

# 气相色谱法测定果蔬汁中甲氰菊酯和林丹残留量的不确定度评定

朱毅忠, 罗 龙, 古丽努尔·沙马力, 闫顺华\*  
(新疆维吾尔自治区药品检验研究院, 乌鲁木齐 830054)

**摘要:** **目的** 评定采用气相色谱法(gas chromatography, GC)测定果蔬汁中甲氰菊酯和林丹含量的测量不确定度。**方法** 建立测定果蔬汁中2种农药残留量的数学模型, 采用乙腈对样品进行提取, 弗罗里矽柱净化, 用气相色谱仪进行分析。**结果** 果蔬汁中甲氰菊酯和林丹的扩展不确定度分别为0.0053 mg/kg和0.0045 mg/kg。**结论** 不确定度主要来源于标准溶液的配制、测量重复性和标准曲线拟合。**关键词:** 气相色谱法; 果蔬汁; 甲氰菊酯; 林丹; 不确定度

## Uncertainty evaluation for the determination of fenprothrin and $\gamma$ -BHC in juice by gas chromatography

ZHU Yi-Zhong, LUO Long, GULINUER·Sha-Ma-Li, YAN Shun-Hua\*  
(Xinjiang Uygur Autonomous Region Institute for Drug Control, Urumqi 830054, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the uncertainty of measurement in the determination of fenprothrin and  $\gamma$ -BHC in juice by gas chromatography (GC). **Methods** The mathematical model was established for the determination of two pesticide residues in juice. The sample was extracted by acetonitrile, and purified by florisil SPE, then analyzed by GC. **Results** The expand uncertainty for fenprothrin and  $\gamma$ -BHC were 0.0053 mg/kg and 0.0045 mg/kg, respectively. **Conclusion** The main sources of uncertainty are the preparation of standard solution, measurement repeatability and curve fitting.

**KEY WORDS:** gas chromatography; juice; fenprothrin;  $\gamma$ -BHC; uncertainty

## 0 引言

果蔬汁饮料因其丰富的营养越来越受到消费者的青睐, 在饮料市场中的需求持续呈上升趋势<sup>[1]</sup>。果蔬汁饮料中的农药残留主要来自于加工用的水果和蔬菜, 消费者饮用农药残留严重的果蔬汁后, 轻者会出现头痛、头晕、恶心、腹痛等症状, 重者会造成呼吸困难、痉挛昏迷, 更严重者甚至会威胁到人的生命安全<sup>[2-3]</sup>。

林丹, 又称  $\gamma$ -六六六, 英文名称为  $\gamma$ -BHC, 作为有机

氯农药曾广泛地应用于农业生产中, 由于其化学性质稳定, 具有长期残留性、生物累积性、半挥发性和高毒性<sup>[4]</sup>, 可通过各种环境介质(大气、水、生物等)长距离迁移对人类健康和环境产生危害<sup>[5-6]</sup>。甲氰菊酯属于拟除虫菊酯类农药, 属于中等毒性有机物, 是用来替代有机氯农药的类型之一, 其杀虫毒力比有机氯农药提高10倍以上<sup>[7-8]</sup>, 且价格低廉, 目前被广泛应用到蔬菜水果种植过程中, 可通过食物链危害人类健康。

测量不确定度是评价测量方法合理性、科学性的有效

\*通信作者: 闫顺华, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品药品检验检测技术研究。E-mail: 1050889015@qq.com

\*Corresponding author: YAN Shun-Hua, Master, Senior Engineer, Xinjiang Uygur Autonomous Region Institute for Drug Control, Urumqi 830054, China. E-mail: 1050889015@qq.com

手段之一,可使检测结果更具有可信性、和可比性<sup>[9-11]</sup>。本研究按照 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》方法,采用乙腈提取样品,过弗罗里矽柱净化,旋转蒸发浓缩前处理,应用气相色谱法(gas chromatography, GC)对果蔬汁中甲氰菊酯和  $\gamma$ -六六六残留量进行测定,并依据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[12]</sup>对检测过程中的不确定度进行评定,以期对果蔬汁饮料的质量评价提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

甲氰菊酯标准物质(GBW(E)083332,纯度为 99.9%,中国计量科学研究院); $\gamma$ -六六六标准物质(GBW(E)081644,批号为 21119,纯度为 98.6%,德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司);乙腈(分析纯,广州化学试剂厂);正己烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);丙酮(分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司);果蔬汁样品为新疆农科院提供的能力验证样品。

