

气相色谱-质谱法测定柑橘中丙溴磷的不确定度评定

苏海雁*

(广西-东盟食品药品安全检验检测中心, 南宁 530021)

摘 要: **目的** 建立气相色谱-质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定柑橘中丙溴磷不确定度的评定模型。**方法** 根据 CNAS-GL006:2018《化学分析中不确定度的评估指南》, 分析气相色谱-质谱法测定柑橘中丙溴磷的不确定度来源, 建立科学的数学模型并量化各个影响分量, 得到丙溴磷测定结果的拓展不确定度。**结果** 气相色谱-质谱法测定丙溴磷时, 对于结果的不确定度影响顺序为: 标准曲线的稀释配制过程>线性拟合>样品的前处理过程, 当柑橘中丙溴磷含量为 0.15 mg/kg 时, 其拓展不确定度为 0.04 mg/kg($k=2$)。**结论** 该评估模型为气相色谱-质谱法测定丙溴磷, 内标法进行定量时的不确定度的评估提供了参考依据。

关键词: 不确定度; 气相色谱-质谱法; 丙溴磷; 柑橘

Uncertainty evaluation for the determination of profenofos in citrus by gas chromatography-tandem mass spectrometry

SU Hai-Yan*

(Guangxi-Asean Center for Food and Drug Safety Control, Nanning 530021, China)

ABSTRACT: Objective To establish a evaluation model of uncertainty for determination of profenofos in citrus by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** According to the CNAS-GL006:2018 *Evaluation guide for uncertainty in chemical analysis*, the source of uncertainty for determination of phosphorus bromide in citrus by gas chromatography-mass spectrometry was analyzed, and a scientific mathematical model was established to quantify the influence components. **Results** The order of influence of uncertainty on the result of determination of profenofos by GC-MS/MS was as follow: The dilution preparation process of the standard curve>linear fitting>the pre-treatment process of sample. When the content of profenofos in citrus was 0.15 mg/kg, the extension uncertainty was 0.04 mg/kg ($k=2$). **Conclusion** The evaluation model provides a reference for the evaluation of uncertainty in quantitative analysis in the determination of profenofos by GC-MS/MS.

KEY WORDS: uncertainty; gas chromatography-tandem mass spectrometry; profenofos; citrus

基金项目: 广西食品药品监督管理局研究项目(桂食药科 2018-12)

Fund: Supported by Guangxi Food and Medical Products Administration Research Project (Guangxi Food and Medical department 2018-12)

*通讯作者: 苏海雁, 助理工程师, 主要研究方向为食品检验检测技术。E-mail: 1016669779@qq.com

*Corresponding author: SU Hai-Yan, Assistant Engineer, Guangxi-Asean Center for Food and Drug Safety Control, No.9, Qinghu Road, Nanning 530021, China. E-mail: 1016669779@qq.com

1 引言

在 2018 年对果蔬农药残留的监督抽查中发现, 柑橘全果中丙溴磷残留量不合格率较高^[1-5]。丙溴磷主要用于防治果蔬上的有害昆虫和螨虫类, 是农业生产中常用的中等毒性的有机磷杀虫剂^[6,7], 超标使用必然会损害人体健康。依据中国实验室国家认可委员会 CNAS-CL01:2018《检测与校准实验室能力认可准则》的要求, 开展检测的实验室应评定测量不确定度^[8], 为检测数据提供可靠有力的依托, 避免与客户产生不必要的质疑或纠纷。本实验通过 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》^[9]检测柑橘中丙溴磷残留量, 参照 CNAS-GL006:2018《化学分析中不确定度的评估指南》^[10]、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[11]和 JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》^[12]进行不确定度评定, 以期合理地表征被测量的分散性, 反映测量结果质量。当测量结果接近限量值时, 为检品是否判定为合格提供依据, 同时也期望为实验室的日常质量控制提供参考^[13,14]。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

