

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

Evaluation of uncertainty in determination of five kinds of carbamate pesticide residues in apple by liquid chromatography-post-column derivatization

余 星 常 薇 王咏麟 姚 曾

YU Xing CHANG Wei WANG Yong-lin YAO Zeng

(四川省轻工业研究设计院有限公司, 四川 成都 610084)

(Sichuan Light Industry Research and Design Institute Co., Ltd., Chengdu, Sichuan 610084, China)

摘要:目的:对苹果中 5 种氨基甲酸酯类农药检测结果的准确度进行分析。方法:依据 NY/T 761—2008 对苹果中 5 种氨基甲酸酯类农药残留量进行检测,并对其测定过程的不确定度进行评定和分析。结果:苹果中克百威、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、异丙威含量以其扩展不确定度形式分别表示为 $(0.105\ 7 \pm 0.007\ 8)$, $(0.107\ 7 \pm 0.006\ 2)$, $(0.109\ 2 \pm 0.005\ 8)$, $(0.103\ 9 \pm 0.008\ 4)$, $(0.106\ 1 \pm 0.007\ 6)$ mg/kg ($k=2$)。结论:试验中不确定度的主要来源为标准物质、回收率、样品前处理和检测仪器,其中整体表现为 $U_{\text{rel}}(\text{标准}) > U_{\text{rel}}(\text{回收率}) > U_{\text{rel}}(\text{前处理}) > U_{\text{rel}}(\text{仪器})$ 。

关键词:苹果;液相色谱;氨基甲酸酯类农药;不确定度

Abstract: Objective: This study aimed to analyze the accuracy of determination results of five kinds of carbamate pesticide residues in apple. Methods: Five kinds of carbamate pesticide residues in apples were detected according to NY/T 761—2008, and the uncertainty of the determination process was evaluated and analyzed. Results: The contents of carbofenthion, methidathion, 3-hydroxycarbofenthion, diazinon and isoprothion in apples are expressed in the form of expanded uncertainty as $(0.105\ 7 \pm 0.007\ 8)$, $(0.107\ 7 \pm 0.006\ 2)$, $(0.109\ 2 \pm 0.005\ 8)$, $(0.103\ 9 \pm 0.008\ 4)$, $(0.106\ 1 \pm 0.007\ 6)$ mg/kg ($k=2$). Conclusion: The main sources of uncertainty in the experiment are standard material, recovery rate, sample pretreatment, and detection equipment,

and the overall expression is $U_{\text{rel}}(\text{Standard}) > U_{\text{rel}}(\text{Recovery Rate}) > U_{\text{rel}}(\text{Pretreatment}) > U_{\text{rel}}(\text{Instrument})$.

Keywords: apple; liquid chromatography; carbamate pesticides; uncertainty

氨基甲酸酯类农药作为一类新兴的合成农药,相比于传统的有机磷类农药,因出色的高效性和低残留性已被广泛应用于农业生产中^[1-2]。虽然氨基甲酸酯类农药具有刺激农作物生长作用,但同时也具有很强的毒性。因此,GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》对氨基甲酸酯类农药在不同蔬菜中的限量进行了相应的规定。研究拟依据 NY/T 761—2008《蔬菜 and 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》测定苹果中氨基甲酸酯类残留量的测量不确定度进行分析和评定,并结合 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》的要求,对苹果中 5 种氨基甲酸酯类农药检测结果的准确度进行分析,确定检测过程中引入不确定度的主要影响因素,为液相色谱法测定苹果中氨基甲酸酯类农药残留量的不确定度评定提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

苹果:2021 年攀枝花市东区食品安全抽检样品;
克百威、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、异丙威标准物质:100.0 $\mu\text{g/mL}$,曼哈格科技有限公司;
甲醇(纯度为 99.9%)、乙腈(纯度为 99.9%)、二氯甲烷(纯度为 99.9%);色谱级,成都市时联贸易有限公司;
NaOH:优级纯,广州得翔科技有限公司;
邻苯二甲醛:99%,德国 CNW 科技公司;
OPA 稀释溶液:分析纯,广州得翔科技有限公司;

基金项目:四川省重点研发项目(编号:2022YFS0512);成都市科技项目(编号:2020-YF09-00032-SN)

