); 乙腈(色谱纯,百灵威科技有限公司); 正己烷(色谱纯,百灵威科技有限公司); Envi-18 固相萃取小柱(2.0 g/6 mL, 美国色谱科公司); 石墨化碳氨基二合一固相萃取小柱(500 mg+500 mg/6 mL, 杭州赛析科技有限公司); 毒死蜥标准溶液(100 μg/mL, 不确定度±0.08 μg/mL, 溶剂为丙酮)、环氧七氯标准溶液(100 μg/mL, 不确定度±0.17 μg/mL, 溶剂为正己烷)(农业部环境保护科研检测所)。

2.3 实验方法

2.3.1 仪器条件

(1)气相条件

色谱柱 DB-1701(30 m×0.32 mm, 0.25 μm); 载气为氮气; 恒流分析, 流速 1.0 mL/min; 进样口温度 290 °C, 不分流进样; 柱温: 初始 40 °C, 保持 1 min, 以 30 °C/min 的速度升至 190 °C, 保持 15 min, 再以 30 °C/min 的速度升至 300 °C, 保持 5 min。

(2)质谱条件

电子轰击离子源(electron impact ion source, EI); 电离

能 70 eV; 四级杆温度 150 °C; 离子源温度 230 °C; 传输线温度 280 °C; 溶剂延迟 3.5 min。采用选择离子检测(selected ion monitor, SIM)。毒死蜥和环氧七氯的保留时间和特征离子见表 1。

表 1 化合物的定性和定量离子表
Table 1 Qualitative and quantitative ions of compounds

化合物名称	保留时间(min)	定量离子(<i>m/z</i>)	定性离子(<i>m/z</i>)
环氧七氯	17.697	353	355、351
毒死蜥	15.449	314	258、286

2.3.2 标准储备液和内标溶液的配制

用甲苯充分转移 1.0 mL 环氧七氯标准品至 10 mL 量瓶中, 定容即得内标溶液 10 μg/mL; 用甲苯充分转移 1.0 mL 毒死蜥标准品至 10 mL 量瓶中, 定容即得标准储备液溶液 10 μg/mL。

2.3.3 标准曲线的配制

精密量取 1.0 mL 标准储备液置于 10.0 mL 容量瓶中, 用甲苯稀释并定容至刻度即得 1.0 μg/mL 的标准使用液。取 6 份 1.0 mL 阴性样品溶液, 各精密加入 50 μL 内标溶液, 再分别精密加入 10、30、50 μL 的标准使用液和 10、30、50 μL 的标准储备液, 混匀即得系列标准溶液。以系列标准溶液中毒死蜥与内标物质量比值($m_{\text{毒死蜥}}/m_{\text{内标}}$)为横坐标, 毒死蜥与内标物丰度值比值($A_{\text{毒死蜥}}/A_{\text{内标}}$)为纵坐标, 绘制标准曲线。

2.3.4 样品测定

样品检测参照 GB 23200.8-2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》^[10]。精密称取约 10 g 样品(精确至 0.0001 g)于 100 mL 离心管中, 精密加入 40 mL 乙腈, 超声 15 min, 加入 5 g 氯化钠, 超声 15 min, 后离心。精密量取上清液 20 mL, 上样于经 10 mL 乙腈活化的 Envi-18 柱中, 用 25 mL 乙腈洗脱, 收集洗脱液于烧瓶中, 40 °C 旋转蒸发浓缩至约 1 mL。取石墨化碳氨基二合一柱, 加约 2 cm 高的无水硫酸钠, 用 10 mL 乙腈: 甲苯(3:1, V:V)活化, 把上述 1 mL 浓缩液充分转移上样, 用 35 mL 乙腈: 甲苯(3:1, V:V)洗脱, 收集洗脱液至圆底烧瓶中, 40 °C 旋转蒸发至约 0.5 mL, 用正己烷置换溶剂, 再用正己烷充分转移至 10 mL 离心管中, 氮吹至约 1 mL, 精密加入 50 μL 内标溶液, 涡旋混匀过 0.22 μm 滤膜, 得到样品溶液, 用气相色谱-质谱法测定。以保留时间和离子丰度比定性, 内标曲线法定量。测量数学模型按公式(1)计算。

$$X = \frac{m_{\text{样}} \times N}{M \times \text{Rec}} \quad (1)$$

式中: X 为试样中毒死蜥残留量(mg/kg 或 μg/g); $m_{\text{样}}$ 为样品溶液中测得的毒死蜥质量(g), 由 $A_{\text{样}}/A_{\text{内标}}$ 从标准曲线中反查获得; N 为样品稀释倍数, 数值为 2(无单位); M 为样品的