实验用柑橘购于超市。

丙溴磷标准品(99.0%±0.5%)、内环氧七氯标准品(99.14%±0.49%, 德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司); Envi-18 柱(12 mL, 2.0 g)、Envi-Carb 柱(6 mL, 0.5 g)、Sep-Pak 氨丙基柱(3mL, 0.5 g, 美国 Waters 公司)。

无水硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氯化钠(分析纯, 广东光华科技股份有限公司); 丙酮、乙腈、正己烷、甲苯(色谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司)。

2.2 仪器与设备

TSQ8000evo 型气相色谱-质谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); DB-5Ms UI 柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 美国 Agilent 公司); XS205 DU 电子天平(感量 0.1 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司); KS 260 摇床、Vortex 3 涡旋振荡器(德国 IKA 公司); Multifuge X3R 冷冻离心机(美国 Thermo Fisher 公司); Multivap 氮吹仪(美国 Organomation 公司); Gradient A10 Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司); FA25-20G 型均质器(上海弗鲁克流体机械制造有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 储备液的配制

准确称取 10 mg 丙溴磷标准品于 10 mL 容量瓶中, 用丙酮稀释定容至刻度, 配制成 1 mg/mL 标准储备液, 避光, -20 °C 冰箱保存。

2.3.2 内标溶液的配制

准确称取 10 mg 内环氧七氯标准品于 10 mL 容量瓶中, 用丙酮稀释定容至刻度, 配制成 1 mg/mL 内标储备液, 避光, -20 °C 冰箱保存。

2.3.3 标准曲线溶液的配制

将标准储备液逐级稀释成 100 μg/mL 的标准中间液, 10 μg/mL 的标准工作液, 分别移取标准工作液 50 μL、标准中间液 10、20、30、40、50 μL 于 6 支空白离心管中, 补足样品空白基质提取液至 1.0 mL, 加入 40 μL 的内标溶液(2.3.2), 配制成浓度为 500、1000、2000、3000、4000、5000 ng/mL 的基质标准系列曲线。现用现配。

2.3.4 样品前处理

称取 10 g 试样 8 份分别置于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 用均质器在 15000 r/min 匀浆提取 1 min, 加入 2.5 g 氯化钠, 再匀浆提取 1 min, 将离心管放入离心机, 在 3000 r/min 离心 5 min。取上清液 10 mL 待净化。

将 Envi-18 柱放入固定架上, 加样前先用 10 mL 乙腈预洗柱, 下接鸡心瓶, 移入上述 10 mL 提取液, 并用 15 mL 乙腈洗柱, 将收集的溶液在 40 °C 水浴中旋转浓缩至约 1 mL, 备用。

在 Envi-Carb 柱中加入约 2 cm 高无水硫酸钠, 将该柱连接在 Sep-Pak 氨丙基柱顶部, 将串联柱下接鸡心瓶放在固定架上。加样前先用 4 mL 乙腈+甲苯(3:1, V:V)预淋洗, 当液面到达硫酸钠顶部时, 迅速将样品浓缩液转移至净化柱上, 分 3 次各用 2 mL 乙腈+甲苯(3:1, V:V)洗涤样液瓶, 并将洗涤液移入柱中。在串联柱上加 50 mL 贮液器, 用 25 mL 乙腈+甲苯(3:1, V:V)洗涤串联柱, 收集所有流出液于鸡心瓶中, 并在 40 °C 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL。每次加入 5 mL 正己烷在 40 °C 水浴中旋转蒸发, 进行溶剂交换二次, 定容至 1 mL, 加入 40 μL 内标溶液, 混匀, 过滤, 用于气相色谱-质谱测定。

2.3.5 仪器条件

升温程序: 初始温度 40 °C, 保持 1.5 min; 25 °C/min 升至 90 °C, 保持 1.5 min; 25 °C/min 升至 180 °C, 保持 0 min; 5 °C/min 升至 280 °C, 保持 0 min; 10 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min; 载气流速为 1.2 mL/min; 进样量: 1 μL; 不分流进样。电子轰击离子(electron impact, EI)源, 溶剂延迟时间为 6 min, 采集方式: 选择离子监测(selected ion monitoring, SIM)模式, 质谱条件如表 1。

