

• 研究论文 •

高效液相色谱法测定苹果中多菌灵残留量的测量不确定度分析

杨媛¹, 石磊¹, 李文生¹, 王宝刚¹,
冯晓元^{*1}, 张开春¹, 王纪华²

(1 北京市农林科学院 林业果树研究所, 北京 100093)

2 北京农产品质量检测与农田环境监测技术研究中心, 北京 100097)

摘要:建立了评定 NY/T 1680–2009“蔬菜水果中多菌灵等 4 种苯并咪唑类农药残留量的测定——高效液相色谱法”中影响测量不确定度的各因素的数学模型, 考察了样品前处理和液相色谱测定的各个环节, 并根据所建立的数学模型计算了评定测量不确定度的各分量。采用该方法测得市售苹果中多菌灵的残留量为 0.23 mg/kg。分析表明: 多菌灵残留量测定的不确定度主要来源于样品溶液的平行测定、样品稀释以及萃取、净化等处理过程产生的回收率差异; 此外, 标准溶液的配制和检测过程以及提取处理等其他环节对其也有一定影响。经计算, 在置信概率 $P = 95\%$ 时, 采用该方法测定试样中多菌灵残留的扩展不确定度为 0.02 mg/kg。若不考虑多菌灵残留在样品中分布的均匀性, 则苹果试样中多菌灵残留的检测结果可表示为 $(0.23 \pm 0.02) \text{ mg/kg}$ (包含因子 $k = 2$)。

关键词: 高效液相色谱; 苹果; 多菌灵; 残留; 测量不确定度

DOI 10.3969/j.issn.1008-7303.2010.03.20

中图分类号: O657.72

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2010)03-0349-06

Evaluation of uncertainty in measurement of carbendazim residue in apple determined by high-performance liquid chromatography

YANG Yuan¹, SHI Lei¹, LI Wen-sheng¹, WANG Bao-gang¹,
FENG Xiaoyuan^{*1}, ZHANG Kaichun¹, WANG Jihua²

(1 Institute of Forestry and Pomology, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100093, China;

2 Beijing Research Center for Agri-food Testing and Farmland Monitoring, Beijing 100097, China)

Abstract According to the method of NY/T 1680–2009 “Determination of carbendazim and other 3 benzimidazoles in vegetable and fruit by HPLC”, the mathematical model was established and used to evaluate the uncertainty in the measurement of carbendazim residue in apple. Every link of sample pretreatment and HPLC determination was analyzed and then the uncertainty components were calculated on the basis of mathematical model. The determination result showed that concentration of carbendazim residue in sample was 0.23 mg/kg. The uncertainty in measurement of carbendazim

收稿日期: 2009-12-21; 修回日期: 2010-03-25

作者简介: 杨媛 (1977–), 女, 黑龙江人, 博士, 助理研究员, 主要从事农药残留分析研究, 电话: 010-62591596 **E-mail** yang_yuan@eyou.com; * 通讯作者 (A author for correspondence): 冯晓元 (1965–), 女, 辽宁人, 博士, 研究员, 主要研究方向为果品检测和果品保鲜, 电话: 010-62594895 **E-mail** xyfeng@yahoo.cn

基金项目: 北京市科委科技计划 (Z09090501040901)。

residue mainly originated from recovery rate in parallel determination of sample-solution by HPLC, dilution process of sample-solution, extraction and purification of sample. Moreover, other processes such as preparation, detection and extraction of standard-solution by HPLC, had some influence on the uncertainty. When the confidence probability was 95%, the extended uncertainty in measurement of carbendazim residue in apple by HPLC was 0.02 mg/kg. So the carbendazim residue in test sample can be expressed as (0.23 ± 0.02) mg/kg ($k=2$) in case that the distribution of residue in apple be not considered at this circumstance.

