

茶鲜叶中 3 种拟除虫菊酯农药残留量测定的 不确定度分析

Uncertainty evaluation for the determination of three pyrethroid pesticide residues in fresh tea leaves

张 丽¹ 刘腾飞² 姚菱一¹ 陈羽洋¹ 姜 丽³

ZHANG Li¹ LIU Teng-fei² YAO Ling-yi¹ CHEN Yu-yang¹ JIANG Li³

(1. 苏州市职业大学食品安全与营养研究中心, 江苏 苏州 215104; 2. 江苏太湖地区农业科学研究所,

江苏 苏州 215105; 3. 南京农业大学食品科学技术学院, 江苏 南京 210095)

(1. Suzhou Vocational University Center for Food Safety and Nutrition, Suzhou, Jiangsu 215104, China;

2. Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou, Jiangsu 215105, China; 3. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China)

摘要:目的: 评定气相色谱法测定茶鲜叶中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯 3 种拟除虫菊酯农药残留量的不确定度。方法: 通过建立数学模型, 分析测定过程中的不确定度来源, 包括样品测定重复性、标准曲线拟合、添加回收率、标准溶液配制、样品称量和前处理、仪器测定等, 并对其量化、合成与扩展。结果: 在 0.10 mg/kg 添加水平下, 氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的扩展不确定度分别为 0.011, 0.011, 0.012 mg/kg, 当置信概率为 95% ($k=2$) 时, 测定结果可表示为: 氯氰菊酯 (0.093 ± 0.011) mg/kg, 氰戊菊酯 (0.094 ± 0.011) mg/kg, 溴氰菊酯 (0.098 ± 0.012) mg/kg。结论: 该方法主要不确定来源为标准溶液配制、标准曲线拟合及回收率, 提示样品检测过程中需对这几个方面进行严格控制。

关键词: 气相色谱法; 茶鲜叶; 拟除虫菊酯农药; 不确定度

Abstract: **Objective:** The uncertainty of determination of three pyrethroid pesticides (cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin) in fresh tea leaves by gas chromatography was evaluated. **Methods:** A mathematical model was established according to the determination process of the experiment, and the uncertainties caused by various factors in the model were identified. The sources are mainly the following 7 aspects: repeated determination of samples, fitness of standard curve,

recovery rate, standard solution preparation, sample weighing and pretreatment, and the measurement of instrument. **Results:** At the spiking level of 0.10 mg/kg, the expanded uncertainty of measured values of cypermethrin, fenvalerate, and deltamethrin were 0.011, 0.011 and 0.012 mg/kg, respectively. The detection results of three pesticides in fresh tea leaves in 95% confidence interval could be expressed as cypermethrin: (0.093 ± 0.011) mg/kg, fenvalerate: (0.094 ± 0.011) mg/kg, deltamethrin: (0.098 ± 0.012) mg/kg ($k=2$). **Conclusion:** The uncertainties of the method were mainly introduced by standard solution preparation, calibration curve fitting and recovery rate, indicating that these aspects should be controlled strictly in the following sample analysis.

Keywords: gas chromatography; fresh tea leaves; pyrethroid pesticides; uncertainty

在茶叶生产过程中, 为了控制病虫害发生, 保障茶叶优质高产, 不可避免地使用农药。拟除虫菊酯(以下简称菊酯)类农药具有广谱、杀虫快速、价格低等优点, 是中国茶叶生产中使用的主要农药之一^[1]。但是, 随着菊酯类农药的频繁使用, 其在茶鲜叶中的残留问题不断被报道^[2-4], 由于此类农药属于内分泌干扰物, 具有免疫、生殖与神经系统毒性, 并可诱发肿瘤^[5-7]。

不确定度是定量评价检测结果质量的重要参考指标, 被广泛应用于分析检测领域^[8]。近年来, 已有分析工作者对茶叶中联苯菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯等菊酯类农药残留检测的不确定度进行了评定^[9-11], 得出了影响不确定度的主要因素, 例如样品的前处理、溶液的配制及仪

基金项目: 浙江省农药残留检测与控制研究重点实验室开放课题 (编号: 2021PRG007)

作者简介: 张丽, 女, 苏州市职业大学副教授, 博士。

通信作者: 姜丽 (1982—), 女, 南京农业大学副教授, 博士。

E-mail: 381891657@qq.com

收稿日期: 2022-12-07 **改回日期:** 2023-04-13

器测定等,这为提高检测数据质量提供了改进依据,而茶鲜叶中菊酯类农药残留分析的不确定度评定还未见报道。研究拟在茶鲜叶中菊酯类农药残留测定方法^[2]的基础上,依据 JJF 1059.1—2012《测量不确定评定与表示》,并参考已发表的文献^[12-13],对该方法测定茶鲜叶中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯 3 种农药残留的不确定度进行评定,以期为提高检测数据的可靠性提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶鲜叶:采自吴中洞庭东山碧螺春茶园,充分粉碎、混匀,装入聚乙烯塑料袋,−20 ℃ 贮存,备用;

氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯标准物质:1 000 μg/mL,农业部环境保护科研监测所;

乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA):40~60 μm,天津博纳艾杰尔科技有限公司;

十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈):40~60 μm,美国赛分科技有限公司;

石墨化碳黑(GCB):40~120 μm,天津博纳艾杰尔科技有限公司;

乙腈、醋酸、无水醋酸钠、无水硫酸镁(MgSO₄):分析纯,国药试剂上海有限公司;

正己烷:色谱级,美国 Oceanpak 公司。

1.2 主要仪器

气相色谱仪:7890A 型,美国 Agilent 公司;

超声仪:KQ-500DE 型,昆山超声仪器公司;

离心机: CenLee16R 型,湖南湘立科学仪器有限公司;

电子天平:JY20002 型,上海舜宇恒平科学仪器。

1.3 试验方法

1.3.1 仪器条件 规格为 30 m×0.32 mm×0.25 μm 的 HP-5 色谱柱,柱初温为 80 ℃,持续 0.3 min,30 ℃/min 升温至 180 ℃,持续 5 min,然后 20 ℃/min 升温至 260 ℃,持续 23 min;进样口温度为 220 ℃;进样体积为 1.0 μL;检测器温度为 300 ℃;载气为高纯 N₂,流速为 1.0 mL/min。

1.3.2 标准溶液配制 移取氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准品各 1.0 mL 到 10 mL 容量瓶中,以正己烷定容配成单标溶液,质量浓度均为 100 μg/mL;各取 0.5 mL 到 10 mL 容量瓶中,以正己烷定容配成混合中间标准液,质量浓度为 5 μg/mL。称取空白茶鲜叶样品,按照 1.3.3 方法进行前处理,制得空白基质溶液,用其逐级稀释中间标准液,配制成质量浓度分别为 0.02,0.05,0.1,0.2,0.5,1.0,2.0 μg/mL 的系列标准工作溶液。

1.3.3 样品前处理 称取 5.0 g 试样,加 10 mL 含醋酸体积分数为 1% 的乙腈溶液,混匀,超声 15 min,加 2 g 的无

水醋酸钠和 1 g 的无水 MgSO₄,振荡 2 min,9 000 r/min 离心 4 min。取上清液 4.0 mL,向其中加入吸附剂 C₁₈、PSA、GCB 及除水剂无水 MgSO₄,质量分别为 0.15,0.10,0.12,0.30 g,振荡 2 min,9 000 r/min 离心 5 min。取净化液 2.0 mL,用氮吹仪浓缩至近干,加 1.0 mL 正己烷复溶,过膜后待测。

1.3.4 样品检测 利用仪器分别对基质标准溶液和样品溶液进行分析,通过拟合基质标准曲线计算样品溶液中各农药质量浓度,然后得出试样中各农药含量。

2 结果与分析

2.1 不确定度测定数学模型

根据检测方法流程,测定茶鲜叶中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 3 种农药的数学模型见式(1)。

$$X = \frac{\rho \times v}{m} \times f, \quad (1)$$

式中:

X ——样品中 3 种菊酯类农药的含量,mg/kg;

ρ ——样品溶液中 3 种菊酯类农药的质量浓度,mg/L;

v ——样品溶液定容体积,mL;

m ——样品称样量,g;

f ——方法稀释因子, $f=1$ 。

2.2 不确定度来源

根据数学模型,该测定方法的不确定度来源于样品测定的重复性、标准溶液的配制、标准曲线拟合、样品称量、样品前处理、农药添加回收率、仪器测定等方面,由其引入的各不确定度分量的表示符号见表 1。

2.3 不确定度分量的评定

2.3.1 样品测定重复性引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(X)$

在茶鲜叶样品中添加 3 种菊酯类农药标准品,添加浓度为 0.10 mg/kg,平行处理 6 次,采用试验方法进行测定,分别按式(2)和式(3)计算 $u(X)$ 和 $u_{\text{rel}}(X)$,结果见表 2。由表 2 可知,3 种农药由测定重复性引入的不确定

表 1 各不确定度分量的表示符号

Table 1 The symbols for uncertainty of each component

不确定度分量	标准不确定度	相对标准不确定度
样品测定重复性	$u(X)$	$u_{\text{rel}}(X)$
标准液的配制	$u(S)$	$u_{\text{rel}}(S)$
标准曲线拟合	$u(C)$	$u_{\text{rel}}(C)$
样品称量	$u(m)$	$u_{\text{rel}}(m)$
样品前处理	$u(V)$	$u_{\text{rel}}(V)$
农药添加回收率	$u(R)$	$u_{\text{rel}}(R)$
仪器测定	$u(I)$	$u_{\text{rel}}(I)$