表 1 丙溴磷主要质谱参数
Table 1 Main mass spectrometric parameters of detecting profenofos

中文名称	英文名称	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
丙溴磷	profenofos	339	297、374
环氧七氯	heptachlor-epoxide	353	351、355

3 结果与分析

3.1 数学模型

$$X = C_S \times \frac{A}{A_S} \times \frac{C_i}{C_{Si}} \times \frac{A_{Si}}{A_i} \times \frac{V}{m} \times f$$

X : 试样中被测物残留量, mg/kg;

C_S : 基质标准工作溶液中被测物的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

A : 试样溶液中被测物的色谱峰面积;

A_S : 基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积;

C_i : 试样溶液中内标物的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_{Si} : 基质标准工作溶液中内标物的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

A_{Si} : 基质标准工作溶液中内标物的色谱峰面积;

A_i : 试样溶液中内标物的色谱峰面积;

V : 样液最终定容体积, mL;

m : 试样的质量, g;

f : 校正值。

3.2 不确定度的来源分析及量化

3.2.1 标准储备液配制过程引入的不确定度

称取约 10 mg 丙溴磷标准物质, 用丙酮定容至 10 mL。

(1) 天平称量引入的不确定度

校准: 天平检定证书给出的示值允许误差: ± 0.05 mg,

服从均匀分布, 其标准不确定度为:

$$U_{\text{允差}}(M_1) = 0.05/\sqrt{3} = 0.02887 \text{ mg};$$

减量法称量, 由此产生的标准不确定度为:

$$U_c(M_1) = \sqrt{2 \times 0.02887^2} = 0.04083 \text{ mg};$$

称量标准物质 $M_1 = 10.80$ mg, 则标准物质 M_1 的相对不确定度为:

$$U_c(M_1)/M_1 = 0.04083/10.80 = 0.003781。$$

(2) 标准物质的纯度引入的不确定度, 证书给出的标准不确定度为:

$$U(P_1) = 0.5\%;$$

纯度为 99.0%, 相对标准不确定度为:

$$U(P_1)/P_1 = 0.5/99.0 = 0.005051。$$

(3) 标准储备液定容引入的不确定度

校准: 按照 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[15]

10 mL A 级容量瓶最大容量允许误差为 ± 0.02 mL, 按照均匀分布, 其产生的不确定度为:

$$U_{\text{允差}}(V_1) = 0.02/\sqrt{3} = 0.01155 \text{ mL};$$

温度: 设实验室温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 丙酮在 20°C 时的体积膨胀系数为 $1.49 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 按均匀分布, 其产生的不确定度为:

$$U_{\text{温度}}(V_1) = 1.49 \times 10^{-3} \times 5 \times 10/\sqrt{3} = 0.04301 \text{ mL};$$

由以上 2 项引入的合成相对标准不确定度为

$$U_c(V_1)/V_1 = \sqrt{0.01155^2 + 0.04301^2}/10 = 0.004453;$$

综上所述, 标准储备溶液配制过程引入的合成相对标准不确定度为

$$U_c(\text{储备液}) = \sqrt{0.003781^2 + 0.005051^2 + 0.004453^2} = 0.007723。$$

3.2.2 内标储备液配制引入的不确定度

内标法进行定量时与内标的浓度没有关系, 只与加入的量有关系, 故内标储备液配制过程的不确定度不需要考虑。

3.2.3 标准系列曲线溶液配制过程引入的不确定度

标准系列曲线为基质加标曲线, 配制过程的不确定度主要由移液枪移取的体积、玻璃量器定容的体积、实验室的温度等引起^[16,17]。

1) 标准溶液稀释引入的不确定度

(1) 标准中间液: 吸取 1.0 mL 标准储备液, 用丙酮定容至 10 mL, 配制后浓度约为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

