大米粉中马拉硫磷测定结果不确定度评定

童优芸^{1,2}, 周韬¹, 黄丽金¹ (1. 宁波市鄞州区食品检测中心, 浙江宁波 315100; 2. 宁波大学, 浙江宁波 315211)

摘要 [目的] 对大米粉中马拉硫磷的测定结果不确定度进行评定。[方法] 根据 JJF1059-2012《测量不确定度评定与表示》技术规范要求, 建立数学模型, 分析了大米粉中马拉硫磷测定结果不确定度评定的主要来源, 对各个不确定度分量进行评估和计算合成。[结果] 试验表明, 影响测量结果的主要因素为回收率(偏差)、标准物质 C、气相色谱(GC)响应值 I、 I_0 引入的不确定度; 而试样质量、定容体积引入的相对标准不确定度相对较小。测得合成不确定度为 0.016 mg/kg, 扩展不确定度为 0.032 mg/kg (95%, $k=2$)。[结论] 研究可为今后提高检验数据的可靠性和一致性提供参考。

关键词 气相色谱; 测量不确定度; 马拉硫磷; 大米粉

中图分类号 S41-33 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)14-245-02

Uncertainty Evaluation on Malathion Measurement in Rice Flour

TONG You-yun^{1,2}, ZHOU Tao¹, HUANG Li-jin¹ (1. Ningbo Yinzhou Food Testing Center, Ningbo, Zhejiang 315100; 2. Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211)

Abstract [Objective] To conduct uncertainty evaluation on malathion measurement in rice flour. [Method] Based on the guidelines and principles of Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement (JJF1059-2012), the main sources of uncertainty of malathion measurement in rice flour were assessed and a mathematical model was established. Accordingly, each parameter of the uncertainty was evaluated, measured and combined. [Result] The results showed that recovery (deviation), reference substance C and gas chromatography (GC) response value I and I_0 greatly affected the uncertainty of malathion measurement in rice flour, but sample weighting, voluming slightly. The additive and expanded uncertainty of malathion measurement were calculated 0.016 mg/kg and 0.032 mg/kg (95%, $k=2$), respectively. [Conclusion] The study provides a reference to improve the reliability and consistency of malathion measurement in rice flour.

Key words Gas chromatography; Measurement uncertainty; Malathion; Rice flour

不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性, 与测量结果相联系的参数, 它可以给出测量结果的可信程度, 是对测量结果质量的定量评定^[1]。目前, 不确定度广泛使用于检测实验室和计量机构中, 随着社会对食品安全的关注度不断提高, 不确定度在食品检测实验室的质量管理和质量保证中也显得更为重要。同时, 它可以定量说明一个实验室的检测能力水平。粮食安全与人们的日常生活息息相关, 利用检测手段准确测定粮食中农药残留含量可为保证农产品安全性提供依据。在农药残留检测分析中, 检测设备、人员能力以及环境因素都会影响试验结果的准确性。目前, 已有不少对马拉硫磷、666、DDT 等农药残留测定不确定度的分析和研究^[2-7]。但是, 对马拉硫磷测定结果不确定度评定的相关研究较少, 笔者利用参加辽宁省出入境检验检疫局组织的验证计划, 通过对气相色谱仪测定大米粉中马拉硫磷含量的检验过程进行分析, 对各个不确定分量进行评估和计算合成。

1 材料与方

1.1 材料 6890N 气相色谱仪、FPD 电子捕获检测器、DB-1701 色谱柱 (30 m × 0.320 mm × 0.25 μm), 安捷伦公司; 大米粉样品, 辽宁省出入境检验检疫中心提供; 马拉硫磷标准溶液, 农业部环境保护科研检测, 浓度值 100 mg/L, 不确定度 0.11 μg/ml; 二氯甲烷 (AR)。

1.2 仪器测定参数 进样体积: 1 μl; 柱温: 初始温度 100 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 升到 200 °C, 保持 1 min, 以 5

°C/min 升到 250 °C, 保持 3 min; 进样口温度: 220 °C; 检测器温度: 250 °C; 载气流量: 60 ml/min; 氢气流量: 75 ml/min; 空气流量: 100 ml/min。

1.3 样品处理 精确称取 10.00 g 混合均匀的样品, 置于具塞锥形瓶中, 加入 0.5 g 中性氧化铝及 20 ml 二氯甲烷, 振荡 0.5 h, 过滤, 滤液直接进样。待测样品中马拉硫磷用标样中马拉硫磷色谱峰保留时间来定性, 利用外标法来定量。