度较小,表明该方法重复性较好。

u(X)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(X_i-\bar{X})^2}{n(n-1)}}, \tag{2}

u_{rel}(X)=\frac{u(X)}{\bar{X}}, \tag{3}

式中:

X_i——第 i 次测定获得的样品中农药的含量, mg/kg;

$\bar{X}$ ——n 次测定获得的样品中农药含量的平均值, mg/kg;

n——测定次数。

2.3.2 标准溶液配制引入的相对标准不确定度 u_{rel}(S)

在标准溶液的配制中,不确定度主要来自标准品的质量浓度和中间标准液及标准工作溶液的配制过程。

(1) 标准品质量浓度引入的相对标准不确定度 u_{rel}(S_c):根据标准物质证书,氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的质量浓度(C)均为 1 000 μg/mL,扩展不确定度(U_{rel})分别为 0.90,1.30,1.10 μg/mL (k=2),按式(4)计算氯氰菊酯 u_{rel}(S_{c,1})=4.50×10⁻⁴,氰戊菊酯 u_{rel}(S_{c,2})=6.50×10⁻⁴,溴氰菊酯 u_{rel}(S_{c,3})=5.50×10⁻⁴。

u_{rel}(S_c)=\frac{U_{rel}}{k\times C}。 \tag{4}

(2) 中间标准液配制引入的相对标准不确定度 u_{rel}(S_s):配制过程使用了 1 mL 移液器和 10 mL A 级容量瓶,不确定度主要由两种量器体积及温度变化引入。实验室温度为(20±5)℃,正己烷的膨胀系数为 1.36×10⁻³℃⁻¹,服从矩形分布(k=√3),容量瓶、移液器分别服

从三角形分布(k=√6)、矩形分布(k=√3),根据其容量允差(a)^[14-15],计算各分量的不确定度结果见表 3。

根据中间标准液配制中使用量器的次数,计算 u_{rel}(S_s)为:

u_{rel}(S_s)=\sqrt{4.01^2\times 2+6.98^2+6.98^2}\times 10^{-3}=1.07\times 10^{-2}。

(3) 标准工作溶液配制引入的相对标准不确定度 u_{rel}(S_w):用 1 mL 移液器移取标准储备液 800 μL 于 2 mL A 级容量瓶中,用空白基质溶液定容至刻度,配成 2.0 μg/mL 的标准工作溶液,然后依次逐级稀释定容至 2 mL,配成 1.0,0.5,0.2,0.1,0.05,0.02 μg/mL 的标准工作溶液。此过程产生的不确定度主要由容量瓶和移液器体积及温度变化所引入。实验室温度为(20±5)℃,正己烷的膨胀系数为 1.36×10⁻³℃⁻¹,服从矩形分布(k=√3),容量瓶、移液器分别服从三角形分布(k=√6)、矩形分布(k=√3),根据规定的容量允差(a)^[14-15],计算各分量的不确定度结果见表 4。

根据标准工作溶液配制中使用量器的次数,计算 u_{rel}(S_w):

u_{rel}(S_w)=\sqrt{4.98^2\times 7+6.98^2\times 4+9.51^2\times 12}\times 10^{-3}=3.81\times 10^{-2}。

按式(5)对 u_{rel}(S_c)、u_{rel}(S_s)及 u_{rel}(S_w)进行合成,3 种农药的 u_{rel}(S)均为 3.96×10⁻²,对合成不确定度的贡献率最大,达到 42.1%~45.6%(图 1),是该方法产生不确定度的主要因素,这与标准溶液的配制方法、所用量器的精度等因素相关。

u_{rel}(S)=\sqrt{u_{rel}^2(S_c)+u_{rel}^2(S_s)+u_{rel}^2(S_w)}。 \tag{5}

表 2 茶鲜叶中 3 种菊酯类农药重复测定结果的不确定度

Table 2 Uncertainties resulted from repeated determination of 3 pyrethroid pesticides in fresh tea leaves

农药	X/(mg·kg ⁻¹)						$\bar{X}/$ (mg·kg ⁻¹)	u(X)/ (mg·kg ⁻¹)	u _{rel} (X)
	1	2	3	4	5	6			
氯氰菊酯	0.092 8	0.095 7	0.093 8	0.093 0	0.093 6	0.091 5	0.093	5.66×10 ⁻⁴	6.06×10 ⁻³
氰戊菊酯	0.094 0	0.097 2	0.092 6	0.093 8	0.092 3	0.095 1	0.094	7.34×10 ⁻⁴	7.80×10 ⁻³
溴氰菊酯	0.098 2	0.097 3	0.098 0	0.098 5	0.099 4	0.097 1	0.098	3.42×10 ⁻⁴	3.49×10 ⁻³