### 1.2 仪器与设备

GC 2010 plus 气相色谱仪(日本岛津公司);AE240 型(万分之一)、MS205DU 型(十万分之一)分析天平(瑞士 Mettler Toledo 国际贸易有限公司);R-300 旋转蒸发仪(瑞士步琦有限公司);CF16RXII 离心机(日本 Hitach 公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 甲氰菊酯标准溶液系列配制

(1)用分析天平(0.01 mg)称取甲氰菊酯标准物质 0.01573 g 置于 100 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并定容至刻度,得到浓度(用纯度折算后)为 0.1571 mg/mL 的储备液。

(2)用单标线吸量管量取 1 mL 甲氰菊酯储备液至 50 mL 容量瓶,用正己烷稀释并定容至刻度,得到浓度为 3.1428  $\mu$ g/mL 的中间液。

(3)分别用单标线吸量管和刻度吸管量取 1、2、3、4、5 mL 甲氰菊酯标准中间液至 5 个 100 mL 容量瓶中,用正己烷稀释并定容至刻度,得到浓度为 0.03143、0.06286、0.0942、0.1257、0.1571  $\mu$ g/mL 的标准工作液系列。

#### 1.3.2 $\gamma$ -六六六标准溶液的配制

(1)用电子天平(0.01 mg)称取  $\gamma$ -六六六标准物质 0.01081 g 置于 50 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并定容至刻度,得到浓度(用纯度折算后)为 0.2132 mg/mL 的储备液。

(2)用单标线吸量管量取 1 mL  $\gamma$ -六六六储备液至 10 mL 容量瓶,用正己烷稀释定容至刻度并混匀后,再从中精密量取 1 mL 至 100 mL 容量瓶中,得到浓度为 0.2132  $\mu$ g/mL 的中间液。

(3)分别用单标线吸量管和刻度吸管量取 1、2、3、4、

5 和 8 mL  $\gamma$ -六六六标准中间液至 6 个 25 mL 容量瓶中,用正己烷稀释并定容至刻度,得到浓度为 0.008527、0.01705、0.02558、0.03411、0.04264、0.06822  $\mu$ g/mL 的标准工作液系列。

#### 1.3.3 样品处理

称取 20 g 混匀后的果蔬汁,置于 50 mL 离心管中,加入 5~7 g 氯化钠、40 mL 乙腈,振荡 1 min,4500 r/min 离心 15 min 后,取上清液在 40  $^{\circ}$ C 水浴中旋转蒸发至近干,加入正己烷 2.0 mL 溶解后,过弗罗里矽柱净化,将淋洗液在 40  $^{\circ}$ C 水浴中旋转蒸发至近干,用正己烷溶解、定容至 2.5 mL,涡旋混匀后,待测。

#### 1.3.4 加标样品制备

称取 6 份果蔬汁空白样品(阴性样品)各 20 g 左右,分别精密加入浓度为 0.06288  $\mu$ g/mL 的甲氰菊酯和浓度为 0.03411  $\mu$ g/mL 的  $\gamma$ -六六六标准工作液各 2.00 mL,其余步骤同 1.3.3 样品处理。

#### 1.3.5 气相色谱条件

色谱柱:R-rx-5(30 m $\times$ 0.32 mm,0.25  $\mu$ m);载气:高纯氮气;进样口温度:250  $^{\circ}$ C;进样方式:分流进样,分流比:1:20;进样体积:1.0  $\mu$ L;流速:1.20 mL/min;程序升温:柱温 80  $^{\circ}$ C 保持 1 min;以 20  $^{\circ}$ C/min 的速率升温到 150  $^{\circ}$ C,保持 1 min;以 5  $^{\circ}$ C/min 的速率升温到 180  $^{\circ}$ C,保持 2 min;再以 10  $^{\circ}$ C/min 的速率升温到 260  $^{\circ}$ C,保持 10 min。

#### 1.3.6 测量数学模型

$$X = \frac{C \times V}{m} \quad (1)$$

式中:  $X$  - 样品中被测组分的残留量,  $\mu$ g/kg;

$C$  - 从标准工作曲线得到的被测组分溶液浓度, ng/mL;

$V$  - 样品溶液定容体积, mL;