Key words HPLC; vegetable; apple; residue; uncertainty of measurement

不确定度 (uncertainty) 源于 1927 年德国物理学家 Heisenberg 在量子力学中提出的不确定度关系, 又称为“测不准关系”。1962 年, 美国国家标准局 (NBS) 的 Youden 首先在计量校准系统中提出定量表示不确定度的建议^[1]。1980 年, 国际计量局 (BIPM) 召集并成立了不确定度表示工作组, 起草了实验室不确定度的规定建议书 NC-1^[2]; 之后, 美国国家标注技术研究所 (NIST) 以此为指导制定了不确定度评估指南^[3]。1993 年, BIPM 工作组经多年讨论和酝酿制定了“《测量不确定度表示指南》GUM 93”, 2008 年出版了修订后的第三版^[4]。1999 年我国制定了中华人民共和国计量技术规范 JJF 1059-99《测量不确定度评定与表示》。不确定度评定是误差理论和误差分析不断发展的成果, 其评定方式尚在逐步完善中。

测量不确定度是与测量结果关联的、表征合理地赋予被测量量值分散性的参数^[1], 是对测定结果的不可信程度或对测定结果有效性的怀疑程度。由于被测量的真值难以准确复现, 因此科学合理地进行测量结果不确定度的分析, 并将其应用于测定结果评定中, 对于提高检测结果的质量、降低误判风险具有重要意义^[5-6]。

农药残留分析中不确定度的应用已越来越受到重视。2009 年国际食品法典农药残留委员会 (CCPR) 41 届年会专门讨论了农药残留分析中不确定度的主要来源及其分析评估要点, 并着重介绍了 Bottom-up 和 Top-down 两种分析评估方法, 会上普遍认同农药残留分析的不确定度主要来源于样品采集、样品处理及分析过程 3 个方面。本文拟重点讨论高效液相色谱法测定苹果中多菌灵残留量分析过程中的测量不确定度。

多菌灵 (carbendazim) 属高效低毒类杀菌剂, 具有内吸治疗和保护作用^[7], 是目前国内需求量较大的品种, 在水果、蔬菜和菌类作物上应用非常广泛^[8]。其检测方法主要有液相色谱法^[9]、紫外分光

光度法^[10]、液相色谱-串联质谱法^[11]等, 农业部发布的行业标准 NY/T 1680-2009^[9]是检测蔬菜、水果中多菌灵残留量的重要依据。笔者结合该检测方法和实际操作, 对本实验室检测苹果中多菌灵残留量的测量不确定度进行了评定, 以期科学、合理、准确地表述残留检测结果提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

苹果 (Apple): 品种为红富士, 自购于市场。

1.2 主要仪器与试剂

液相色谱仪: 岛津 LC-20AB 高效液相色谱仪, 配有紫外检测器、自动进样器及色谱工作站。量筒: 50 mL, 最大允许误差为 ± 0.50 mL。刻度移液管: 0.5 mL, A 级, 最大允许误差为 ± 0.01 mL; 1.0 mL, B 级, 最大允许误差为 ± 0.015 mL; 5.0 mL, A 级, 最大允许误差为 ± 0.025 mL。容量瓶: 10 mL, A 级, 最大允许误差为 ± 0.02 mL; 100 mL, A 级, 最大允许误差为 ± 0.10 mL。电子天平: JH 2102, 最小读数为 0.01 g, 最大允许误差为 ± 0.005 g。

多菌灵 (carbendazim) 标准储备溶液: 100 ± 0.25 mg/L (中国标准技术开发公司标样开发部)。乙腈、甲醇、三乙胺: 色谱纯; 磷酸: 分析纯; 无水硫酸镁: 140°C 烘烤 4 h; N-丙基乙二胺 (PSA): 40 μm , 6 nm。离子对试剂配制: 吸取 7.0 mL 磷酸于 200 mL 水中, 加入 1.0 g 癸烷磺酸钠, 溶解后加入 10.0 mL 三乙胺, 稀释至 1 000 mL。