表 3 中间标准液配制引入的不确定度[†]

Table 3 Uncertainties resulted from preparation of intermediate standard solution

量器	使用次数/ 次	使用体积 V/mL	a/mL	体积引入的标准不确 定度 u(S _{s,1})/mL	温度变化引入的标准 不确定度 u(S _{s,2})/mL	相对标准不确定度 u _{rel} (S _{s,12})
10 mL 容量瓶	2	10	±0.02	8.16×10 ⁻³	3.93×10 ⁻²	4.01×10 ⁻³
1 mL 移液器	1	0.5	±0.005	2.89×10 ⁻³	1.96×10 ⁻³	6.98×10 ⁻³
1 mL 移液器	1	1	±0.01	5.77×10 ⁻³	3.93×10 ⁻³	6.98×10 ⁻³

[†] u(S_{s,1})= $\frac{a}{k}$; u(S_{s,2})= $\frac{V\times 1.36\times 10^{-3}\times 5}{k}$; u_{rel}(S_{s,12})= $\frac{\sqrt{u^2(S_{s,1})+u^2(S_{s,2})}}{V}$ 。

表 4 标准工作溶液配制引入的不确定度[†]

Table 4 Uncertainties resulted from preparation of standard working solution

量器	使用次数/ 次	使用体积 V/mL	a/mL	体积引入的标准不 确定度 $u(S_{w,1})$ /mL	温度变化引入的标准 不确定度 $u(S_{w,2})$ /mL	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_{w,12})$
2 mL 容量瓶	7	2	± 0.015	6.12×10^{-3}	7.85×10^{-3}	4.98×10^{-3}
1 mL 移液器	4	1	± 0.01	5.77×10^{-3}	3.93×10^{-3}	6.98×10^{-3}
200 μL 移液器	12	0.2	± 0.003	1.73×10^{-3}	7.85×10^{-4}	9.51×10^{-3}

$$\dagger \quad u(S_{w,1}) = \frac{a}{k}; u(S_{w,2}) = \frac{V \times 1.36 \times 10^{-3} \times 5}{k}; u_{\text{rel}}(S_{w,12}) = \frac{\sqrt{u^2(S_{w,1}) + u^2(S_{w,2})}}{V}.$$

2.3.3 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C)$

将不同质量浓度的标准工作溶液分别测定 2 次,以色谱峰面积的平均值(如表 5 所示)为纵坐标,标准工作溶液质量浓度为横坐标拟合标准曲线方程 $Y=AX+B$ (A 为斜率, B 为截距)及决定系数 (R^2),并按式(6)~式(8)计算 $u(C)$ 和 $u_{\text{rel}}(C)$,结果如表 6 所示。从表 6 可以看出,3 种农药的标准曲线拟合引入的不确定度较大,对合成不确定度的贡献率为 32.3%~42.5%(图 1),是该测定方法不确定度的主要来源之一,在检测工作中应予以重视。

$$u(C) = \frac{S_R}{A} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{X} - \bar{X}_{\text{Std}})^2}{\sum_{i=1}^n (X_{i,\text{Std}} - \bar{X}_{\text{Std}})^2}}, \quad (6)$$

$$u_{\text{rel}}(C) = \frac{u(C)}{\bar{X}}, \quad (7)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_{i,\text{Std}} - (B + A \times X_{i,\text{Std}})]^2}{n - 2}}, \quad (8)$$

式中:

S_R ——拟合工作曲线的标准差;

A ——拟合工作曲线的斜率;

p ——样品平行测定的次数, $p=6$;

n ——某一种菊酯农药标准工作溶液测定的总次数, $n=14$;

$\bar{X}$ ——样品溶液中某一种菊酯农药质量浓度的平均值, $\mu\text{g/mL}$;

$\bar{X}_{\text{Std}}$ ——某一种菊酯农药标准工作溶液质量浓度的

平均值, $\bar{X}_{\text{Std}}=0.553 \mu\text{g/mL}$;

$X_{i,\text{Std}}$ ——标准工作溶液中某一种菊酯农药质量浓

度的测定值, $\mu\text{g/mL}$;

B ——拟合工作曲线的截距;