1.4 建立数学模型 样品中马拉硫磷浓度计算公式如下:

$$X = \frac{C_0 \times I \times V}{I_0 \times m \times P}$$

式中, X 为试样中马拉硫磷的含量 (mg/kg); C_0 为标准溶液中马拉硫磷的含量 (mg/L); I 为样品萃取液进样的峰响应值; I_0 为标准溶液进样的峰响应值; V 为样品萃取液的体积 (ml); P 为回收率 (%); m 为待测大米样品的质量 (g)。

2 结果与分析

2.1 不确定度分量的量化 此次试验是由辽宁省出入境检验检疫中心统一发放混合均匀大米粉样品, 再经过称重、提取、过滤, 然后直接 GC 进样, 测定大米粉中马拉硫磷的含量。所以在考虑不确定度分量时, 不需考虑样品差异引入的不确定度, 主要考虑样品称重、定容体积、回收率(偏差)、标准物质 C、气相色谱(GC)响应值 I 引入的不确定度。

2.1.1 试样质量的不确定度。 试样质量的不确定度主要由天平的最大允许误差构成, 该值可以在天平的检验证书上获得。所用电子天平的最大允差 ±0.000 1 g, 按 B 类不确定度评定, 可认为服从均匀分布, 标准不确定度为:

$$u(m) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058 \text{ g}$$

样品的称样量为 20.000 0 g, 则相对标准不确定度为:

作者简介 童优芸(1987-), 女, 浙江宁波人, 助理工程师, 从事食品质量检测工作。

收稿日期 2015-04-01

$$\frac{u(m)}{m} = \frac{0.000\ 058}{20.000\ 0} = 0.29 \times 10^{-5}$$

2.1.2 体积的不确定度。①定量移液器引起的不确定度。移取 20 ml 二氯甲烷需要使用 50 ml 的定量移液器,标准证书上 50 ml 移液器移取 25 ml 的实测容量误差为 0.7%,按 B 类不确定度评定,用均匀分布换算成标准不确定度为:

$$u_1(V_{20}) = \frac{0.007}{\sqrt{3}} = 0.004\ 0\ \text{ml}$$

②定量移液器的重复性。用 20 ml B 级移液管重复进行 20 次移液和称量,试验得出测定结果的标准偏差为 0.005 6 ml,按 A 类不确定度评定,则标准不确定度为:

$$u_2(V_{20}) = \frac{0.005\ 6\ \text{ml}}{\sqrt{20}} = 0.001\ 3\ \text{ml}$$

合成以上①、②两项得出:

$$u(V_{20}) = \sqrt{u_1(V_{20})^2 + u_2(V_{20})^2} = 0.004\ 2\ \text{ml}$$

则体积的相对不确定度为:

$$\frac{u(V_{20})}{V_{20}} = \frac{0.004\ 2}{20.00} = 0.000\ 21$$

2.1.3 回收率(偏差)的不确定度。分析程序的回收率在实验室确认使用标准加入法分析。收集了实验室对大米粉样品中添加马拉硫磷农药标准回收率进行 26 次分析的结果如下:样品为大米粉;测量组分为马拉硫磷;加入标准的量为 0.25 mg;测量次数为 26;平均回收率(P)为 101.6%;标准偏差(S)为 6.8%。则回收率的不确定度:

$$u(P) = \frac{0.068}{\sqrt{26}} = 0.013\ 3$$

相对不确定度:

$$\frac{u(P)}{P} = \frac{0.013\ 3}{1.106} = 0.012$$

用显著性检测来确定平均回收率是否与 1.0 有显著性差异。检测统计数据 t 用下式来计算:

$$t = \frac{|1 - P|}{u(P)} = \frac{|1 - 1.106|}{0.013\ 3} = 1.2$$

这个数据与 95% 置信度, $n - 1$ 自由度的双边临界值 t_{crit} 比较: $t = 1.2 < t_{\text{crit}} = 2.06$, 则 P 与 1.0 没有显著性差异。因此,校正因子(1/P)可不包括在结果的公式计算中。

$$\frac{u(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(A_0)}{A_0}\right)^2} = 0.016$$