称样量(g); Rec 为同步加标试验的回收率(%)。

3 结果与分析

3.1 不确定度的来源

根据内标法原理, 由于样品溶液与标准系列溶液始终加入同一份内标物, 在定量计算过程中内标物浓度可约除, 故配制内标溶液时无需精密操作, 不考虑内标物纯度引起的不确定度, 只考虑标准曲线和样品稀释过程中量取内标物时的体积不确定度^[20]。所以影响本实验不确定度的因素有标准物质、样品称量、样品稀释过程、重复性试验和回收率。其中标准物质这一因素受 3 方面影响, 分别是标准物质的纯度、标准曲线的配制和标准曲线的拟合过程。

3.2 不确定度分量的评定

不确定度的评定方式有 2 种: A 类评定, 对在规定测量条件下测得的量值用统计分析得方法进行测量不确定度分量的评定。例如重复性实验产生的不确定度, 以及标准曲线拟合产生的不确定度; B 类评定, 天平称量、标准物质、容量瓶允差、移液管允差、移液器允差、校准和实验温度差异等。由 a/k 计算, 其中 a 一般为最大允差, k 根据选择的概率分布确定^[1]。当缺乏任何信息的情况下, 一般估计为矩形分布(k 取 $\sqrt{3}$)较合理的^[21]。

3.2.1 标准物质引入的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(\text{标})$

(1) 标准物质含量引入的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(\text{标}_p)$

毒死蜱标准品的标准值为 $100 \mu\text{g/mL}$, 不确定度 $\pm 0.08 \mu\text{g/mL}$, 按矩形分布取 $k = \sqrt{3}$ 计算, 标准品的不确定度为 $\mu(\text{标}_p) = 0.08 / \sqrt{3} = 0.05 (\mu\text{g/mL})$, 毒死蜱标准品的相对标准不确定度为 $\mu_{rel}(\text{标}_p) = 0.05 / 100 = 0.0005$

(2) 标准曲线配制过程引入的相对标准不确定度

$\mu_{rel}(\text{标}_V)$

标准曲线配制过程引入的不确定度主要来源于量具的允差和环境温度引起的体积变化 2 个方面。实验中使用了 $100 \mu\text{L}$ 移液枪 12 次、 10 mL 容量瓶 3 次、 1 mL 单标线吸管 1 次。根据 JJG 646-2006《移液器》^[22] 检定规程和 JJG 196-2006《常用玻璃量器》^[23] 检定规程规定的最大允

许误差, 根据公式(2)计算量具允差引入的相对标准不确定度; 量具在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 校准, 实验温度在 $(20 \pm 4) \text{ }^\circ\text{C}$ 范围波动, 根据 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时有机溶剂的体积膨胀系数为 $1 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ^[7], 按公式(3)计算环境温度引起的相对标准不确定度。

根据各分量(见表 2)合成标准曲线配制过程引入的相对标准不确定度为:

$$\mu_{rel}(\text{标}_V) = \sqrt{\frac{3 \times 0.003^2 + 0.005^2 + 8 \times 0.017^2}{2 \times 0.046^2 + 2 \times 0.046^2}} = 0.104$$

$$\mu_{rel}(V_{\text{校准}}) = \frac{a_{\text{校准}}}{k \times V} \quad (2)$$

式中: a 为玻璃量具校准引起的体积偏差, k 取根号 3(按矩形分布计算), V 为使用体积

$$\mu_{rel}(V_{\text{温度}}) = \frac{a_{\text{温度}}}{k \times V} \quad (3)$$

式中: a 为温度波动引起的体积偏差, 等于温度波动 \times 液体膨胀系数 \times 使用体积, k 取根号 3(按矩形分布计算), V 为使用体积。

(3) 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(\rho)$

本研究对 6 个不同浓度的毒死蜱标准溶液进行了测定, 每个浓度测定 1 次, 共测定 6 次, 进行标准曲线拟合的总点数为 6, 结果见表 3。以系列标准溶液中毒死蜱与内标物质量比值为横坐标, 毒死蜱与内标物丰度比值为纵坐标, 得到的回归方程为 $y = 1.1773x - 0.0101$, $r^2 = 0.9971$ (见表 3)。根据公式(4)计算纵坐标标准溶液峰面积预测值所产生的标准误差 $s(y) = 0.028$ 。