$Y_{i,\text{Std}}$ ——某一种菊酯农药标准工作溶液各浓度点对应的峰面积。

2.3.4 样品称量引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$ 称取 5.0 g 试样,所用电子天平的最大允差 a 为 $\pm 0.05 \text{ g}$,服从矩形分布 ($k=\sqrt{3}$),称样时将天平去皮后称量,计算 $u(m)$ 和 $u_{\text{rel}}(m)$:

$$u(m) = \sqrt{2 \times \left(\frac{a}{k}\right)^2} = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.05}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.040 \text{ g};$$

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{u(m)}{m} = \frac{0.040 \text{ g}}{5.0 \text{ g}} = 8.17 \times 10^{-3}.$$

2.3.5 样品前处理引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$ 在茶鲜叶前处理过程中,不确定度主要由吸量管和移液器体积及温度变化所引入。依据容量允差 (a) 的规定^[14-15],吸量管、移液器分别服从三角形分布 ($k=\sqrt{6}$) 和

表 5 标准溶液质量浓度与色谱峰面积

Table 5 Mass concentrations of standard solutions and peak areas of chromatograms

标准溶液质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	峰面积平均值		
	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
0.02	1 144.7	785.6	613.1
0.05	2 544.6	1 858.8	1 594.9
0.1	5 484.5	4 433.7	3 892.8
0.2	10 847.3	8 887.1	9 036.1
0.5	30 712.5	26 439.4	27 029.3
1.0	62 445.5	53 856.3	60 540.6
2.0	125 840.3	108 852.3	124 068.8

表 6 校准曲线拟合数据和不确定度

Table 6 Data of fitting calibration curve and uncertainties

农药	$Y=AX+B$	R^2	S_R	$\bar{X}$	$(\bar{X} - \bar{X}_{\text{Std}})^2$	$\sum_{i=1}^n (X_{i,\text{Std}} - \bar{X}_{\text{Std}})^2$	$u(C)$	$u_{\text{rel}}(C)$
氯氰菊酯	$Y=63\,290X-844.5$	0.999 9	356.6	0.093	0.211	3.16	3.11×10^{-3}	3.33×10^{-2}
氰戊菊酯	$Y=54\,914X-1\,057.7$	0.999 8	373.1	0.094	0.210	3.16	3.75×10^{-3}	3.98×10^{-2}
溴氰菊酯	$Y=62\,942X-2\,401.4$	0.999 2	896.0	0.098	0.209	3.16	7.84×10^{-3}	3.79×10^{-2}

矩形分布($k=\sqrt{3}$)。实验室温度为 $(20\pm 5)^\circ\text{C}$,乙腈、正己烷的膨胀系数 β 分别为 $1.37\times 10^{-3}, 1.36\times 10^{-3}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,服从矩形分布($k=\sqrt{3}$),计算各分量的不确定度结果见表 7。

根据样品前处理过程中使用量器的次数,计算 $u_{\text{rel}}(V)$:
$$u_{\text{rel}}(V)=\sqrt{4.04^2+4.45^2\times 3+6.98^2}\times 10^{-3}=1.12\times 10^{-2}。$$

表 7 样品前处理引入的不确定度[†]
Table 7 Uncertainties caused in sample pretreatment

量器	使用次数/次	使用体积 V/mL	a/mL	溶剂膨胀系数 $\beta/^\circ\text{C}^{-1}$	体积引入的标准不确定度 $u(V_v)/\text{mL}$	温度变化引入的标准不确定度 $u(V_t)/\text{mL}$	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{\text{vt}})$
10 mL 吸量管	1	10	± 0.02	1.37×10^{-3}	8.17×10^{-3}	3.96×10^{-2}	4.04×10^{-3}
2 mL 吸量管	3	2	± 0.01	1.37×10^{-3}	4.08×10^{-3}	7.91×10^{-3}	4.45×10^{-3}
1 mL 移液器	1	1	± 0.01	1.36×10^{-3}	5.77×10^{-3}	3.93×10^{-3}	6.98×10^{-3}

[†] $u(V_v)=\frac{a}{k}; u(V_t)=\frac{V\times\beta\times 5}{k}; u_{\text{rel}}(V_{\text{vt}})=\frac{\sqrt{u^2(V_v)+u^2(V_t)}}{V}。$

2.3.6 回收率引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(R)$ 回收率对检测结果的不确定度有很大影响^[16]。对空白样品进行 3 种菊酯类农药的添加回收试验,添加量为 0.05, 0.5 mg/kg,每个水平重复 6 次。按式(9)和式(10)分别计算 $u(R)$ 和 $u_{\text{rel}}(R)$,结果见表 8。由表 8 可知,采用该方法测定茶鲜叶中 3 种菊酯类农药的回收率为 $94.2\%\sim 96.5\%$,具有较高的准确度,但由 3 种农药回收率引入的不确定度较大,这与人员操作水平、仪器测量状态等因素有关。

$$u(R)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i-\bar{R})^2}{n(n-1)}}, \tag{9}$$

$$u_{\text{rel}}(R)=\frac{u(R)}{\bar{R}}, \tag{10}$$

式中:

R_i ——某一次测得的回收率,%;

$\bar{R}$ ——测得回收率的平均值,%;

n ——重复次数。

2.3.7 仪器测定引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(I)$ 采用气相色谱仪测定试样中 3 种农药的残留量,其定量重复性的相对标准偏差(RSD)为 1.5%,服从矩形分布($k=\sqrt{3}$),则 $u_{\text{rel}}(I)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(I)=\frac{\text{RSD}}{k}=\frac{1.5\%}{\sqrt{3}}=8.66\times 10^{-3}。$$

2.4 相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\omega)$

按式(11)对上述各分量进行合成,茶鲜叶中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的 $u_{\text{rel}}(\omega)$ 分别为 0.058 4, 0.060 9, 0.060 3。

$$u_{\text{rel}}(\omega)=[u_{\text{rel}}^2(X)+u_{\text{rel}}^2(S)+u_{\text{rel}}^2(C)+u_{\text{rel}}^2(m)+u_{\text{rel}}^2(V)+u_{\text{rel}}^2(R)+u_{\text{rel}}^2(I)]^{1/2}。 \tag{11}$$

图 1 为 3 种菊酯类农药的各不确定度分量对合成不确定度的贡献。由图 1 可知,对于 3 种评定的农药,对合成不确定度贡献前三的 3 个分量分别为标准溶液配制、标准曲线拟合及回收率,其不确定度之和占合成不确定度的比例均达到了 90%以上,而其他 4 个分量的不确定度贡献较小,可以忽略不计^[17]。

2.5 扩展不确定度与检测结果表示

当置信概率 $P=95\%(k=2)$,根据氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯含量测定的平均值 $\bar{X}$ 及其 $u_{\text{rel}}(\omega)$,按式(12)计算其扩展不确定度 U 分别为 0.011, 0.011, 0.012 mg/kg,则检测结果可表示为:氯氰菊酯(0.093 ± 0.011) mg/kg, $k=2$; 氰戊菊酯(0.094 ± 0.011) mg/kg, $k=2$; 溴氰菊酯(0.098 ± 0.012) mg/kg, $k=2$ 。

$$U=k\times u_{\text{rel}}(\omega)\times \bar{X}。 \tag{12}$$

表 8 样品添加回收率和不确定度
Table 8 Recoveries of spiking samples and uncertainties

农药	添加量/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$R/\%$						$\bar{R}/\%$	$u(R)/$ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$u_{\text{rel}}(R)$
		1	2	3	4	5	6			
氯氰菊酯	0.05	102.2	90.4	107.9	97.8	106.1	99.0	96.5	2.05×10^{-2}	2.13×10^{-2}
	0.5	98.6	100.6	89.7	90.4	88.3	87.3			
氰戊菊酯	0.05	100.5	90.9	102.5	99.7	95.0	94.3	94.8	1.48×10^{-2}	1.56×10^{-2}
	0.5	98.6	98.2	87.4	92.6	90.8	87.4			
溴氰菊酯	0.05	93.1	86.5	97.5	85.7	97.5	86.2	94.2	1.80×10^{-2}	1.91×10^{-2}
	0.5	98.2	96.3	105.5	90.8	92.2	100.8			