作者简介:余星,男,四川省轻工业研究设计院有限公司工程师,硕士。

通信作者:常薇(1982—),女,四川省轻工业研究设计院有限公司工程师。E-mail: 110502990@qq.com

收稿日期:2022-03-10 **改回日期:**2022-07-23

羟基乙醇:分析纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

氨基固相萃取小柱:北京振翔科技有限公司;

实验室用水均为一级水。

1.2 仪器与设备

液相色谱仪:LC-20AT 型,日本岛津(Shimadzu)公司;

高速分散均质机:FJ200 型,上海标本模型厂;

高速离心机:TGL-16C 型,上海安亭科学仪器厂;

氮吹仪:UGC-45CE 型,北京优晟联合科技有限公司;

百分之一电子分析天平:JJ1000 型,常熟市双杰测试仪器厂;

超声波清洗仪:PS-20 型,深圳市洁康洗净电器有限公司。

1.3 色谱条件

色谱柱为 Shimadzu C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm); RF-20A 荧光检测器;进样体积 10 μL;检测波长 λ_{ex} 330 nm, λ_{em} 465 nm;流速 1.0 mL/min;运行时间 27 min;柱温 42 °C;流动相为甲醇—水;反应器温度 80 °C;柱后衍生试剂流速 0.3 mL/min。

1.4 试验方法

称取 25.00 g 样品于匀浆机中,加入 50 mL 乙腈,高速匀浆 2 min,过滤,滤液移至装有 7.0 g 氯化钠的 100 mL 量筒中,收集 50 mL 滤液,手动剧烈振荡 2 min,静置 30 min,移取上层乙腈溶液 10.00 mL,80 °C 水浴氮吹至近干,用 2.0 mL 甲醇—二氯甲烷(V_{甲醇}:V_{二氯甲烷} 为 1:99)溶解残渣。净化时先用 4.0 mL 甲醇—二氯甲烷(V_{甲醇}:V_{二氯甲烷} 为 1:99)活化氨基柱,收集洗脱液,用 2.0 mL 甲醇—二氯甲烷(V_{甲醇}:V_{二氯甲烷} 为 1:99)溶解残渣并过柱,重复一次,50 °C 水浴氮气吹干,甲醇定容。过 0.2 μm 滤膜,上机待测。

2 结果分析

2.1 公式计算

按式(1)计算 5 种氨基甲酸酯类农药在水果中的残留量。

$$X = \frac{C \times V_1 \times V_3}{V_2 \times m}, \quad (1)$$

式中:

X——样品中被测组分含量,mg/kg;

C——标准溶液中被测组分质量浓度,mg/L;

V₁——提取溶剂总体积,mL;

V₂——提取液分取体积,mL;

V₃——待测溶液定容体积,mL;

f——待测溶液的稀释系数;

m——试样质量,g。

2.2 不确定度的来源

测定苹果中氨基甲酸酯类农药结果的不确定度来源于 4 个方面:标准物质、检测仪器、样品前处理过程和试验结果分析。

3 不确定度评价

3.1 标准品引入的不确定度

3.1.1 标准物质引入的不确定度 根据曼哈格公司提供的标准物质证书可知,克百威、3-羟基克百威、灭多威、涕灭威以及异丙威标准物质溶液的偏差均为 3%,置信因子 *k* 为 2,由此引入的 5 种氨基甲酸酯类农药标准物质的相对

标准不确定度分别为: $U_{\text{rel}}(\text{克百威}) = \frac{3\%}{2} = 0.015$;

$U_{\text{rel}}(\text{灭多威}) = \frac{3\%}{2} = 0.015$; $U_{\text{rel}}(\text{3-羟基克百威}) = \frac{3\%}{2} = 0.015$;

$U_{\text{rel}}(\text{涕灭威}) = \frac{3\%}{2} = 0.015$; $U_{\text{rel}}(\text{异丙威}) = \frac{3\%}{2} = 0.015$ 。

3.1.2 标准物质溶液以及曲线配制相关玻璃器皿引入的不确定度 溶液配制采用了 10.0 mL 容量瓶和 1.0 mL 移液管,其中 10.0 mL 容量瓶容量允差 A 级 ±0.02 mL,最大允许误差为 ±0.02 mL,区间半宽度 0.02 mL,为三角分布,其中包含因子 $k = \sqrt{6}$,因此相对标准不确定度

$$U_{\text{rel}}(\text{容}) = \frac{0.02 \text{ mL}}{\sqrt{6} \times 10 \text{ mL}} = 0.0008165。$$