对样品溶液进行 6 次重复测定, 待测样溶液按回归方程计算的平均 $m_{\text{样}}/m_{\text{内标}}$ 为 0.369(见表 4)。根据公式(5)计算最小二乘法拟合标准曲线的过程引入的标准不确定度

$$\mu(\rho) = \frac{0.028}{1.1773} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{(0.186 - 0.30)^2}{(0.03 - 0.30)^2 + (0.07 - 0.30)^2 + (0.09 - 0.30)^2 + (0.21 - 0.30)^2 + (0.56 - 0.30)^2 + (1.02 - 0.30)^2}} = 0.014$$

则拟合曲线引入的相对标准不确定度为: $\mu_{rel}(\rho) = 0.014 / 0.369 = 0.038$ 。

表 2 玻璃量具和移液器的相对标准不确定度

Table 2 Relative standard uncertainty of glass container and locomotive pipette

量具	使用容量 (mL)	使用次数	容量允差	相对标准不确定度 $\mu_{rel}(V_{\text{校准}})$	相对标准不确定度 $\mu_{rel}(V_{\text{温度}})$	相对合成标准不确定度 $\sqrt{\mu_{rel}^2(V_{\text{校准}}) + \mu_{rel}^2(V_{\text{温度}})}$
10 mL 容量瓶(A 级)	10.0	3	± 0.020	0.001	0.0023	$\mu_{rel}(10) = 0.003$
1 mL 单标线吸管(A 级)	1.0	1	± 0.007	0.004	0.0023	$\mu_{rel}(1) = 0.005$
100 μL 移液枪(A 级)	50.0	8	$\pm 3.0\%$	0.017	0.0023	$\mu_{rel}(0.05) = 0.017$
	30.0	2	$\pm 8.0\%$	0.046	0.0023	$\mu_{rel}(0.03) = 0.046$
	10.0	2	$\pm 8.0\%$	0.046	0.0023	$\mu_{rel}(0.01) = 0.046$

$$S(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 2}} \quad (4)$$

式中: n 为进行标准曲线拟合总点数; y_i 为各标液浓度对应的响应值; \bar{y} 为各标液浓度代入直线方程计算出的理论值。

$$\mu(\rho) = \frac{S(y)}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}} \quad (5)$$

式中: n 为进行标准曲线拟合总点数; p 为样品重复测定的次数; x_0 为待测样品以曲线校正所得质量比值的均值; x 为纵坐标各点代入直线方程计算出的理论值; \bar{x} 为标准曲线横坐标各点的平均值; b 为直线斜率。

(4) 根据上述各不确定度分量计算标准物质引入的相对标准合成不确定度

$$\begin{aligned} \mu_{rel}(\text{标}) &= \sqrt{\mu_{rel}^2(\text{标}_p) + \mu_{rel}^2(\text{标}_v) + \mu_{rel}^2(\text{标}_\rho)} \\ &= \sqrt{0.0005^2 + 0.104^2 + 0.038^2} = 0.11 \end{aligned}$$

3.2.2 称量引入的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(\text{样}_m)$

根据 2.3 实验方法, 称样量为 10 g, 精确至 0.0001 g, 根据 JJG 1036-2008《电子天平》^[24] 检定规程, 称量所用天平最大允许误差为 ± 0.5 mg, 按均匀分布 $k = \sqrt{3}$ 计算, 由天平误差导致的样品质量的标准不确定度为: $\mu(\text{样}_m) = a/k = 0.5/\sqrt{3} = 0.29$ mg; 相对标准不确定度 $\mu_{rel}(\text{样}_m) = \mu(\text{样}_m)/m = 0.29/10/1000 = 0.00003$

3.2.3 样品稀释过程引入的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(\text{样}_v)$