$m$  - 被测组分的称样量, g。

#### 1.3.7 样品测定的不确定度来源分析

根据实验方法和分析步骤,气相色谱法测定果蔬汁中甲氰菊酯和  $\gamma$ -六六六残留量的不确定来源用因果图表示如图 1 所示。

## 2 不确定度的评定

### 2.1 样品测量引入的不确定度

#### 2.1.1 样品称量引入的不确定度 $u_r(W_{\text{样}})$

样品称量使用天平的最大允许误差为 0.5 mg(即 0.0005 g),假设为均匀分布,  $k = \sqrt{3}$ 。实际称量样品的平均值为  $\bar{W}_{\text{样}} = 20.3760$  g, 则

$$u(W_{\text{样}}) = \frac{0.0005 \text{ g}}{\sqrt{3}} = 0.0002887 \text{ g}。$$

$$u_r(W_{\text{样}}) = \frac{u(W_{\text{样}})}{\bar{W}_{\text{样}}} = \frac{0.0002887 \text{ g}}{20.3760 \text{ g}} = 0.0000142。$$

2.1.2 样品定容引入的不确定度  $u_r(V_{\text{样}})$

待测样品用移液器吸取 2.5 mL 正己烷溶解、定容。根据 JJG646—2006《移液器检定规程》，移取 2.5 mL 溶液时，移液器容量允差为  $\pm 0.0125$  mL，测量重复性为 0.2%，按均匀分布估算，则：

$$u_{\text{允差}}(V_{\text{样}}) = \frac{0.0125 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.00722 \text{ mL}。$$

$$u_{\text{重复}}(V_{\text{样}}) = \frac{2.5 \text{ mL} \times 0.2\%}{\sqrt{3}} = 0.00289 \text{ mL}。$$

移取样品溶液时实验室温度为 25 °C，移液器校准时温度为 20 °C，正己烷的体积膨胀系数为  $1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，则产生体积变化的半宽为  $2.5 \text{ mL} \times 1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 5 \text{ } ^\circ\text{C} = 0.01712 \text{ mL}$ ，假设体积变化为均匀分布，则：

$$u_{\text{温差}}(V_{\text{样}}) = \frac{0.01712 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.00989 \text{ mL}。$$

$$u(V_{\text{样}}) = \sqrt{u_{\text{允差}}^2(V_{\text{样}}) + u_{\text{重复}}^2(V_{\text{样}}) + u_{\text{温差}}^2(V_{\text{样}})} = \sqrt{0.00722^2 + 0.00289^2 + 0.00989^2} = 0.0126 \text{ mL}。$$

$$u_r(V_{\text{样}}) = \frac{u(V_{\text{样}})}{2.5 \text{ mL}} = 0.00503。$$

2.1.3 气相色谱仪引入的不确定度

所使用的气相色谱仪的测量重复性为 1.7%，按均匀分布估算，则该仪器引入的不确定度为：

$$u_r(E_{\text{气相}}) = \frac{1.7\%}{\sqrt{3}} = 0.00982。$$

2.1.4 测量重复性引入的不确定度  $u_r(\bar{X})$

对 10 份平行样品溶液进行测定，测量数据如表 1 所示。

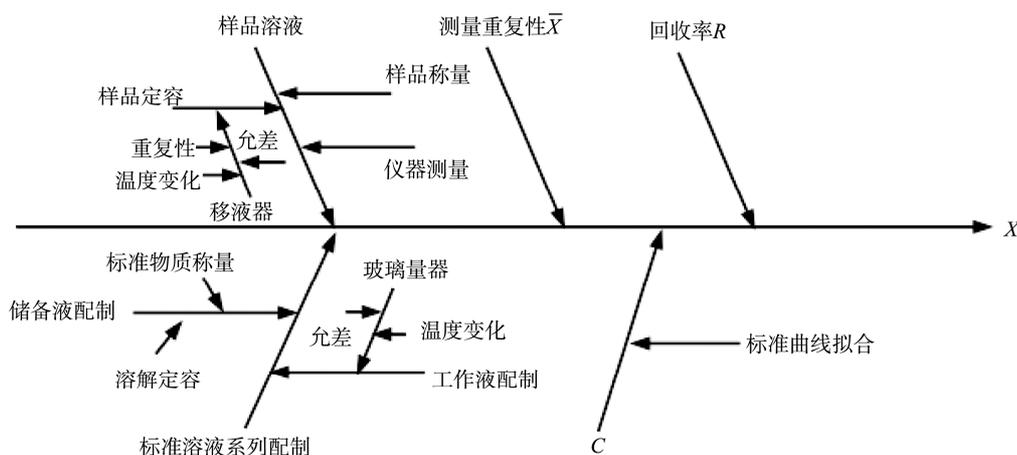


图 1 气相色谱法测定果蔬汁中 2 种农药含量的不确定来源因果图  
Fig.1 Uncertainty sources for determination of 2 pesticides in juice by GC