采用的 1.0 mL 移液器容量允差 A 级 ±0.008 mL,区间半宽度为 0.008 mL,为三角分布,其中包含因子 $k = \sqrt{6}$,因此相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{移}) = \frac{0.008 \text{ mL}}{\sqrt{6} \times 10 \text{ mL}}$

$$0.0003267, U_{\text{rel}}(\text{玻}) = \sqrt{U_{\text{rel}}^2(\text{容}) + U_{\text{rel}}^2(\text{移})} = \sqrt{0.0008165^2 + 0.0003267^2} = 0.000867。$$

3.1.3 环境温度对容量瓶和移液管量取溶液时引入的不确定度 实验室温度为 (20±5) °C,经查表,乙腈膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,玻璃器皿膨胀系数为 $2.50 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [3],乙腈膨胀系数远大于玻璃器皿膨胀系数,因此只对温度影响乙腈的膨胀系数结果进行计算处理,则温度对玻璃器皿移取溶剂时引入的不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(\text{容}) = \frac{5 \text{ } ^\circ\text{C} \times (1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})}{\sqrt{3}} = 0.003955;$$

$$U_{\text{rel}}(\text{移}) = \frac{5 \text{ } ^\circ\text{C} \times (1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})}{\sqrt{3}} = 0.003955;$$

$$U_{\text{rel}}(V) = \frac{\sqrt{U_{\text{rel}}^2(\text{容}) + U_{\text{rel}}^2(\text{移})}}{\sqrt{0.003955^2 + 0.003955^2}} = 0.005593。$$

3.1.4 标准曲线拟合引入的不确定度 克百威、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、异丙威均采取最小二乘法拟合标准溶液质量浓度—色谱峰面积曲线[4-5],其中标准曲线方程以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,在 0.050 0~1.000 0 μg/mL 质量浓度范围内呈良好的线性关系,克百

威、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威及异丙威的标准曲线线性回归方程分别为:

$$Y_1 = 1\,023\,884.32X_1 + 2\,664.21 (R^2 = 0.999\,9); Y_2 = 2\,085\,714.22X_2 + 8\,298.33 (R^2 = 0.999\,9); Y_3 = 1\,147\,173.09X_3 - 3\,270.91 (R^2 = 0.999\,9); Y_4 = 1\,034\,606.75X_4 + 8\,817.64 (R^2 = 0.999\,9); Y_5 = 1\,432\,506.14X_5 + 7\,206.70 (R^2 = 0.999\,9)。$$

标准曲线拟合时的不确定度分别按式(2)~式(4)计算。

$$U_{\text{rel}} = \frac{S}{B} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_x - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}}, \quad (2)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{n - 2}}, \quad (3)$$

$$U_{\text{rel}}(\text{曲}) = \frac{U_{\text{rel}}}{C_x}, \quad (4)$$

式中:

S ——残差标准偏差;

B ——斜率;

n ——标准溶液浓度测定的总次数;

C_x ——样品的平均质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_i ——标准的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

$\bar{C}$ ——标准溶液的质量浓度平均值, $\mu\text{g/mL}$;

p ——测定样品总次数;

y_i ——第 i 次测得的峰面积;

a ——曲线截距;

b ——曲线斜率。

根据式(2)~式(4)计算出克百威、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威以及异丙威的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{曲})$ 分别为 0.002 5, 0.017, 0.015, 0.026, 0.022。克百威标准物质引入的总相对不确定度

$$U_{\text{rel}}(\text{标准}) = \sqrt{U_{\text{rel}}^2(\text{克百威}) + U_{\text{rel}}^2(\text{玻}) + U_{\text{rel}}^2(V) + U_{\text{rel}}^2(\text{曲})} = \sqrt{0.001\,5^2 + 0.003\,367^2 + 0.005\,593^2 + 0.025^2} = 0.030。$$