样品稀释过程引入的不确定度主要来源于量具的允差和环境温度引起的体积变化 2 个方面。实验中使用了 100 μL 移液枪 6 次、20 mL 单标线吸量管 6 次和 50 mL 分度吸量管 6 次。根据 JJG 646-2006《移液器》^[22] 检定规程和 JJG 196-2006《常用玻璃量器》^[23] 检定规程规定的最大允许误差, 根据公式(2)计算量具允差引入的相对标准不确定度; 量具在 20 $^{\circ}\text{C}$ 校准, 实验温度在 (20 ± 4) $^{\circ}\text{C}$ 范围波动, 根据 20 $^{\circ}\text{C}$ 时有机溶剂的体积膨胀系数为 $1 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ ^[17], 按公式(3)计算环境温度引起的相对标准不确定度。根据各分量(见表 5)合成样品稀释过程引入的相对标准不确定度为:

$$\mu_{rel}(\text{样}_v) = \sqrt{6 \times 0.003^2 + 6 \times 0.002^2 + 6 \times 0.017^2} = 0.043$$

3.2.4 重复性引入的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(\omega)$

本实验对样品进行了 6 次平行测定, 6 次测定结果见表 4。按 A 类评定应用贝塞尔公式计算实验重复性引入的标准不确定度为: $\mu(\omega) = 1.2/\sqrt{6} = 0.49$ $\mu\text{g}/\text{kg}$; 相对标准不确定度为 $\mu_{rel}(\omega) = \mu(\omega)/\bar{R} = 0.49/37.1 = 0.013$

3.2.5 回收率引入的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(\text{Rec})$

对样品进行了 6 次加标实验, 测定结果见表 6。CNAS-GL06《化学分析中不确定度的评定指南》^[7] 中要求校正明显的系统误差。使用公式(6)对回收率进行显著性检验。在自由度为 5, 置信概率为 95% 下, $t_{0.95}(5) = 2.57$ 。当检验值 $t \geq 2.57$, 则与回收率 100% 有显著性差异, 必须使用回收率修正结果; 当 $t < 2.57$, 则无显著性差异, 不必采用回收率修正结果。

表 3 校准曲线
Table 3 Calibration curve

线性横坐标 $x_i(m_{\text{毒死蜥}}/m_{\text{内标}})$	线性纵坐标 $y_i(A_{\text{毒死蜥}}/A_{\text{内标}})$	直线方程	理论 x 值	理论 y 值	$y_i - y$
0.02	0.021600	$y = 1.1773x - 0.0101$	0.03	0.013446	0.008154
0.06	0.067190		0.07	0.060538	0.006652
0.10	0.099056		0.09	0.107630	-0.008574
0.20	0.239972		0.21	0.225360	0.014612
0.60	0.650826		0.56	0.696280	-0.045454
1.00	1.191814		1.02	1.167200	0.024614
均值	0.30				

表 4 样品测定结果
Table 4 Determination results of samples

	1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差
取样量(g)	10.0530	10.0125	10.2692	9.8106	10.0289	10.0052	10.0300	0.15
$m_{\text{样}}/m_{\text{内标}}$	0.374	0.395	0.374	0.340	0.370	0.358	0.369	0.018
含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	37.2	39.4	36.4	37.1	36.9	35.8	37.1	1.2

表 5 玻璃量具和移液器的相对标准不确定度
Table 5 Relative standard uncertainty of glass container and locomotive pipette

量具	使用容量(mL)	使用次数	容量允差	相对标准不确定度 $\mu_{rel}(V_{校准})$	相对标准不确定度 $\mu_{rel}(V_{温度})$	相对合成标准不确定度 $\sqrt{\mu_{rel}^2(V_{校准}) + \mu_{rel}^2(V_{温度})}$
50 mL 分度吸量管(A 级)	40.0	6	±0.020	0.001	0.0023	$\mu_{rel}(10)=0.003$
20 mL 单标线吸量管(A 级)	20.0	6	±0.007	0.001	0.0023	$\mu_{rel}(1)=0.002$
100 μ L 移液枪(A 级)	50.0	6	±3.0%	0.017	0.0023	$\mu_{rel}(0.05)=0.017$

表 6 回收率测定结果
Table 6 Determination results of recoveries

	1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差
回收率(%)	87.4	92.9	91.06	90.22	89.52	90.18	90.21	1.8

按 A 类评定应用贝塞尔公式计算回收率引入的标准不确定度为： $\mu(Rec)=1.8\%/\sqrt{6}=0.73\%$ ；代入公式(6)
 $t=|100\%-90.21\%|/0.73\%=13.41$

$$t = \frac{|100\% - Rec|}{\mu(Rec)} \quad (6)$$

本实验的 t 值结果大于 2.57, 表明回收率测定结果与回收率 100% 有显著性差异, 使用回收率修正测定结果如下: $37.1/90.21\%=41.1 \mu\text{g}/\text{kg}$