1.3 检测方法

1.3.1 试样制备 按 GB/T 8855-2008^[12]所述方法抽取样品可食部分, 四分法留样, 粉碎并充分混匀, 制成待测浆样。

1.3.2 提取 准确称取匀浆样品 25.00 g 加入 250 mL 乙腈, 高速混匀 2 min, 加入 15 g 无水硫酸镁, 剧烈振摇 1 min, 2 500 r/min 离心 5 min, 静置 30 min 分层。

取 1.0 mL 乙腈于 2 mL 离心管中, 加入 200 mg 无水硫酸镁和 50 mg PSA, 2 500 r/min 离心 5 min, 准确吸取 0.5 mL 乙腈溶液, 加入 0.5 mL 离子对试剂, 振荡后过 0.45 μm 滤膜, 待测。

1.3.3 色谱条件 C_{18} 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); 检测波长 $\lambda = 275 \text{ nm}$; 流动相: 甲醇-离子对试剂 (40:60 体积比); 流速 1.0 mL/min; 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 10 μL 。

1.4 计算样品中多菌灵含量的数学模型

根据 NY/T 1680-2009^[9] 的规定, 样品中多菌灵的残留量可用式 (1) 计算。

$$\omega = \frac{c \times A_1 \times V_1 \times V_2}{m \times A_2 \times V_3 \times R} \times f \quad (1)$$

$$u_{\text{rel}}(\omega) = \sqrt{\left[\frac{u(\omega)}{\omega} \right]^2} =$$

$$\sqrt{[u_{\text{rel}}(c)]^2 + [u_{\text{rel}}(m)]^2 + [u_{\text{rel}}(A_1)]^2 + [u_{\text{rel}}(A_2)]^2 + [u_{\text{rel}}(V_1)]^2 + [u_{\text{rel}}(V_2)]^2 + [u_{\text{rel}}(V_3)]^2 + [u_{\text{rel}}(R)]^2 + [u_{\text{rel}}(f)]^2} \quad (2)$$

合成标准不确定度:

$$u(\omega) = \omega \cdot u_{\text{rel}}(\omega) \quad (3)$$

扩展不确定度:

$$U(\omega) = k \cdot u(\omega) \quad (4)$$

各式中: $u_{\text{rel}}(\omega)$ —样品中多菌灵含量测定的相对合成标准不确定度; $u_{\text{rel}}(c)$ —多菌灵标准溶液的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(m)$ —样品质量的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(A_1)$ —样品溶液色谱峰测定的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(A_2)$ —标准溶液色谱峰测定的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(V_1)$ —提取溶剂体积的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(V_2)$ —标准溶液进样体积的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(V_3)$ —样品溶液进样体积的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(R)$ —回收率引入的不确定度; $u(\omega)$ —样品中多菌灵含量测定的合成标准不确定度; k —包含因子; $U(\omega)$ —样品中多菌灵含量测定的扩展不确定度。

2 测量不确定度的分析与评定

分析表明, 本实验中多菌灵残留量测定的测量不确定度主要来源于以下几个方面。

2.1 样品中多菌灵残留分布非均匀性引入的不确定度

实验中严格按照“GB/T 8855-2008”^[12] 规定

式中: ω —样品中多菌灵的残留量 (mg/kg); c —标准溶液中多菌灵的质量浓度 (mg/L); A_1 —样品溶液中多菌灵的峰面积; A_2 —标准溶液中多菌灵的峰面积; V_1 —样品提取液的体积 (mL); V_2 —标准溶液的进样体积 (μL); V_3 —样品溶液的进样体积 (μL); m —样品的质量 (kg); R —添加回收率, 反映了溶剂提取效率、净化过程中的损失以及乙腈与样品分层时体积变化等多个步骤产生的误差; f —稀释倍数 ($f = 2$)。