表 1 样品溶液测量数据  
Table 1 Results for determination of samples

序号	称样量 $W_{\#}/\text{g}$	甲氧菊酯		$\gamma$ -六六六	
		质量浓度 $C_{\#}/(\mu\text{g}/\text{mL})$	含量 $X/(\text{mg}/\text{kg})$	质量浓度 $C_{\#}/(\mu\text{g}/\text{mL})$	含量 $X/(\text{mg}/\text{kg})$
1	20.2522	0.0611	0.0603	0.0381	0.0376
2	20.1564	0.0598	0.0593	0.0363	0.0360
3	20.1735	0.0642	0.0636	0.0372	0.0369
4	20.4392	0.0683	0.0668	0.0355	0.0347
5	20.3128	0.0662	0.0652	0.0324	0.0319
6	20.0641	0.0623	0.0621	0.0328	0.0327
7	20.3014	0.0606	0.0597	0.0346	0.0341
8	20.1153	0.0674	0.0670	0.0367	0.0365
9	20.0461	0.0655	0.0653	0.0342	0.0341
10	20.2137	0.0638	0.0631	0.0339	0.0335
平均值	20.2075	0.0642	0.0633	0.0348	0.0348
标准偏差	0.1223	0.00293	0.00285	0.00170	0.00189

则样品重复测量引入的不确定度为:

$$u_r(\bar{X}_{\text{甲氰菊酯}}) = \frac{u(\bar{X}_{\text{甲氰菊酯}})}{\bar{X}_{\text{甲氰菊酯}}} = \frac{S(\bar{X}_{\text{甲氰菊酯}})}{\sqrt{10} \times \bar{X}_{\text{甲氰菊酯}}}$$

$$= \frac{0.00285 \text{ mg/kg}}{\sqrt{10} \times 0.0633 \text{ mg/kg}} = 0.0142$$

$$u_r(\bar{X}_{\gamma\text{-六六六}}) = \frac{u(\bar{X}_{\gamma\text{-六六六}})}{\bar{X}_{\gamma\text{-六六六}}} = \frac{S(\bar{X}_{\gamma\text{-六六六}})}{\sqrt{10} \times \bar{X}_{\gamma\text{-六六六}}}$$

$$= \frac{0.00189 \text{ mg/kg}}{\sqrt{10} \times 0.0348 \text{ mg/kg}} = 0.0171$$

### 2.1.5 回收率引入的不确定度 $u_r(R)$

对加标样品进行测定,按照公式  $u(R) = S(R) / \sqrt{6}$  和  $u_r(R) = u(R) / \bar{R}$  (其中  $\bar{R}$  为平均回收率,  $S(R)$  为标准偏差), 计算回收率引入的不确定度。根据  $t$  检验, 按照公式  $t = |\bar{R} - 100\%| / u(R)$  计算, 判断测量结果的偏差是否显著<sup>[12]</sup>。计算结果如表 2 所示。

表 2 回收率测定结果  
Table 2 Results of recovery

待测组分	$\bar{R} / \%$	$S(R) / \%$	$u(R) / \%$	$u_r(R)$	$t$	$P$
甲氰菊酯	95.2	2.27	0.927	0.00973	5.18	显著
$\gamma$ -六六六	70.8	3.61	1.474	0.0208	19.81	显著

当置信度为 95%,  $n-1=5$ , 查  $t$  值临界值分布表可得:  $t(0.05, 5)=2.571$ , 与表 3 甲氰菊酯和  $\gamma$ -HCH 的  $t$  值相比较可

表 3 标准系列溶液配制过程吸量管引入的不确定度

Table 3 Relative standard uncertainty from pipet in standard solution preparation