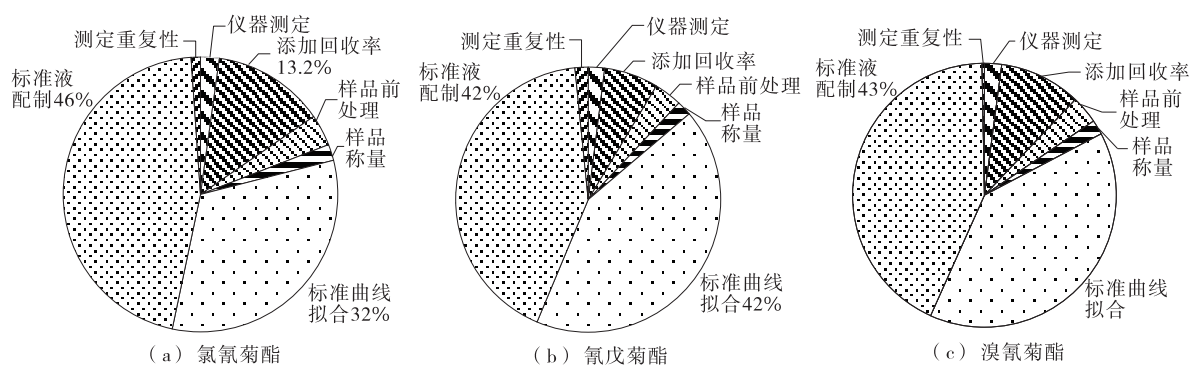


图 1 各不确定度分量对合成不确定度的贡献

Figure 1 The contribution of each uncertainty for combined uncertainty

3 结论

采用气相色谱法测定了茶鲜叶中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的残留量,并对其不确定度进行了评定。对茶鲜叶加标样品进行测定,当 3 种农药的残留量分别为 0.093, 0.094, 0.098 mg/kg 时,其扩展不确定度分别为 0.011, 0.011, 0.012 mg/kg ($k=2$)。该方法主要不确定度来源为标准溶液配制、标准曲线拟合及回收率,因此,可以通过使用更高精度的量器配制标液、增加测定次数、规范操作等措施降低不确定度的引入,保证检测数据的准确、可靠。

参考文献

- [1] 周利, 郭明明. 茶园农药的合理选用和使用[J]. 中国茶叶, 2022, 44(9): 1-7.
ZHOU L, GUO M M. Rational selection and application of pesticides in tea gardens[J]. China Tea, 2022, 44(9): 1-7.
- [2] 刘腾飞, 杨代凤, 董明辉, 等. 分散固相萃取-气相色谱法测定茶鲜叶中 7 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 农药学报, 2015, 17(5): 571-578.
LIU T F, YANG D F, DONG M H, et al. Determination of pyrethroid residues in fresh tea leaves by dispersive solid phase extraction and gas chromatography[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2015, 17(5): 571-578.
- [3] 李俊, 蔡滔, 杜楠, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定茶青中 28 种农药残留[J]. 农药学报, 2017, 19(3): 366-373.
LI J, CAO T, DU N, et al. Determination of 28 pesticide residues in fresh tea leaves using QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2017, 19(3): 366-373.
- [4] 祝愿, 李俊, 蔡滔, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测茶青中 124 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(8): 2 317-2 329.
ZHU Y, LI J, CAO T, et al. Determination of 124 pesticide residues in tea green by high performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(8):

2 317-2 329.

- [5] QI Z Y, SONG X X, XIAO X, et al. Effects of prenatal exposure to pyrethroid pesticides on neurodevelopment of 1-year-old children: A birth cohort study in China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 234: 113384.
- [6] XU Q H, ZHU B S, DONG X D, et al. Pyrethroid pesticide exposure during early pregnancy and birth outcomes in southwest China: A birth cohort study[J]. Journal of Toxicological Sciences, 2020, 45(5): 281-291.
- [7] MARIA N M, PEREZ-VERA P. Pyrethroid pesticide exposure and hematological cancer: Epidemiological, biological and molecular evidence[J]. Reviews on Environmental Health, 2019, 34(2): 197-210.
- [8] 翟洪稳, 范素芳, 王娟, 等. 测量不确定度在食品检验中的应用及进展[J]. 食品科学, 2021, 42(5): 314-320.
ZHAI H W, FAN S F, WANG J, et al. Recent progress in measurement uncertainty and its application in food inspection and detection[J]. Food Science, 2021, 42(5): 314-320.
- [9] 黄文婷. 气相色谱-质谱法测定茶叶中毒死蜱、联苯菊酯不确定度评定[J]. 福建分析测试, 2019, 28(1): 31-34.
HUANG W T. Uncertainty assessment of GC-MS method in testing chlorpyrifos and bifenthrin in tea products[J]. Fujian Analysis & Testing, 2019, 28(1): 31-34.
- [10] 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 J X, ZHANG X Z, WANG Y Q, et al. Uncertainty evaluation for the determination of bifenthrin in tea by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2014, 35(12): 200-203.
- [11] 胡贝贞, 宋伟华, 董文洪, 等. 茶叶中联苯菊酯等 4 种农药残留测定结果的不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2012, 20(1): 29-32.
HU B Z, SONG W H, DOGN W H, et al. Uncertainty evaluation for the determination of four pesticide residues in tea[J]. China Inspection Body & Laboratory, 2012, 20(1): 29-32.