当回收率作为计算公式中的一部分时, 回收率的相对标准不确定度为:

$$\mu_{rel}(Rec) = \mu(Rec) / \overline{Rec} = 0.73\% / 90.21\% = 0.008$$

3.3 不确定度的合成

毒死蜱残留量的相对合成标准不确定度为

$$\mu_{rel}(c) = \sqrt{\mu_{rel}^2(\text{标}) + \mu_{rel}^2(\text{样}_m) + \mu_{rel}^2(\text{样}_v) + \mu_{rel}^2(Rec) + \mu_{rel}^2(\omega)}$$

$$= \sqrt{0.11^2 + 0.00003^2 + 0.043^2 + 0.013^2 + 0.008^2} = 0.12$$

折算成合成标准不确定度 $\mu(c) = \mu_{rel}(c) = 41.1 \times 0.12 = 4.9 \mu\text{g}/\text{kg}$

3.4 扩展不确定度和结果表示

按 95% 的置信概率下, 取包含因子 $k=2$, 计算扩展不确定度为 $U(c) = k \times \mu(c) = 2 \times 4.9 = 9.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。样品中毒死蜱的残留量表示为 $(41.1 \pm 9.8) \mu\text{g}/\text{kg}$ ($k=2$)。

4 讨论

本研究对使用气相色谱串联质谱法进行果汁中毒死蜱测定的不确定度来源进行了较全面的分析, 根据各大分量的相对标准不确定度汇总(见表 7), 在标准品校正方面标准曲线配制过程是其不确定度的主要来源, 在该过程中移液器的使用是不确定度的主要来源(见表 2 和表 5), 如能使用精度更高的量具代替移液器, 可减小测量数据的不确

定度, 从而提高检测质量。其次样品稀释过程和重复性实验引入的不确定度相对较高, 样品经过 2 次浓缩、2 次转移和 2 次固相萃取柱净化, 过程复杂, 建议寻找类似 TPT 茶叶净化柱^[25], 把 3 种净化剂合并于一体固相萃取柱, 在不违背国标原理的情况下减少前处理步骤, 降低不确定度。

表 7 毒死蜱测定中各分量的相对标准不确定度
Table 7 Relative standard uncertainty of each component in the determination of chlorpyrifos

符号	来源	评定方法	量值
$\mu_{rel}(\text{标}_p)$	标准物质含量	B 类评定	0.0005
$\mu_{rel}(\text{标}_v)$	标准曲线配制过程	B 类评定	0.104
$\mu_{rel}(\text{标}_m)$	标准曲线拟合过程	A 类评定	0.018
$\mu_{rel}(\text{样}_m)$	样品称量	B 类评定	0.00003
$\mu_{rel}(\text{样}_v)$	样品稀释过程	B 类评定	0.043
$\mu_{rel}(Rec)$	回收率	A 类评定	0.008
$\mu_{rel}(\omega)$	重复性试验	A 类评定	0.013

参考文献

- [1] 周艳明, 朴秀英, 王晓军, 等. 固相萃取-气相色谱方法测定水中毒死蜱含量的不确定度评定[J]. 农药科学与管理, 2015, 36(7): 42-45.
Zhou YM, Piao XY, Wang XJ, et al. Evaluation of uncertainty in determination of chlorpyrifos in water by solid-phase extraction and gas chromatography [J]. Pest Sci Admin, 2015, 36(7): 42-45.
- [2] 余振华, 韩舜愈, 盛文军. 超声波处理降解苹果汁中的农药毒死蜱[J]. 甘肃农业大学学报, 2016, 51(1): 138-143.
Yu ZH, Han SY, Sheng WJ. Decrease of chlorpyrifos in apple juice by ultrasonic treatment [J]. J Gansu Agric Univ, 2016, 51(1): 138-143.
- [3] GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].