影响因素	项目	单标线吸量管/mL				刻度吸管/mL	
		1	2	3	5	5(4)	10(8)
刻度误差	容量允差/mL	$\pm 0.007$	$\pm 0.010$	$\pm 0.015$	$\pm 0.015$	$\pm 0.025$	$\pm 0.05$
	计算公式	$0.007 / \sqrt{3}$	$0.010 / \sqrt{3}$	$0.015 / \sqrt{3}$	$0.015 / \sqrt{3}$	$0.025 / \sqrt{3}$	$0.05 / \sqrt{3}$
	不确定度	0.00404	0.00577	0.00866	0.00866	0.01443	0.02887
	$u(V_g) / \text{mL}$						
温度波动	温度误差/ $^{\circ}\text{C}$	$\pm 5$					
	正己烷体积膨胀系数 $\beta_{\text{正己烷}} / ^{\circ}\text{C}^{-1}$	0.00137	0.00137	0.00137	0.00137	0.00137	0.00137
	计算公式	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 1 / \sqrt{3}$	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 2 / \sqrt{3}$	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 3 / \sqrt{3}$	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 5 / \sqrt{3}$	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 4 / \sqrt{3}$	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 8 / \sqrt{3}$
	不确定度	0.00395	0.00791	0.01186	0.01977	0.01582	0.03164
	$u(V_h) / \text{mL}$						
	相对标准不确定度 $u_r(V)$	0.00565	0.00490	0.00490	0.00432	0.00535	0.00535

知, 需要将回收率带入公式(1)修正样品的测定结果。

## 2.2 标准物质引入的不确定度

### 2.2.1 标准物质纯度引入的不确定度 $u_r(P_{\text{对}})$

甲氰菊酯、 $\gamma$ -六六六标准物质的纯度分别为 99.9%、98.6%, 其质量分数标准偏差分别为 0.1%和 1.4%, 按均匀分布计算,  $k = \sqrt{3}$ , 则不确定度为:

$$u_r(P_{\text{甲氰菊酯对}}) = \frac{u(P_{\text{甲氰菊酯对}})}{99.9\%} = \frac{0.1\%}{\sqrt{3} \times 99.9\%} = 0.000578$$

$$u_r(P_{\gamma\text{-六六六对}}) = \frac{u(P_{\gamma\text{-六六六对}})}{98.6\%} = \frac{1.4\%}{\sqrt{3} \times 98.6\%} = 0.00820$$

### 2.2.2 标准物质称量引入的不确定度 $u_r(W_{\text{对}})$

称量标准物质所使用的天平的最大允许误差为 0.05 mg(即 0.00005 g)。实际称量甲氰菊酯和  $\gamma$ -HCH 标准物质的质量分别为 0.01573 g、0.01081 g。按均匀分布计算, 则标准物质称量引入的不确定度为:

$$u_r(W_{\text{甲氰菊酯对}}) = \frac{u(W_{\text{甲氰菊酯对}})}{0.01573 \text{ g}} = \frac{0.00005 \text{ g}}{\sqrt{3} \times 0.01573 \text{ g}} = 0.00184$$

$$u_r(W_{\gamma\text{-六六六对}}) = \frac{u(W_{\gamma\text{-六六六对}})}{0.10603 \text{ g}} = \frac{0.00005 \text{ g}}{\sqrt{3} \times 0.10181 \text{ g}} = 0.00267$$

### 2.2.3 标准工作液系列配制过程引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{\text{对}})$

甲氰菊酯和  $\gamma$ -六六六标准溶液系列配制过程中使用了单标线吸量管(1 mL 4 次, 2、3 和 5 mL 各 2 次)、刻度吸管(5 mL 吸管吸取 4 mL 标液 2 次、10 mL 吸管吸取 8 mL 标液 1 次)和容量瓶(10 mL 1 次、25 mL 6 次, 50 mL 2 次、100 mL 7 次)。按照 JJG196—2006《常用玻璃量器检定规程》<sup>[13]</sup>, 假设为均匀分布, 则所使用的各类玻璃器具引入的不确定度计算数据如表 3、表 4 所示。

标准工作液系列配制过程中玻璃器具引入的不确定为:

$$u_r(V_{\text{甲氰菊酯对}}) = \sqrt{u_r^2(V_{1\text{ mL}}) \times 2 + u_r^2(V_{2\text{ mL}}) + u_r^2(V_{3\text{ mL}}) + u_r^2(V_{4\text{ mL}}) + u_r^2(V_{5\text{ mL}}) + u_r^2(V_{50\text{ mL}}) + u_r^2(V_{100\text{ mL}}) \times 6} = 0.0285.$$

$$u_r(V_{\gamma\text{-六六六对}}) = \sqrt{u_r^2(V_{1\text{ mL}}) \times 2 + u_r^2(V_{2\text{ mL}}) + u_r^2(V_{3\text{ mL}}) + u_r^2(V_{4\text{ mL}}) + u_r^2(V_{5\text{ mL}}) + u_r^2(V_{8\text{ mL}}) + u_r^2(V_{10\text{ mL}}) + u_r^2(V_{25\text{ mL}}) + u_r^2(V_{50\text{ mL}}) \times 6 + u_r^2(V_{100\text{ mL}})} = 0.0297.$$