同理, 灭多威、3-羟基克百威、涕灭威和异丙威标准物质引入的相对不确定度分别为 0.024, 0.022, 0.031, 0.027。

3.2 检测仪器的不确定度

3.2.1 仪器校准引入的不确定度 根据仪器中的检定信息, 其定量重复误差 RSD 为 0.13% ($n=6$), 则:

$$U_{\text{rel}}(\text{仪器}) = \frac{\text{RSD}_0}{\sqrt{n}} = \frac{0.13\%}{\sqrt{6}} = 0.000\,053。$$

3.2.2 仪器的重复性引入的不确定度 在重复检测样品过程中, 所测的样品峰面积存在不同差异, 采用标准不确定度的 A 类评定, 将 5 种氨基甲酸酯类农药标准物质均配制为质量浓度 1.00 $\mu\text{g/mL}$, 分别重复检测 6 次, 测定结果见表 1。

表 1 5 种氨基甲酸酯类农药重复进样结果

Table 1 Results of repeated injections of five kinds of carbamate pesticides

进样 次数	峰面积				
	克百威	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	异丙威
1	1 034 148	2 088 047	1 117 600	1 040 287	1 450 003
2	1 031 761	2 089 583	1 116 929	1 041 692	1 450 252
3	1 034 593	2 085 886	1 116 853	1 042 274	1 453 493
4	1 033 091	2 086 815	1 118 348	1 042 752	1 452 829
5	1 034 897	2 089 963	1 119 430	1 039 933	1 453 203
6	1 034 587	2 087 471	1 116 225	1 041 388	1 453 363
平均值	1 033 846	2 087 961	1 117 564	1 041 388	1 452 191
极差	3 136	4 077	3 205	2 819	3 490

依据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》, 进样 6 次, 查“极差系数 C 及自由度 V ”表, 极差系数 $C=2.53$, S 为 6 次检测峰面积的平均值, 克百威的标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}} = \frac{R}{C} = \frac{3\,136}{2.53} = 1\,239.5, \text{ 则克百威相对标准不确定度 } U_{\text{rel}}(\text{克百威}) = \frac{U(\text{仪器})}{S} = \frac{1\,239.5}{1\,033\,846} = 0.001\,2。$$

$$U_{\text{rel}}(\text{克百威}) = \frac{U(\text{仪器})}{S} = \frac{1\,239.5}{1\,033\,846} = 0.001\,2。$$

同理, 灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、异丙威的相对标准不确定度 U_{rel} 分别为 0.000 77, 0.001 1, 0.001 1, 0.000 95。因此克百威、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、异丙威引入的相对不确定度分别为 0.001 2, 0.000 77, 0.001 1, 0.001 1, 0.000 95。

3.3 样品前处理引入的不确定度

3.3.1 称量引入的不确定度 样品前处理过程中, 称取样品用的电子天平设备精度为 0.01 g, 最大误差范围为 ± 0.05 g, 置信区间为 99%, 根据 NY/T 761—2008, 称取样品质量为 25.00 g, 根据正态分布分析可知, 置信因子 k 为 $\sqrt{3}$, 则 $U_{\text{rel}}(m) = \frac{0.05\text{ g}}{\sqrt{3} \times 25.00\text{ g}} = 0.001\,2。$

3.3.2 样品前处理使用相关玻璃器皿引入的不确定度

试验中使用 100 mL 量筒和 15.0 mL 离心管, 100 mL 量筒 (A 级) 最大允许误差为 ± 0.08 mL, 区间半宽度 0.08 mL, 服从三角分布, 包含因子 $k=\sqrt{6}$, 则 $U_{\text{rel}}(\text{量筒}) = \frac{0.08\text{ mL}}{\sqrt{6} \times 100\text{ mL}} = 0.000\,33$; 15 mL 离心管容量允差 ± 0.2 mL, 区间半宽度为 0.2 mL, 服从三角分布, 包含因子 $k=\sqrt{6}$, 则 $U_{\text{rel}}(\text{离心管}) = \frac{0.2\text{ mL}}{\sqrt{6} \times 10\text{ mL}} = 0.008\,1$; 同理,

$$U_{\text{rel}}(\text{移液管}) = \frac{0.02\text{ mL}}{\sqrt{6} \times 10\text{ mL}} = 0.000\,81。 \text{ 因此样品前处理}$$