2.3 扩展不确定度的评定 取包含因子 $k = 2$ (95% 的置信概率), 则:

$$U(X) = 0.016 \times 2 = 0.032\ \text{mg/kg}$$

最后测定结果可表示为:

$$X = X \pm U(X) = (0.29 \pm 0.032)\ \text{mg/kg}, k = 2$$

3 结论

从不确定度评定结果可以看出,利用 GB/T 5009.20 - 2003《食品中有机磷农药残留量的测定》的方法测定大米粉中马拉硫磷含量为 0.29 mg/kg,扩展不确定度为 0.032 mg/kg,则该试验测得大米粉中马拉硫磷含量为 $(0.29 \pm$

2.1.4 标准物质 C 的不确定度。马拉硫磷标准物质是由农业部环境保护科研检测所提供,浓度为 100 $\mu\text{g/ml}$,农药标样品证书上提供的不确定度为 0.11 $\mu\text{g/ml}$,属 B 类不确定度评定,其相对标准不确定度为:

$$\frac{u(C)}{C} = \frac{0.11}{100} = 0.001\ 1$$

2.1.5 大米粉中马拉硫磷气相色谱(GC)响应值 I、I₀ 的不确定度。①马拉硫磷标样色谱响应值 I₀ 的不确定度。0.2 mg/kg 的马拉硫磷标准储备液连续进样 8 针,峰面积测量值见表 1。标准不确定度计算如下:

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum(A_{0i} - \bar{A}_0)}{n - 1}} = 5.35$$

$$\frac{u(A_0)}{A_0} = 0.008\ 3$$

②样品中马拉硫磷色谱峰响应值 I 的不确定度。样品经处理后,连续进样 8 针,峰面积测量值见表 2。标准不确定度计算如下:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(A_i - \bar{A})}{n - 1}} = 2.56$$

$$\frac{u(A)}{A} = 0.005\ 3$$

表 1 标样峰面积测量值

进样次数	峰面积	进样次数	峰面积
1	640.2	5	649.8
2	651.3	6	641.3
3	646.7	7	638.5
4	644.2	8	634.7

表 2 样品中马拉硫磷峰面积测量值

进样次数	峰面积	进样次数	峰面积
1	478.3	5	479.6
2	483.6	6	477.7
3	485.2	7	478.3
4	480.1	8	482.0

2.2 计算相对合成标准不确定度 不确定度的各分量 u 之间互不关联,则合成标准不确定度为:

0.032) mg/kg。测量结果的不确定度主要来源于回收率(偏差)、标准物质 C、色谱峰响应值引入的不确定度;而样品的称重、体积引入的不确定度相对较小。所以,在实际工作中,应控制影响不确定度的主要因素,注意马拉硫磷标准物质、回收率以及色谱峰响应值对结果的影响,尽量减少试验误差,提升试验结果的准确性。

参考文献

[1] 国家质量技术监督局. JJF 1059 - 1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京:中国计量出版社, 1999.

(下转第 248 页)

吸光度对其相应的质量浓度绘制工作曲线,各元素的线性回归方程和相关系数如表3所示。按照优化条件测定牦牛酥油微量元素的含量,结果见表4。

表2 各元素标准溶液的浓度 $\mu\text{g/ml}$

序号	Ca	Mg	Na	Cu	Fe	Mn	Zn
1	0	0	0	0	0	0	0
2	2	0.1	0.2	1	1	0.1	0.1
3	4	0.2	0.4	2	2	0.2	0.2
4	6	0.4	0.6	3	3	0.5	0.5
5	8	0.8	0.8	4	4	1.0	1.0
6	10	1.0	1.0	5	5	1.5	1.5

表3 各元素测定时的线性方程及相关系数

元素	回归方程	相关系数
Cu	$A = 0.1067c - 0.0110$	0.99241
Mg	$A = 1.1955c + 0.0243$	0.99438
Ca	$A = 14.4396c + 0.7532$	0.99193
Mn	$A = 5.0869c + 0.0472$	0.99773
Zn	$A = 11.3355c + 0.0531$	0.99518
Fe	$A = 9.1052c + 0.1121$	0.99885
Na	$A = 0.5446c + 0.0256$	0.99885

表4 牦牛酥油微量元素测定结果 $\mu\text{g/g}$

测定方法	Cu	Ca	Mg	Zn	Mn	Fe	Na
干法消化	4.13	265.69	98.34	32.06	0.86	70.21	196.30
湿法消化	4.06	298.12	126.12	33.77	0.86	76.05	268.10

2.2 方法的准确度计算 加标回收率和精密度试验用来考察该方法的精密度,结果列于表5中。由表5可见,7种微量

表5 加标回收率试验 ($n=5$)