按照 JJG 646-2006《移液器检定规程》^[18] 1000 μL 移液枪吸取 1000 μL 溶液允许误差为 1.0%, 按均匀分布, 其标准不确定度为:

$$U_{\text{允差}}(V_2) = 1.0\% \times 1/\sqrt{3} = 0.005774 \text{ mL};$$

温度: 设实验室温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 丙酮在 20°C 时的体积膨胀系数为 $1.49 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 按均匀分布, 其标准不确定度为:

$$U_{\text{温度}}(V_2) = 1.49 \times 10^{-3} \times 5 \times 1/\sqrt{3} = 0.004301 \text{ mL};$$

由移液枪吸液引入的合成相对标准不确定度为:

$$U_c(V_2)/V_2 = \sqrt{0.005774^2 + 0.004301^2}/1 = 0.007200;$$

10 mL A 级容量瓶最大容量允许误差为 ± 0.02 mL, 按照均匀分布, 其标准不确定度为:

$$U_{\text{允差}}(V_3) = 0.02/\sqrt{3} = 0.01155 \text{ mL};$$

温度: 设实验室温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 丙酮在 20°C 时的体积膨胀系数为 $1.49 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 按均匀分布, 其标准不确定度为:

$$U_{\text{温度}}(V_3) = 1.49 \times 10^{-3} \times 5 \times 10/\sqrt{3} = 0.04301 \text{ mL};$$

由 10 mL A 级容量瓶定容引入的合成相对标准不确定度为

$$U_c(V_3)/V_3 = \sqrt{0.01155^2 + 0.04301^2}/10 = 0.004453;$$

综上所述, 标准中间液配制过程引入的合成相对标准不确定度为

$$U_c(\text{中间液}) = \sqrt{0.007200^2 + 0.004453^2} = 0.008466。$$

(2) 标准工作液: 吸取 1.0 mL 标准中间液, 用丙酮定容至 10 mL, 配制后浓度约为 10 $\mu\text{g/mL}$, 其标准不确定度的分析及量化与标准中间液的配制相同。

2) 标准系列曲线溶液配制引入的不确定度见表 2。

加入 40 μL 内标溶液带入的不确定度:

由移液枪引入的不确定度: $40 \times 3\%/\sqrt{3} = 0.6928 \mu\text{L}$;

由温差引入的不确定度: $1.49 \times 10^{-3} \times 5 \times 40/\sqrt{3} = 0.1721 \mu\text{L}$;

合成相对标准不确定度: $\sqrt{0.6928^2 + 0.1721^2}/40 = 0.01785$;

表 2 标准系列曲线溶液配制过程引入的不确定度分析结果表
Table 2 Uncertainty analysis results introduced by the preparation process of standard series curve

	std1	std2	std3	std4	std5	std6
移取标液体积/ μL	50	10	20	30	40	50
100 μL 移液枪误差	3.0%	8.0%	8.0%	8.0%	3.0%	3.0%
移取基质溶液体积/ mL	0.95	0.99	0.98	0.97	0.96	0.95
1000 μL 移液枪误差	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
实验室温差/ $\pm^\circ\text{C}$	5					
均匀分布系数	1.732					
溶剂膨胀系数/ $(^\circ\text{C})$	0.00149					
标液 $U_{\text{允差}}(\text{V})/\mu\text{L}$	0.86603	0.46188	0.92376	1.38564	0.69282	0.86603
标液 $U_{\text{温度}}(\text{V})/\mu\text{L}$	0.21506	0.04301	0.08603	0.12904	0.17205	0.21506
标液 $U_{\text{c}}(\text{V})/\text{V}$	0.01785	0.04639	0.04639	0.04639	0.01785	0.01785
标液移取合成相对标准不确定度	0.08609					
标液 $U_{\text{允差}}(\text{V})/\text{mL}$	0.005485	0.005716	0.005658	0.005600	0.005543	0.005485
标液 $U_{\text{温度}}(\text{V})/\text{mL}$	0.004086	0.004258	0.004215	0.004172	0.004129	0.004086
标液 $U_{\text{c}}(\text{V})/\text{V}$	0.007200	0.007200	0.007199	0.007199	0.007200	0.007200
基质移取合成相对标准不确定度	0.01764					