2.2.4 标准曲线拟合引入的不确定度  $u_r(C)$

用气相色谱仪对标准工作液系列进行测定(每个浓度点平行测 2 次), 对所得数据进行拟合得到形式为  $A_i = aC_i + b$  的标准曲线方程, 式中  $a$  为斜率,  $b$  为截距, 甲氰菊酯和  $\gamma\text{-HCH}$  标准溶液的测量数据如表 5 所示。

根据标准工作液系列的稀释浓度, 利用线性回归方程, 可计算得到峰面积的理论值  $A_i$ , 计算出峰面积  $A_{\text{实}i}$  的残差  $A_{\text{实}i} - A_i = A_{\text{实}i} - (aC_i + b)$ 。由公式(2)计算得到标准溶

液峰面积残差的标准差  $S_R$  :

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_{\text{实}i} - (aC_i + b)]^2}{n - 2}} \quad (2)$$

式(2)中,  $n$  为标准工作液系列测定的次数, 对于甲氰菊酯:  $n=2 \times 5=10$ ; 对于  $\gamma\text{-HCH}$ ,  $n=2 \times 6=12$ 。

则标准曲线拟合产生的标准不确定度可由公式(3)计算得到:

$$u(C) = \frac{S_R}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_{\text{样}} - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{\text{实}i} - \bar{C})^2}} \quad (3)$$

式(3)中:  $P$  为样品溶液的重复测定次数,  $P=10$ ;  $C_{\text{实}i}$  为标准工作液系列的实测浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $\bar{C}$  为标准工作液系列稀释浓度的平均值,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $\bar{C}_{\text{样}}$  为测得的样品溶液浓度的平均值,  $\mu\text{g/mL}$ 。

由公式(2)和公式(3), 可计算得到标准曲线拟合引入的不确定度, 如表 6 所示。

表 4 标准系列溶液配制过程中容量瓶引入的不确定度

Table 4 Relative standard uncertainty from volumetric flask in standard solution preparation

影响因素	项目	10 mL 容量瓶	25 mL 容量瓶	50 mL 容量瓶	100 mL 容量瓶
刻度误差	容量允差 / mL	$\pm 0.020$	$\pm 0.03$	$\pm 0.05$	$\pm 0.10$
	计算公式	$0.020 / \sqrt{3}$	$0.03 / \sqrt{3}$	$0.05 / \sqrt{3}$	$0.10 / \sqrt{3}$
	不确定度 $u(V_{\text{v}_g}) / \text{mL}$	0.01155	0.01732	0.02887	0.05774
温度波动	温度误差 / °C	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$
	正己烷体积膨胀系数	0.00137	0.00137	0.00137	0.00137
	$\beta_{\text{正己烷}} / ^\circ\text{C}^{-1}$	0.00137	0.00137	0.00137	0.00137
相对标准不确定度 $u_r(V)$	计算公式	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 10 / \sqrt{3}$	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 25 / \sqrt{3}$	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 50 / \sqrt{3}$	$\beta_{\text{正己烷}} \times 5 \times 100 / \sqrt{3}$
	不确定度 $u(V_{\text{v}_h}) / \text{mL}$	0.03955	0.09887	0.19775	0.39550
	相对标准不确定度 $u_r(V)$	0.00412	0.00402	0.00400	0.00400

表 5 标准曲线数据

Table 5 Results of standard curves

名称	标准溶液稀释浓度 $C / (\mu\text{g/mL})$	峰面积实测值 $A_{\text{实}i}$	实测浓度 $C_i / (\mu\text{g/mL})$	峰面积理论值 $A_i = aC_i + b$	$A_{\text{实}i} - A_i$	标准曲线方程	相关系数
甲氰菊酯	0.03143	10217	0.02905	10766	-549	$A = 230448C + 3523.35$	$r = 0.9985$
		10176	0.02887	10766	-590		
	0.06286	18246	0.06389	18009	237		
		18041	0.06300	18009	32		
	0.09429	26010	0.09758	25252	758		
		25922	0.09720	25252	670		
	0.1257	33087	0.12829	32491	596		
		32796	0.12702	32491	305		
	0.1571	38054	0.14984	39727	-1673		
		39942	0.15803	39727	215		

表 5(续)