定容引入的总相对标准不确定度:

$$U_{\text{rel}}(\text{定容}) =$$

$$\sqrt{U_{\text{rel}}^2(\text{量筒})+U_{\text{rel}}^2(\text{离心管})+U_{\text{rel}}^2(\text{移液管})}=0.007\ 984。$$

3.3.3 环境温度对容量瓶与移液管量取溶液时引入的不确定度 参考 3.1.3 结果,温度对玻璃器皿移取溶剂时引入的不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(\text{容})=\frac{5\text{ }^{\circ}\text{C}\times(1.37\times10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})}{\sqrt{3}}=0.003\ 95;$$

$$U_{\text{rel}}(\text{移})=\frac{5\text{ }^{\circ}\text{C}\times(1.37\times10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})}{\sqrt{3}}=0.003\ 95;$$

$$U_{\text{rel}}(\text{V})=\frac{\sqrt{U_{\text{rel}}^2(\text{容})+U_{\text{rel}}^2(\text{移})}}{\sqrt{0.003\ 95^2+0.003\ 95^2}}=0.005\ 586。$$

因此前处理引入的总相对不确定度为: $U_{\text{rel}}(\text{前处理})=\sqrt{U_{\text{rel}}^2(m)+U_{\text{rel}}^2(\text{定容})+U_{\text{rel}}^2(\text{V})}$,同理,克百威、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、异丙威标准物品引入的总相对不确定度均为 0.009 8。

3.4 试验结果分析引入的不确定度

样品加标回收是试验结果分析中不确定度的主要因素,根据 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》,当被测组分含量<0.1 mg/kg 时,回收率允许范围为 60%~120%,当被测组分含量为 0.1~1.0 mg/kg 时,回收率允许范围为 80%~110%,试验采取 0.025 0, 0.050 0,0.100 0 mg/kg 3 个质量浓度作为质控样,回收率均在 80%~110%,符合国标要求。其中每个质量浓度设 6 次重复试验,结果见表 2 和表 3。

根据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》,采用标准不确定度的 A 类评定贝塞尔公式计算回收率^[6-7],则 5 种氨基甲酸酯类农药回收率引入的相对不确

定度分别为:

$$U_{\text{rel}}(\text{克百威})=\frac{7.61}{95.3\times\sqrt{18}}=0.019;U_{\text{rel}}(\text{灭多威})=$$

$$\frac{6.08}{99.7\times\sqrt{18}}=0.014;U_{\text{rel}}(\text{3-羟基克百威})=\frac{5.58}{103.7\times\sqrt{18}}=$$

$$0.013;U_{\text{rel}}(\text{涕灭威})=\frac{9.15}{91.3\times\sqrt{18}}=0.024;U_{\text{rel}}(\text{异丙威})=$$

$$\frac{8.25}{94.7\times\sqrt{18}}=0.021。$$

3.5 相对合成标准不确定度

克百威、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、异丙威的相对合成标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(\text{X})=\frac{\sqrt{U_{\text{rel}}^2(\text{标准})+U_{\text{rel}}^2(\text{仪器})+U_{\text{rel}}^2(\text{前处理})+U_{\text{rel}}^2(\text{回收率})}}{(5)}$$

即 5 种氨基甲酸酯类农药合成的相对合成不确定度分别为 0.037,0.029,0.027,0.040,0.036。

3.6 合成标准不确定度

在相同的试验条件下,采用苹果阴性样品,加入加标量为 0.100 mg/kg 的 5 种氨基甲酸酯类农药混标,重复进行 6 次试验,其色谱图见图 1,结果见表 4。

由表 4 可知,苹果中重复测定的克百威、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、异丙威含量分别为 0.105 7,0.107 7, 0.109 2,0.103 9,0.106 1 mg/kg,其合成标准不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{合})$ 分别为 0.003 9,0.003 1,0.002 9,0.004 2, 0.003 8 mg/kg。