6 次加入内标带入的总相对标准不确定度为:
 $\sqrt{0.01785^2 \times 6} = 0.04372$;

综上所述, 标准系列曲线溶液配制引入的合成相对标准不确定度为:

$$U_{\text{c}}(\text{标曲配制}) = \sqrt{0.08609^2 + 0.01764^2 + 0.04372^2} = 0.09815.$$

3.2.4 样品引入的不确定度

1) 样品前处理过程引入的不确定度分析

实验中, 我们严格按照标准方法执行, 得到样品回收率分别为 86.4%、90.6%, 均在合理的数值范围内, 但是为了考察前处理过程中哪一个步骤对不确定度的贡献较大, 因此对操作步骤进行逐步考量。

(1) 20 mL A 级单标线吸量管容量允许误差为 $\pm 0.030 \text{ mL}$, 按均匀分布, 其标准不确定度为:

$$U_{\text{允差}}(\text{V}_3) = 0.03/\sqrt{3} = 0.01732 \text{ mL};$$

温度: 设实验室温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 乙腈在 20°C 时的体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 按均匀分布, 其产生的标准不确定度为:

$$U_{\text{温度}}(\text{V}_3) = 1.37 \times 10^{-3} \times 5 \times 20/\sqrt{3} = 0.07910 \text{ mL};$$

由以上两项引入的合成相对标准不确定度为

$$U_{\text{c}}(\text{V}_3)/\text{V}_3 = \sqrt{0.01732^2 + 0.07910^2}/20 = 0.004049.$$

(2) 10 mL 移液枪移取 10 mL 溶液允许误差为 0.6%, 按均匀分布, 其标准不确定度为:

$$U_{\text{允差}}(\text{V}_4) = 0.6\% \times 10/\sqrt{3} = 0.03464 \text{ mL};$$

温度: 设实验室温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 乙腈在 20°C 时的

体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 按均匀分布, 其产生的标准不确定度为:

$$U_{\text{温度}}(\text{V}_4) = 1.37 \times 10^{-3} \times 5 \times 10/\sqrt{3} = 0.03955 \text{ mL};$$

由以上两项引入的合成相对标准不确定度为

$$U_{\text{c}}(\text{V}_4)/\text{V}_4 = \sqrt{0.03464^2 + 0.03955^2}/10 = 0.005258.$$

(3) 1 mL 移液枪移取 1 mL 溶液允许误差为 1.0%, 按均匀分布, 其标准不确定度为:

$$U_{\text{允差}}(\text{V}_5) = 1.0\% \times 1/\sqrt{3} = 0.005774 \text{ mL};$$

温度: 设实验室温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 乙腈在 20°C 时的体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 按均匀分布, 其产生的标准不确定度为:

$$U_{\text{温度}}(\text{V}_5) = 1.37 \times 10^{-3} \times 5 \times 1/\sqrt{3} = 0.003955 \text{ mL};$$

由以上两项引入的合成相对标准不确定度为

$$U_{\text{c}}(\text{V}_5)/\text{V}_5 = \sqrt{0.005774^2 + 0.003955^2}/1 = 0.006999.$$