名称	标准溶液稀释浓度 $C/(\mu\text{g/mL})$	峰面积实测值 $A_{\text{实}i}$	实测浓度 $C_i$ $/(\mu\text{g/mL})$	峰面积理论值 $A_i=aC_i+b$	$A_{\text{实}i}-A_i$	标准曲线方程	相关系数
$\gamma$ -六六六	0.008527	8896	0.00724	9849	-953	$A=742238C+3520.38$	$r=0.9981$
		8391	0.00656	9849	-1458		
	0.01705	15881	0.01665	16176	-295		
		16150	0.01702	16176	-26		
	0.02558	23269	0.02661	22507	762		
		23441	0.02684	22507	934		
	0.03411	29438	0.03492	28838	600		
		29153	0.03453	28838	315		
	0.04263	36166	0.04398	35162	1004		
		36380	0.04427	35162	1218		
	0.06822	52911	0.06654	54156	-1245		
		53301	0.06707	54156	-855		

表 6 标准曲线拟合引入的相对标准不确定  
Table 6 Relative standard uncertainty from standard curve fitting

待测组分	$S_R$	$a$	$\bar{C}_{\text{样}}/(\mu\text{g/mL})$	$\bar{C}/(\mu\text{g/mL})$	$\sum_{i=1}^n (C_{\text{实}i} - \bar{C})^2$	$u(C)/(\mu\text{g/mL})$	$u_r(C)$
甲氰菊酯	792.396	230448	0.0642	0.09428	0.01983	0.00170	0.0181
$\gamma$ -六六六	990.361	742238	0.0348	0.03269	0.00450	0.00057	0.0175

## 2.3 不确定度的合成

### 2.3.1 相对标准不确定度的合成

$$\text{由公式 } u_r(X) = \sqrt{\frac{u_r^2(W_{\text{样}}) + u_r^2(V_{\text{样}}) + u_r^2(E_{\text{气相}})}{+u_r^2(\bar{X}) + u_r^2(R) + u_r^2(P_{\text{对}})} + \frac{u_r^2(W_{\text{对}}) + u_r^2(V_{\text{对}}) + u_r^2(C)}{}} \quad \text{计算,}$$

可得甲氰菊酯和  $\gamma$ -HCH 的相对标准不确定度, 结果见表 7。

### 2.3.2 扩展不确定度的计算

根据公式  $\bar{X}' = \bar{X} / \bar{R}$  计算, 可得到 2 种农药成分用回收率折算后的含量平均值; 根据公式  $U = u_r(X) \times \bar{X}' \times 2$  计算, 可得到甲氰菊酯和  $\gamma$ -HCH 的扩展不确定度, 计算结果均见表 7。

表 7 不确定度评定结果  
Table 7 Uncertainty evaluation for the determination of 2 pesticides

项目	甲氰菊酯	$\gamma$ -六六六
合成相对标准不确定度 $u_r(X)$	0.0395	0.0459
修正后的实测含量平均值 $\bar{X}'/(\text{mg/kg})$	0.0665	0.0492
扩展不确定度 $U/(\text{mg/kg})$	0.0053	0.0045
检测结果( $k=2$ )/( $\text{mg/kg}$ )	0.0665±0.0053	0.0492±0.0045

## 3 结论

本研究标准溶液系列配制过程中, 甲氰菊酯和  $\gamma$ -六六六 2 种组分的标准溶液是分开配制的, 且甲氰菊酯最后定容的标准工作液用的均是 100 mL 容量瓶,  $\gamma$ -六六六的标准中间液稀释了 2 步, 这一方面增加了实验过程中的工作量, 另一方面可能会造成不确定分量的加大。其实称量标准物质前如果事先估算好, 甲氰菊酯和  $\gamma$ -六六六是可以放入同一容量瓶进行逐步稀释的。另外, 样品称量时用的是万分之一天平, 而样品的称样量在 20 g 左右, 从计算结果来看, 样品称量引入的不确定度来小到几乎可以忽略, 这也说明在称样量这么大的情况下, 用百分之一或千分之一天平就可以满足准确度的要求。因此, 熟练掌握检测方法, 不断提高人员的操作技能, 可有效减少测量结果的不确定度<sup>[14-15]</sup>。

## 参考文献

- [1] 刘亮, 付鑫羽, 白孟卿, 等. 近 3 年我国果蔬茶用药质量分析[J]. 农业科学与管理, 2019, 40(10): 21-26.  
LIU L, FU XY, BAI MQ, et al. Quality analysis of pesticide products for fruit trees, vegetables and tea in recent 3 years [J]. Pestic Sci Admin, 2019, 40(10): 21-26.
- [2] 巩蓬勃, 梁宁利, 冯艳芸. 果蔬汁生产中农药残留控制技术进展[J]. 现代食品, 2016, (18): 39-41.