表 2 样品加标试验结果
Table 2 Experiment results of sample with standard addition

名称	加标水平/ (mg·kg ⁻¹)	6 次实测结果/(mg·kg ⁻¹)						平均浓度/ (mg·kg ⁻¹)	精密度/ %
		1	2	3	4	5	6		
克百威	0.025 0	0.022 0	0.021 9	0.022 1	0.022 0	0.022 1	0.022 2	0.022 1	0.48
	0.050 0	0.045 6	0.045 8	0.046 6	0.045 8	0.046 3	0.045 8	0.046 0	0.83
	0.100 0	0.107 0	0.106 0	0.105 0	0.105 0	0.107 0	0.105 0	0.105 7	0.93
灭多威	0.025 0	0.024 1	0.024 3	0.023 6	0.023 5	0.023 8	0.024 0	0.024 0	1.28
	0.050 0	0.047 4	0.047 5	0.047 7	0.046 9	0.047 0	0.047 6	0.047 5	0.69
	0.100 0	0.108 0	0.109 0	0.109 0	0.107 0	0.108 0	0.106 0	0.108 0	1.08
3-羟基克百威	0.025 0	0.026 3	0.027 3	0.027 0	0.026 5	0.026 0	0.026 3	0.026 5	1.83
	0.050 0	0.048 1	0.048 7	0.047 8	0.047 7	0.048 1	0.048 7	0.048 0	0.90
	0.100 0	0.109 0	0.109 0	0.109 0	0.109 0	0.110 0	0.109 0	0.109 0	0.37
涕灭威	0.025 0	0.020 7	0.020 4	0.021 2	0.020 8	0.021 1	0.020 5	0.020 8	1.53
	0.050 0	0.043 1	0.043 2	0.043 3	0.043 7	0.043 2	0.043 7	0.043 4	0.61
	0.100 0	0.104 0	0.105 0	0.105 0	0.103 0	0.103 0	0.104 0	0.104 0	0.86
异丙威	0.025 0	0.021 9	0.022 0	0.022 2	0.022 2	0.022 3	0.022 3	0.022 2	0.74
	0.050 0	0.044 7	0.044 3	0.044 3	0.044 6	0.045 0	0.045 2	0.044 7	0.82
	0.100 0	0.107 0	0.109 0	0.107 0	0.105 0	0.105 0	0.105 0	0.106 0	1.54

表 3 加标回收率试验结果
Table 3 Experiment results of standard-added recovery rate

名称	含量/ (mg · kg ⁻¹)	回收率/%						平均回收 率/%	标准偏差 S(W)/%
		1	2	3	4	5	6		
克百威	0.025 0	88.0	87.6	88.4	88.0	88.4	88.8	88.2	7.61
	0.050 0	91.2	91.6	93.2	91.6	92.6	91.6	92.0	
	0.100 0	107.0	106.0	105.0	105.0	107.0	105.0	105.7	
灭多威	0.025 0	96.4	97.2	94.4	94.0	95.2	96.0	96.0	6.08
	0.050 0	94.8	95.0	95.4	93.8	94.0	95.2	95.0	
	0.100 0	108.0	109.0	109.0	107.0	108.0	106.0	108.0	
3-羟基克 百威	0.025 0	105.0	109.0	108.0	106.0	104.0	105.0	106.0	5.58
	0.050 0	96.2	97.4	95.6	95.4	96.2	97.4	96.0	
	0.100 0	109.0	109.0	109.0	109.0	110.0	109.0	109.0	
涕灭威	0.025 0	82.8	81.6	84.8	83.2	84.4	82.0	83.1	9.15
	0.050 0	86.2	86.4	86.6	87.4	86.4	87.4	86.7	
	0.100 0	104.0	105.0	105.0	103.0	103.0	104.0	104.0	
异丙威	0.025 0	87.6	88.0	88.8	88.8	89.2	89.2	88.6	8.25
	0.050 0	89.4	88.6	88.6	89.2	90.0	90.4	89.4	
	0.100 0	107.0	109.0	107.0	105.0	105.0	105.0	106.0	

3.7 扩展不确定度

在 95%置信水平下,取包含因子 k 为 2,计算得到的扩展不确定度 $U_{\text{扩展}} = U_{\text{rel}}(\text{合}) \times k$,结果分别为 0.007 8, 0.006 2,0.005 8,0.008 4,0.007 6 mg/kg。