- [4] 王吉祥, 张学忠, 王亚琴, 等. 气相色谱法和气相色谱-质谱法测定茶叶中联苯菊酯的不确定度评定[J]. 食品科学, 2014, 35(12): 200-203.
Wang JX, Zhang XZ, Wang YQ, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of bifenthrin in tea by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Sci, 2014, 35(12): 200-203.
- [5] ISO/IEC 17025:2005 CNAS-CL01 检测和校准实验室能力认可准则[S]. ISO/IEC 17025:2005 CNAS-CL01 Accreditation criteria for the competence of testing and calibration laboratories [S].
- [6] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. JJF1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [7] CNAS-CL06 化学分析中不确定度的评估指南[S]. CNAS-GL06 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].
- [8] CNAS-CL07 测量不确定度的要求[S]. CNAS-CL07 Requirements for measurement uncertainty [S].
- [9] JJF1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S]. JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement [S].
- [10] GB 23200.8-2016 食品安全国家标准 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. GB 23200.8-2016 National food safety standards-Determination of 500 kinds of pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [11] 程家丽, 刘婷婷, 马彦宁, 等. 液相色谱法测定保健食品中番茄红素的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4653-4658.
Cheng JL, Liu TT, Ma YN, *et al.* Uncertainty evaluation of the determination of lycopene in health food by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(11): 4653-4658.
- [12] 陈永元, 乐琼. 乳制品中非蛋白氮含量测定的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 829-833.
Chen YY, Le Q. Evaluation of uncertainty in determination of non-protein nitrogen in dairy products [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(2): 829-833.
- [13] 王桂芬, 聂煜, 李彪, 等. 烟熏肉制品中多环芳烃测定的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(10): 4075-4081.
Wang GQ, Nie Y, Li B, *et al.* Uncertainty evaluation of determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke-dried meat products [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(10): 4075-4081.
- [14] 高杨, 郑玉山, 巴特尔. 气相色谱-串联质谱法测定牛奶中有机磷残留的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(10): 4237-4241.
Gao Y, Zheng YS, Ba TE. Uncertainty evaluation of organophosphorus residues in milk determination by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(10): 4237-4241.
- [15] Zhang F, Du X, Zhao Y, *et al.* Uncertainty evaluation of determination of allyl isothiocyanate in rapeseed meal with gas chromatography by internal standard method [J]. J Chin Cere Oils Assoc, 2014, 29(6): 112-117.
- [16] Pitarch-Motellón J, Roig-Navarro AF, Sancho JV, *et al.* Evaluation of uncertainty sources in the determination of testosterone in urine by calibration-based and isotope dilution quantification using ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2017, 15(8): 73-80.
- [17] Qing KR, Xiao NJ, Yan Z, *et al.* Evaluation of uncertainty in analysis of nitrite in water by high performance liquid chromatography [J]. Adv Mater Res, 2013, 2438(718): 863-867.
- [18] Wen XD, Zhou Z, Pan WY, *et al.* Evaluation of uncertainty for the determination of magnesium oxide content in limestone by the atomic absorption spectrometry [J]. Appl Mech Mater, 2015, 3727(707): 283-288.
- [19] Dai YC, Zou DS, Tian LF, *et al.* Evaluation of the uncertainty of determination zinc in cast aluminum alloy ingots by photoelectric direct reading spectrometry [J]. Appl Mech Mater, 2013, 2748(427): 1301-1305.
- [20] 赖添财, 蔡恩兴. GC-MS 内标法测定苹果中哒螨灵残留量不确定度的评定[J]. 山西农业科学, 2013, 41(9): 959-962.
Lai TC, Cai EX. Uncertainty evaluation of the pyridaben residues in apples by correction factors of internal standard method in GC-MS [J]. J Shanxi Agric Sci, 2013, 41(9): 959-962.
- [21] 王竹天. 食品卫生检验方法(理化部分)注解(上)[M]. 北京: 中国质检出版社, 2013.
Wang ZT. Methods of food hygienic analysis (physical-chemical) note (upper) [M]. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2013.
- [22] JJG 646-2006 移液器[S]. JJG 646-2006 Locomotive pipette [S].
- [23] JJG 196-2006 常用玻璃量器[S]. JJG 196-2006 Working glass container [S].
- [24] JJG 1036-2008 电子天平[S]. JJG 1036-2008 Electronic balance [S].
- [25] GB 23200.13-2016 食品安全国家标准 茶叶中448种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法[S]. GB 23200.13-2016 National Food Safety Standards-Determination of 448 pesticides residues in tea-Liquid chromatography-mass spectrometry [S].

(责任编辑: 霍安琪)

作者简介



许蓉蓉, 主管药师, 主要研究方向为食品药品质量与安全。
E-mail: lotus511@qq.com