(4) 100 μL 移液枪吸取 40 μL 溶液允许误差为 3.0%, 按均匀分布, 其标准不确定度为:

$$\text{由移液枪引入的不确定度: } 40 \times 3\%/\sqrt{3} = 0.6928 \mu\text{L};$$

$$\text{由温差引入的不确定度: } 1.49 \times 10^{-3} \times 5 \times 40/\sqrt{3} = 0.1721 \mu\text{L};$$

$$\text{合成相对标准不确定度: } \sqrt{0.6928^2 + 0.1721^2}/40 = 0.01785;$$

8 次加入内标带入的总相对标准不确定度为:

$$\sqrt{0.01785^2 \times 8} = 0.05048;$$

由样品前处理过程引入的合成相对标准不确定度为:

$$U_{\text{c}}(\text{前处理})$$

$$= \sqrt{0.004049^2 + 0.005258^2 + 0.006999^2 + 0.05048^2} = 0.05139.$$

2) 样品重复性引入的不确定度分析

诺德中心建议将至少 6 次室间质评结果作为计算测量不确定度的依据,以得到一个具有足够可信的与偏倚相关的不确定度^[19]。本实验评估时,取 8 份样品进行测定,其样品重复性的不确定度见表 3。

3.2.5 标准曲线拟合引入的不确定度

仪器调谐至参数最优,采集 6 个浓度水平的标准溶液,各测定 1 次,得到的线性拟合方程为 $Y=0.00445X+0.2063$, $r^2=0.9990$,测定样品 8 份,得到样品浓度平均值,其测量不确定度计算公式为:

$$U_c(\text{线性}) = \frac{S(R)}{\text{斜率}} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{m} + \frac{(C_X - C_0)^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - C_0)^2}}$$
$$S(R) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (b + aC_i)]^2}{n-2}}$$

其中: P 为样品份数, $P=8$; $m=n \times$ 标曲测定次数(n 为曲线点数, $n=6$, 标曲测定次数为 1); C_X 为样品平均值; C_0 为理论浓度平均值; C_i 为曲线理论浓度, 横坐标; y_i 为纵坐标, 计算结果见表 4。

综合以上所有不确定度的来源, 结果汇总见表 5。

表 3 样品重复性不确定度结果表
Table 3 The uncertainty sample repeatability

序号	测得浓度 $C/(\text{ng/mL})$	取样量/mg	校正值 f	含量 $X/(\text{mg/kg})$	平均含量 $X/(\text{mg/kg})$	标准偏差/%	相对标准偏差/%
1	723.554	10.384	1.0692	0.1490	0.1510	0.003846	0.02546
2	703.003	10.341	1.0692	0.1454			
3	718.966	10.215	1.0692	0.1505			
4	721.327	10.327	1.0692	0.1494			
5	736.501	10.023	1.0692	0.1571			
6	731.074	10.058	1.0692	0.1554			
7	723.896	10.138	1.0692	0.1527			
8	713.976	10.261	1.0692	0.1488			

表 4 线性拟合引入的不确定度分析
Table 4 Uncertainty analysis introduced by linear fitting

	std1	std2	std3	std4	std5	std6
标曲峰面积	1494993	3146171	5661971	8484380	11185905	13869954
内标峰面积	649461	634694	620423	636248	629915	610279
Area Ratio(y_i)	2.3019	4.9570	9.1260	13.3350	17.7578	22.7272
理论浓度 $C_i/(\text{ng/mL})$	500	1000	2000	3000	4000	5000
测量次数 m	6					
r^2	0.9990					
曲线方程	$y=0.00445x+0.2063$					
斜率 a	0.00445					
截距 b	0.2063					
标准偏差 $S(y)$	0.2700					
理论浓度平均值 $C_0/(\text{ng/mL})$	2583.3					
样品测量次数 P	8					
测量均值 $C_x/(\text{ng/mL})$	721.537					
标准不确定度 $U(X)/(\text{ng/mL})$	43.740					
相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(X)$	0.06062					

表 5 各不确定度的分量
Table 5 The components of each uncertainty

不确定度来源	过程	结果	
		相对标准不确定度	合成相对标准不确定度
Uc(储备液)			0.007723
	Uc(中间液)	0.008466	
Uc(曲线)	Uc(工作液)	0.008466	0.09888
	Uc(标液)	0.08609	
	Uc(标曲配制)	0.01764	
	Uc(基质)	0.04372	
	Uc(内标)	0.004049	
Uc(样品)	Uc(前处理)	0.005258	0.05735
		0.006999	
	Uc(重复性)	0.05148	
		0.02546	
Urel(X)			0.06062