(下转第 87 页)

- peroxidase-like activity for determination of glutathione and H_2O_2 [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 338: 1-9.
- [15] TAJIK S, BEITOLLAHI H, SHAHEDI M A, et al. BN- Fe_3O_4 -Pd nanocomposite modified carbon paste electrode: Efficient voltammetric sensor for sulfamethoxazole [J]. *Ceramics International*, 2021, 47: 13 903-13 911.
- [16] DU D, SHI W, WANG L Z, et al. Yolk-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{void} @ \text{TiO}_2$ as a photo-fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 400: 484-492.
- [17] 金华丽, 姜海洋. 基于氮掺杂碳球生长金的酶传感器检测蔬菜中的克百威[J]. *食品科学*, 2017, 38(24): 296-301.
- JIN H L, JIANG H Y. Development of acetylcholinesterase biosensor for detection of carbofuran in vegetables based on nitrogen-doped carbon sphere-gold nanoparticles composite modified electrode[J]. *Food Science*, 2017, 38(24): 296-301.
- [18] ZHANG B W, JAOUHARI A E, WU X R, et al. Synthesis and characterization of PEDOT-MC decorated AgNPs for voltammetric detection of rutin in real samples[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 877: 114 632-114 640.
- [19] KONG F Y, LI R F, ZHANG S F, et al. Nitrogen and sulfur co-doped reduced graphene oxide-gold nanoparticle composites for electrochemical sensing of rutin[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 160: 1-23.
- [20] MADURAIVEERAN G, SASIDHARAN M, GANESA N. Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 103: 113-129.
- [21] ZENG X P, ZHANG Y Z, DU X L, et al. A highly sensitive glucose sensor based on a gold nanoparticles/polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite modified glassy carbon electrode[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 11 944-11 953.
- [22] SIVAM T, GOWTHAMAN N S K, LIM H K, et al. Tunable electrochemical behavior of dicarboxylic acids anchored Co-MOF: Sensitive determination of rutin in pharmaceutical samples [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 622: 1-10.
- [23] ZHANG J J, MEI Q W, DING Y P, et al. Ordered mesoporous NiCo_2O_4 nanospheres as a novel electrocatalyst platform for 1-naphthol and 2-naphthol individual sensing application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(35): 29 771-29 781.
- [24] ARVAND M, SHABANI A, ARDAKI M S. A new electrochemical sensing platform based on binary composite of graphene oxide-chitosan for sensitive rutin determination [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(7): 2 332-2 345.
- [25] SOUZA O J D, MASCARENHAS R J, SATPATI A K, et al. A novel ZnO/reduced graphene oxide and prussian blue modified carbon paste electrode for the sensitive determination of rutin[J]. *Science China Chemistry*, 2019, 62: 262-270.
- [26] YALIKUN N, MAMAT X, LI Y T, et al. Taraxacum-like Mg-Al-Si @porous carbon nanoclusters for electrochemical rutin detection [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186: 6-13.
- [27] WANG Z H, YU G G, XIA J F, et al. One-step synthesis of a Methylene Blue @ ZIF-8-reduced graphene oxide nanocomposite and its application to electrochemical sensing of rutin [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185: 1-8.
- [28] PANG P F, LI H Z, LIU Y P, et al. One-pot facile synthesis of platinum nanoparticle decorated reduced graphene oxide composites and their application in electrochemical detection of rutin[J]. *Anal Methods*, 2015, 7: 3 581-3 586.
- (上接第 64 页)
- [12] 陆振华, 于丽芳, 蔡丹萍, 等. QuEChERS-气相色谱—串联质谱法测定茶叶中水胺硫磷农药残留的不确定度评定[J]. *食品与机械*, 2022, 38(10): 55-60, 68.
- LU Z H, YU L F, CAI D P, et al. Uncertainty evaluation for determination of isocarbophos residues in tea by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(10): 55-60, 68.
- [13] 余星, 常薇, 王咏麟, 等. 液相色谱—柱后衍生法测定苹果中 5 种氨基甲酸酯类农药残留量的不确定性评定[J]. *食品与机械*, 2022, 38(9): 72-76, 133.
- YU X, CHANG W, WANG Y L, et al. Evaluation of uncertainty in determination of five kinds of carbamate pesticide residues in apple by liquid chromatography-post-column derivatization [J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(9): 72-76, 133.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局. 移液器: JJG 646—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. JJG 646—2006 Locomotive pipette[S]. Beijing: China Metrology Press, 2007.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器: JJG 196—2006 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Working glass container: JJG 196—2006[S]. Beijing: China Metrology Press, 2007.
- [16] 占永革, 龚剑, 黄湘燕. 关于化学分析回收率不确定度评估公式的思考[J]. *广州大学学报(自然科学版)*, 2014, 13(3): 40-46.
- ZHAN Y G, GONG J, HUANG X Y. Thinking on the formulas for uncertainty evaluation of recovery percentage in chemical analysis [J]. *Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition)*, 2014, 13(3): 40-46.
- [17] 范巧成, 范洁. 检测结果测量不确定度评定的简化途径和方法[J]. *理化检验: 化学分册*, 2007, 43(11): 974-975.
- FAN Q C, FAN J. Simplification of the method of evaluation of uncertainty in measurements of testing results[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis*, 2007, 43(11): 974-975.