- GONG PB, LIANG NL, FENG YY. Pesticide residues control technology in fruit and vegetable juice production [J]. *Mod Food*, 2016, (18): 39–41.
- [3] 王刚, 张宸, 刘强, 等. 农药残留检测前处理新技术研究[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(1): 142–144.
- WANG G, ZHANG C, LIU Q, *et al.* The research of pretreatment technology for testing pesticide residue [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(1): 142–144.
- [4] 金丽琼, 刘好, 张睿, 等. 蔬菜中有机氯农药残留测定前处理方法综述[J]. *食品与发酵科技*, 2018, 55(2): 90–93.
- JIN LQ, LIU Y, ZHANG R, *et al.* Review of pre-treatment methods for determination of organochlorine pesticide residues in vegetables [J]. *Food Ferment Sci Technol*, 2018, 55(2): 90–93.
- [5] 刘凤海, 荣胜忠, 牛莹莹, 等. 拟除虫菊酯类农药残留检测的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(8): 741–744.
- LIU FH, RONG SZ, NIU YY, *et al.* Determination of synthetic pyrethroids pesticide residue: A review of recent studies [J]. *J Environ Health*, 2018, 35(8): 741–744.
- [6] 刘维英. 食品中六六六、滴滴涕残留量的测定[J]. *现代食品*, 2018, (14): 91–94.
- LIU WY. Determination of BHC and DDT residues in foods [J]. *Mod Food*, 2018, (14): 91–94.
- [7] 李盛安, 张定煌, 冯敏铃, 等. 珠江三角洲地区典型农田土壤中六六六和滴滴涕残留分布状况[J]. *广东化工*, 2017, 44(24): 37–38.
- LI SA, ZHANG DH, FENG ML, *et al.* Distribution of 666 and DDT residues in typical farmland soils in the pearl river delta region [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2017, 44(24): 37–38.
- [8] 常森, 王崇臣, 张建中, 等. 气相色谱测定水中 19 种有机氯农药[J]. *环境化学*, 2018, 37(5): 1165–1168.
- CHANG M, WANG CC, ZHANG JZ, *et al.* Determination of 19 kinds of organochlorine pesticides in water by gas chromatography [J]. *Environ Chem*, 2018, 37(5): 1165–1168.
- [9] 孙晓杰, 丁海燕, 李兆新, 等. 气相色谱-电子捕获检测法测定食品中有机氯类和拟除虫菊酯类农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(21): 7283–7289.
- SUN XJ, DING HY, LI ZX, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in food samples by gas chromatography–electron capture detection [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(21): 7283–7289.
- [10] 陈科. 气相色谱法测定大豆油中有机氯农药残留的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(6): 2251–2256.
- CHEN K. Uncertainty evaluation of determination of organochlorine pesticide residues in soybean oil by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(6): 2251–2256.
- [11] 董玲玲, 于晓辉, 杨星, 等. 气相色谱内标法测定双甲脒溶液含量的不确定度评定[J]. *中国兽药杂志*, 2017, 51(5): 33–36.
- DONG LL, YU XH, YANG X, *et al.* Evaluation of uncertainty of determination of amitraz solution by the GC internal standard method [J]. *Chin J Veter Drug*, 2017, 51(5): 33–36.
- [12] JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示[S].
- JJF 1059.1—2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [13] JJG 196—2006 常用玻璃量器检定规程[S].
- JJG 196—2006 Verification regulation of working glass container [S].
- [14] 闫顺华, 叶青, 韩璟烜, 等. GC-MS/MS 法测定白酒中 3 种塑化剂含量的不确定度评定[J]. *食品与机械*, 2018, 34(12): 43–48.
- YAN SH, YE Q, HAN JX, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of 3 plasticizers in liquor by GC-MS/MS [J]. *Food Mach*, 2018, 34(12): 43–48.
- [15] 庄件兵, 袁艳丽. 气相色谱法测定番茄中腐霉利残留量的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(6): 1456–1459.
- ZHUANG JB, YUAN YL. Determination of the uncertainty of procymidone residue in tomato by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(6): 1456–1459.

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介



朱毅忠, 高级实验师, 主要研究方向为食品药品检验检测技术研究。  
E-mail: 976458825@qq.com



闫顺华, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品药品检验检测技术研究。  
E-mail: 1050889015@qq.com