总合成相对标准不确定度为:

$$U_{rel}=\sqrt{0.007723^2+0.09888^2+0.05735^2+0.06062^2}=0.1296;$$

则总合成标准不确定度为:

$$U_x=U\times X=0.1296\times 0.1510=0.01957\text{ mg/kg};$$

置信概率为 95%, 取包含因子 $k=2$, 则拓展不确定度为

$$U(k=2)=k\times U_x=2\times 0.01957=0.03914\text{ mg/kg};$$

所以, 该方法测定样品丙溴磷的含量为(0.15±0.04) mg/kg。

4 结 论

由表 5 可以看出, 内标法进行定量测定丙溴磷时, 对于结果不确定度影响为: 标准曲线的稀释配制过程 > 线性拟合 > 样品的前处理过程 > 储备液配制过程, 其中从标准物质配制成储备液的过程中带入的不确定度是最小的, 几乎可以忽略。在标准曲线稀释配制的过程中, 由于为基质配制曲线, 所移取的标准溶液的体积都很微小, 人员的操作带来的误差就很大, 可以选择更高精度的量器或者用基质溶液稀释定容标准中间液, 从而量取更大的体积进行标准系列曲线的配制, 减少人员操作带入的不确定度。同时尽量保持仪器的稳定性, 对标准系列工作溶液要进行多次测定, 尽量缩小测量不确定度, 保证结果的准确性^[20]。

该实验根据 CNAS-GL006:2018《化学分析中不确定度的评估指南》, 分析气相色谱-质谱法测定柑橘中丙溴磷的不确定度来源, 建立科学的数学模型并量化各个影响分量, 给出丙溴磷测定结果的拓展不确定度, 结果为 (0.15±0.04) mg/kg($k=2$)。经验证, 该评估模型有意义, 为气相色谱-质谱法测定丙溴磷, 内标法进行定量时的不确定度的评估提供了参考依据。

参考文献

[1] 广西壮族自治区食品药品监督管理局食品安全监督抽检信息公告 (2018 年第 27 期总第 148 期)[EB/OL]. [2018-07-16]. <http://www.gxfda.gov.cn/gxfdanet/spzlgg/70903.jhtml>.
Announcement of food safety supervision sampling inspection from Guangxi Food and Drug Administration (2018, 27 total 148) [EB/OL]. [2018-07-16]. <http://www.gxfda.gov.cn/gxfdanet/spzlgg/70903.jhtml>.

[2] 市场监管总局关于 9 批次食品不合格情况的通告[EB/OL]. [2018-07-03]. http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/bgt/201902/t20190217_288913.html.
Notice of nonconformance of 9 batches from State Administration for Market Regulation [EB/OL]. [2018-07-03]. http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/bgt/201902/t20190217_288913.html.

[3] 市场监管总局关于 39 批次食品不合格情况的通告[EB/OL]. [2018-10-15]. http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/bgt/201902/t20190217_288959.html.
Notice of nonconformance of 39 batches from State Administration for Market Regulation [EB/OL]. [2018-10-15]. http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/bgt/201902/t20190217_288959.html.

[4] 市场监管总局关于 24 批次食品不合格情况的通告[EB/OL]. [2018-10-22]. http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/bgt/201902/t20190217_288958.html.
Notice of nonconformance of 24 batches from State Administration for Market Regulation [EB/OL]. [2018-10-22]. http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/bgt/201902/t20190217_288958.html.

[5] 市场监管总局关于 22 批次食品不合格情况的通告[EB/OL]. [2018-10-29]. http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/bgt/201902/t20190217_288957.html.
Notice of nonconformance of 22 batches from State Administration for Market Regulation [EB/OL]. [2018-10-29]. http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/bgt/201902/t20190217_288957.html.