4 结论

通过高效液相色谱一柱后衍生法分析测定了苹果中 5 种氨基甲酸酯类农药的不确定度。结果表明,影响不确定度的主要因素为标准物质,其次为样品回收率和样品前处理以及检测仪器,具体表现为 $U_{\text{rel}}(\text{标准}) > U_{\text{rel}}(\text{回收率}) > U_{\text{rel}}(\text{前处理}) > U_{\text{rel}}(\text{仪器})$ 。因此,在测定过程中需

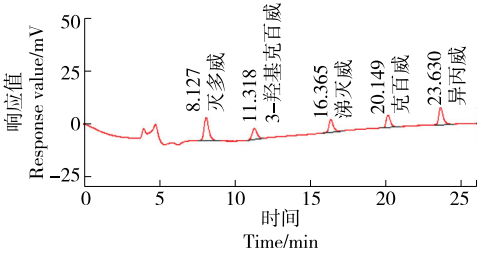


图 1 5 种氨基甲酸酯类农药在苹果中的色谱图
Figure 1 Chromatogram of five kinds of carbamate pesticides in apples

表 4 苹果中添加 5 种氨基甲酸酯类农药的测定值
Table 4 The measured values of five kinds of carbamate pesticides added in apple

名称	6 次试验结果/(mg · kg ⁻¹)						平均值/ (mg · kg ⁻¹)	精密度/%
	1	2	3	4	5	6		
克百威	0.106 8	0.105 6	0.104 9	0.105 1	0.106 6	0.105 3	0.105 7	0.76
灭多威	0.107 7	0.108 6	0.108 8	0.107 2	0.107 6	0.106 3	0.107 7	0.86
3-羟基克百威	0.109 1	0.109 3	0.109 2	0.108 7	0.110 3	0.108 8	0.109 2	0.52
涕灭威	0.103 6	0.104 5	0.104 9	0.103 3	0.103 4	0.103 5	0.103 9	0.64
异丙威	0.107 3	0.108 5	0.106 7	0.104 8	0.104 6	0.104 8	0.106 1	1.53

要用高精密校准的量具和标准物质,优化检测分析方法,如控制前处理过程和仪器方法等,减小由标准物质、回收率、前处理以及仪器引入的不确定度,提高数据的准确性^[8]。后续可以采用 QuEChERS 方法进行前处理^[9],优化前处理过程,减少溶剂的消耗,保证结果的准确性。

参考文献

[1] 刘毅锋, 张娟, 李华. 氨基甲酸酯类化合物的应用[J]. 化学通报, 2002, 65(3): 167-173.
LIU Y F, ZHANG J, LI H. Application of carbamate compounds[J]. Chemical Bulletin, 2002, 65(3): 167-173.

(下转第 133 页)