元素	加标前 C	加标量 C	加标后 C	回收率	RSD
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/ml}$	%	%
Cu	5.48	5	9.96	95.03	1.9
Mg	130.54	150	286.89	102.26	3.1
Ca	262.85	250	510.41	99.52	0.8
Mn	1.48	1	2.39	96.37	2.9
Zn	19.93	20	38.60	96.67	2.0
Fe	50.05	50	98.50	98.45	1.3
Na	252.60	250	509.47	101.37	2.6

(上接第246页)

- [2] 陈利国,曹小彦,谭舸,等.气相色谱法测定酱腌菜中甲胺磷农药残留量的不确定度评定[J].食品与机械,2007(4):115-118.
- [3] 孙涛,周晓龙,王建梅.气相色谱法测定牛初乳中甲胺磷、马拉硫磷、倍硫磷的残留[J].现代科学仪器,2006(1):74-75.
- [4] 崔淑华,郭庆龙,王开运,等.气相色谱法测定面粉中毒死蜱农药残留量的测量不确定度评定[J].山东农业大学学报:自然科学版,2008

元素的回收率在95.03%~102.26%,相对标准偏差小于5%,说明该方法准确度比较高。

3 结论

2种样品处理方法相比,湿法消解过程较干法消解具有以下缺点:试剂消耗较多,消解过程需时较长,需要根据消解情况反复添加消解溶液,温度不宜过高防止酥油碳化,并且消解液会迸溅出反应容器产生危险。干灰化法具有以下缺点:灰分容易在灰化和溶解过程中损失,结果误差变大。但测定结果表明,湿法消解检测到的钙元素、铁元素、镁元素和钠元素含量要明显大于干灰化法,铜元素、锌元素和锰元素含量2种方法测定结果相近。因此,从测定结果的准确度方面考虑,使用火焰原子吸收光谱法测定酥油的微量元素,消化处理使用湿法较好。测定结果表明,牦牛酥油含有丰富的微量元素,牦牛酥油Ca、Na、Mg、Cu、Mn、Fe、Zn元素的含量分别为298.12、268.10、126.12、4.06、0.86、76.05、33.77 $\mu\text{g/g}$ 。

参考文献

- [1] 曹银梯,熊华,喻峰,等.核桃风味酥油茶粉制备工艺条件的研究[J].食品科学,2006,27(12):495-497.
- [2] 熊华,郑为完.西藏酥油茶粉生产技术研究[J].中国油脂,2003,28(4):33-35.
- [3] 冉旭,刘学文,王文贤.微胶囊酥油茶粉加工工艺研究[J].食品工业,2008(4):50-52.
- [4] 师寒.酥油治疗老年人习惯性便秘的疗效观察[J].青海医学院学报,2001,22(3):57.
- [5] 杨鹅.酥油按摩在脑血管患者压疮预防中的应用[J].护理实践与研究,2008,5(4):15-16.
- [6] 王俊琼.高原骨折病人用酥油预防褥疮的护理体会[J].西南军医,2010,12(3):605-606.
- [7] 才让南杰.碘片、酒精配酥油治羊口膜炎[J].四川畜牧兽医,2009(3):48-49.
- [8] 李海朝,贾晋友.原子吸收光谱法测定酥油中的微量元素[J].中国食物与营养,2013,19(7):32-34.
- [9] 石燕,刘凡,郑为完,等.微波消解-原子吸收光谱法测定西藏酥油中7种微量元素[J].南昌大学学报:工科版,2012,34(1):19-21.
- [10] 王新平.火焰原子吸收光谱法测定中草药剑花中的8种微量元素[J].光谱学与光谱分析,2005,25(2):293-295.
- [11] 张利敏,陈福北,邹爱兰,等.火焰原子吸收光谱法测定干姜中13种金属元素[J].中国调味品,2010,36(6):601-602.
- [12] 薛国庆,刘青,任雪峰,等.火焰原子吸收光谱法测定锁阳中15种金属元素含量[J].光谱学与光谱分析,2004,24(11):1461-1463.

(2):166-170.

- [5] 陈世山,刘心同,高宏伟,等.气相色谱法测定粮食中六六六农药残留量的不确定度评定[J].中国计量,2005(9):76-79.
- [6] 崔海滨,徐榕蔓.气相色谱法测定大米粉中 γ -六六六不确定度的分析[J].农产品加工,2010(8):69-71.
- [7] 李妍,董伟峰,王璇,等.气相色谱-质谱联用法测定糙米中9种拟除虫菊酯的残留[J].食品安全质量检测学报,2015(1):65-71.