[6] 张新生, 赵逸, 黄凌娜, 等. 丙溴磷在阳朔金橘果实中动态消解规律研究[J]. 南方园艺, 2018, 29(2): 1-4.
Zhang XS, Zhao Y, Huang LN, et al. Study on the dynamic degradation regularity of profenofos in kumquat in Yangshuo [J]. Southern Horticul,

- 2018, 29(2): 1–4.
- [7] 吴静娜, 杨秀娟, 韦路阳, 等. 覆膜栽培方式下毒死蜱、丙溴磷和三唑磷在金桔和土壤中的消解动态[J]. 西南农业学报, 2018, 31(9): 1845–1850.
- Wu JN, Yang XJ, Wei LY, *et al.* Degradation of chlorpyrifos, profenofos and triazophos in plastic-film mulching kumquat and soil [J]. Southwest China J Agric Sci, 2018, 31(9): 1845–1850.
- [8] CNAS-CL 01:2018 检测与校准实验室能力认可准则[Z].
- CNAS-CL 01:2018 Standards for accreditation of laboratory capability for testing and calibration [Z].
- [9] 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 standard—Determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [10] CNAS-GL 006:2018 化学分析中不确定度的评估指南[S].
- CNAS-GL 006:2018 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].
- [11] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
- JJF 1059.1-2012 Measurement uncertainty evaluation and representation [S].
- [12] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].
- JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis [S].
- [13] 李静, 张居舟, 余晓娟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中植物生长调节剂残留量的不确定度评定[J]. 食品科学. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20180821.1356.020.html>.
- Li J, Zhang JZ, Yu XJ, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of plant growth regulator residues in bean sprouts by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20180821.1356.020.html>.
- [14] 曹慧, 施元旭, 王璐璐. UPLC-MS/MS 技术测定猪肉中甲氧氯普胺不确定度评价[J]. 食品工业科技, 2017, (9): 267–270.
- Cao H, Shi YX, Wang LL. Uncertainty evaluation for the determination of metoclopramide residue in pork by UPLC-MS/MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, (9): 267–270.
- [15] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].
- JJG 196-2006 Working glass container [S].
- [16] 田莉, 李静峰, 张仁正, 等. GC-MS/MS 法测定茶叶中邻苯基苯酚残留量的不确定度评定[J]. 广东化工, 2018, 45(18): 172–173.
- Tian L, Zhang JF, Zhang RZ, *et al.* Uncertainty evaluation of O-phenylphenol in tea by GC-MS-MS [J]. Guangdong Chem Ind, 2018, 45(18): 172–173.
- [17] 张炳谦, 王季中, 孙桂进. 气相色谱法测定人体血液中乙醇含量的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2005, 14(2): 4–7.
- Zhang BQ, Wang JZ, Sun GJ. Evaluation of the uncertainty of measurement ethanol in human blood by gas chromatography [J]. Chem Anal Meterage, 2005, 14(2): 4–7.
- [18] JJG 646-2006 移液器检定规程[S].
- JJG 646-2006 Locomotive pipette [S].
- [19] 姚亚婷, 苑利, 高媛惠. 白酒能力验证检测项目不确定度评估[J]. 酿酒科技, 2018, 291(9): 132–134.
- Yao YT, Yuan L, Gao YH. Evaluation of the uncertainties in the testing items in Baijiu proficiency test [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2018, 291(9): 132–134.
- [20] 李志. 气相色谱-质谱法测定茶叶中敌敌畏残留量的不确定度评定[J]. 包装与食品机械, 2018, 36(5): 55–60.
- Li Z. Evaluation of uncertainty in determination of dichlorvos residue in tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Packag Food Mach, 2018, 36(5): 55–60.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



苏海雁, 助理工程师, 主要研究方向为食品检验检测技术。
E-mail: 1016669779@qq.com