- LIU M Y. The application of Chinese traditional costume folk color culture in college art[J]. Printing and Dyeing, 2021, 47(8): 83-84.
- [22] 刘洋. 铸牢中华民族共同体意识的重要文化资源: 以西藏民居壁画中的中华文化意象为例[J]. 西藏研究, 2022(1): 25-32.
- LIU Y. An important cultural resource to consolidate the consciousness of the Chinese nation's community: Taking the Chinese cultural imagery in the murals of Tibetan folk houses as an example[J]. Tibet Studies, 2022(1): 25-32.
- [23] 杨雨佳, 王英健. 陕北窑洞门窗建筑装饰图案造型特征及符号意义[J]. 艺术百家, 2018, 34(6): 169-173.
- YANG Y J, WANG Y J. Modeling characteristics and symbolic significance of architectural decoration patterns of cave doors and windows in northern Shaanxi[J]. Art Baijia, 2018, 34(6): 169-173.
- [24] 孟婷. 山西“年文化”创意产品设计[J]. 包装工程, 2020, 41(4): 323-326.
- MENG T. Shanxi "nian culture" creative product design[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(4): 323-326.
- [25] 乌丙安. 走进民俗的象征世界: 民俗符号论[J]. 江苏社会科学, 2000(3): 39-53.
- WU B A. Entering the symbolic world of folklore: Theory of folklore symbols[J]. Jiangsu Social Sciences, 2000(3): 39-53.
- [26] 林红. 声音塑造的空间[J]. 装饰, 2008(5): 135-137.
- LIN H. Space of sound shaping[J]. Decoration, 2008(5): 135-137.
- [27] 何洁. 现代包装设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2018: 22.
- HE J. Modern packaging design[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2018: 22.
- [28] 瞿茹芸. 乡土特色食品包装创新性设计策略研究[J]. 今日印刷, 2021(3): 41-46.
- QU R Y. Research on innovation design strategy of local characteristic food packaging[J]. Print Today, 2021(3): 41-46.
- [29] 张大鲁, 叶凯婷. 跨界联名趋势下食品包装设计的互动性[J]. 食品与机械, 2021, 37(6): 126-130, 139.
- ZHANG D L, YE K T. Research on the interaction of food packaging design from the perspective of cross-border integration[J]. Food & Machinery, 2021, 37(6): 126-130, 139.
- [30] 吕晓东. 传统食品包装视觉传达设计[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(2): 243.
- LU X D. Research on visual communication design of traditional food packaging [J]. Food Research and Development, 2021, 42(2): 243.
- [31] 陈慧. 现代礼品包装设计中的民俗观念研究[J]. 美术教育研究, 2011(9): 20-21.
- CHEN H. Study on folk concept of modern gift package design[J]. Art Education Research, 2011(9): 20-21.
- [32] 潘虎. 代际更迭引发的食品包装设计观念嬗变[J]. 食品与机械, 2021, 37(7): 102-106.
- PAN H. The evolution of food packaging design concepts caused by generational changes [J]. Food & Machinery, 2021, 37(7): 102-106.
- (上接第 76 页)
- [2] 武中平, 高巍, 杨红. 氨基甲酸酯类农药残留测定方法的研究进展[J]. 江苏化工, 2004, 32(5): 24-27.
- WU Z P, GAO W, YANG H. Research progress on determination methods of carbamate pesticide residues[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2004, 32(5): 24-27.
- [3] 李永丽, 潘中乔亚, 肖宇. 高效液相色谱法测定食醋中丙酸含量的测量不确定度评定[J]. 食品安全导刊, 2019(24): 126-127.
- LI Y L, PAN Z Q Y, XIAO Y. Evaluation of uncertainty of measurement for the determination of propionic acid in vinegar by high performance liquid chromatography [J]. Food Safety Guide, 2019(24): 126-127.
- [4] 郭兰典, 陈泽明, 陈维青. 仪器分析中线性回归标准曲线法分析结果不确定度评估[J]. 检验检疫科学, 2001, 11(4): 14-17.
- GUO L D, CHEN Z M, CHEN W Q. Evaluation of uncertainty of analysis results by linear regression standard curve method in instrument analysis[J]. Sci Insp Quar, 2001, 11(4): 14-17.
- [5] 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.
- WEI W J, WANG L F. Uncertainty evaluation of determination of carbofuran pesticide residues in pepper by liquid chromatography[J]. Anhui Agricultural Science, 2015, 43(8): 89-91.
- [6] 刘顺字, 韩文节, 欧志鹏, 等. 液相色谱法测定蔬菜中 3 种氨基甲酸酯类农药残留量的不确定性评价[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(6): 1 569-1 574.
- LIU S Z, HAN W J, OU Z P, et al. Uncertainty evaluation of determination of three carbamate pesticide residues in vegetables by liquid chromatography [J]. Journal of Jiangsu Agricultural Sciences, 2020, 36(6): 1 569-1 574.
- [7] 李英杰, 郑玉山, 周晋尧, 等. 高效液相色谱法测定奶粉质控样品中三聚氰胺的含量及其不确定度分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(3): 950-954.
- LI Y J, ZHENG Y S, ZHOU J Y, et al. Determination of melamine in milk powder quality control samples by high performance liquid chromatography and its uncertainty analysis [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2020, 11(3): 950-954.
- [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. Application and progress of measurement uncertainty in food inspection[J]. Food Science, 2021, 42(5): 314-320.
- [9] 刘飞波, 王希, 刘水平. QuEChERS-HPLC 法快速测定黄豆芽中 6-苄基腺嘌呤含量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2021, 37(11): 67-71, 91.
- LIU F B, WANG X, LIU S P. Uncertainty evaluation of rapid determination of 6-benzyl adenine content in soybean sprouts by QuEChERS-HPLC[J]. Food & Machinery, 2021, 37(11): 67-71, 91.