根据公式 (1) 和不确定度传播规律导出多菌灵残留量测定的相对合成标准不确定度、合成标准不确定度和扩展不确定度, 见公式 (2) ~ (4)。

操作, 以确保残留农药在匀浆样品中的均匀性, 本研究假定残留的多菌灵是均匀地分布在匀浆样品中, 因此对该因素未予评定。

2.2 样品称量 (m) 过程所引入的测量不确定度

样品称量所用天平最小分度值为 0.01 g, 准确称量 25.00 g 样品。由于天平非常稳定, 称量重复性引入的不确定度忽略不计; 最大允许误差为 $\pm 0.01 \text{ g}$ 则由称量误差导致的不确定度 $u(m) = 0.01/\sqrt{3} = 0.006 \text{ g}$, $u_{\text{rel}}(m) = u(m)/m = 0.023\%$ 。

2.3 标准工作溶液配制过程引入的测量不确定度

多菌灵标准工作溶液由质量浓度为 100 mg/L 的标准储备液经过 3 次稀释定容后得到, 由此可得标准工作溶液浓度 (c) 计算公式 (5)。

$$c = \frac{c_0 V^1 V^3 V^5}{V^2 V^4 V^6} \quad (5)$$

式中: c_0 —多菌灵标准储备溶液的质量浓度 (mg/L); V^1 —第一次量取体积 (mL); V^2 —第一次定容体积 (mL); V^3 —第二次量取体积 (mL); V^4 —第二次定容体积 (mL); V^5 —第三次量取体积 (mL); V^6 —第三次定容体积 (mL)。

由公式 (5) 和不确定度传播规律导出公式 (6)。

$$u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{[u_{\text{rel}}(c_0)]^2 + [u_{\text{rel}}(V^1)]^2 + [u_{\text{rel}}(V^2)]^2 + [u_{\text{rel}}(V^3)]^2 + [u_{\text{rel}}(V^4)]^2 + [u_{\text{rel}}(V^5)]^2 + [u_{\text{rel}}(V^6)]^2} \quad (6)$$

2 3 1 多菌灵标准储备溶液的相对标准不确定度
多菌灵标准储备溶液 (c_0) 标准物质证书提供的
测量不确定度为 $u(c_0) = \pm 0.25 \text{ mg/L}$, 则:

$$u_{\text{rel}}(c_0) = u(c_0) / c_0 = 0.25/100 = 0.25\%$$

2 3 2 第一次稀释、定容引入的测量不确定度 使用
1.0 mL 刻度移液管将 1.0 mL (V^1) 标准储备溶液转移至 100 mL (V^2) 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度。
1.0 mL 刻度移液管示值允许差为 $\pm 0.015 \text{ mL}$, 读数重复性偏差为 $\pm 0.003 \text{ mL}$, 设为均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 则:

$$u_{\text{rel}}(V^1) = \frac{\sqrt{u^2(V^{1.1}) + u^2(V^{1.2})}}{V^1} = 0.88\%$$

100 mL 容量瓶体积示值允许差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 读数重复性偏差为 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 照前所述, 得:

$$u_{\text{rel}}(V^2) = \frac{\sqrt{u^2(V^{2.1}) + u^2(V^{2.2})}}{V^2} = 0.058\%$$

2 3 3 第二次稀释、定容引入的测量不确定度 使用
1.0 mL 刻度移液管将 1.0 mL (V^3) 上述溶液转移至 10 mL (V^4) 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度。
1.0 mL 刻度移液管示值允许差为 $\pm 0.015 \text{ mL}$, 读数重复性偏差为 $\pm 0.003 \text{ mL}$, 则:

$$u_{\text{rel}}(V^3) = 0.88\%$$

10 mL 容量瓶体积示值允许差为 $\pm 0.02 \text{ mL}$, 体积读数重复性偏差为 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 将以上两项分量合成, 得:

$$u_{\text{rel}}(V^4) = 0.13\%$$

2 3 4 第三次稀释、定容引入的测量不确定度 用
5.0 mL 刻度移液管将 5.0 mL (V^5) 上述溶液转移至 10 mL (V^6) 容量瓶中, 用离子对试剂定容至刻度。
5.0 mL 刻度移液管示值允许差为 $\pm 0.025 \text{ mL}$, 读数重复性偏差为 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 则:

$$u_{\text{rel}}(V^5) = 0.31\%$$

10 mL 容量瓶体积示值允许差为 $\pm 0.02 \text{ mL}$, 体积读数重复性偏差为 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 将以上两项分量合成, 得:

$$u_{\text{rel}}(V^6) = 0.13\%$$

2 3 5 多菌灵标准工作溶液配制引入的相对标准不确定度 将以上不确定度分量代入式 (6), 合成得到配制多菌灵标准工作溶液过程引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(c) = 1.33\%$$

2 4 样品处理过程中提取溶剂体积引入的测量不确定度

样品处理过程中, 加入 25.0 mL (V_1) 样品提取液 (乙腈), 50.0 mL 刻度量筒体积示值允许差为 $\pm 0.5 \text{ mL}$, 设为均匀分布, $k = \sqrt{3}$ 则:

$$u(V_{1.1}) = 0.5/\sqrt{3} = 0.29 \text{ mL}$$

读数重复性偏差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 设为均匀分布, $k = \sqrt{3}$ 则:

$$u(V_{1.2}) = 0.10/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mL}$$

将以上两项不确定度分量合成, 得:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{\sqrt{u^2(V_{1.1}) + u^2(V_{1.2})}}{V_1} = 1.18\%$$

2 5 稀释因子 f 引入的测量不确定度

样品经过提取和 PSA 净化后, 准确吸取 0.5 mL (V^7) 乙腈溶液, 加入 0.5 mL (V^8) 离子对试剂, 振荡后过 0.45 μm 滤膜, 待测。

$$f = \frac{V^7 + V^8}{V^7} \quad (7)$$

由公式 (7) 和不确定度传播规律导出公式 (8)。

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(f) &= \sqrt{u_{\text{rel}}(V^7)^2 + u_{\text{rel}}(V^8)^2 + u_{\text{rel}}(V^8)^2} \\ &= \sqrt{2 \times u_{\text{rel}}(V^7)^2 + u_{\text{rel}}(V^8)^2} \quad (8) \end{aligned}$$

1) 由于准确吸取 0.5 mL 乙腈溶液 (V^7) 和 0.5 mL 离子对试剂 (V^8) 均使用 0.5 mL 移液管, 0.5 mL 移液管示值允许差为 0.01, 读数重复性偏差为 ± 0.005 , 设为均匀性分布, $k = \sqrt{3}$, 则:

$$u_{\text{rel}}(V^7) = u_{\text{rel}}(V^8) = 1.29\%$$

2) 代入公式 (8) 得到:

$$u_{\text{rel}}(f) = 2.24\%$$

2 6 进样体积引入的测量不确定度

使用岛津液相色谱仪 SIL-10AF 型自动进样器, 多菌灵标准溶液和样品溶液的进样体积均为 10 μL 。说明书所提供标准进样方式 (10 μL) 的进样精密度 $\text{RSD} < 0.5\%$, 按最大相对标准偏差计算, 则:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = u_{\text{rel}}(V_3) = 0.50\%$$

2 7 色谱峰面积 (A_1, A_2) 测量引入的测量不确定度

色谱峰面积测量引入的不确定度主要由重复进样产生。样品溶液和标准溶液分别进行 6 次重复测定, 由色谱工作站计算峰面积及测量结果的相对标准偏差 (见表 1)。

表 1 样品溶液和标准溶液的高效液相色谱测定结果

Table 1 Peak area of sample-solution and standard-solution determined by HPLC

峰面积 Peak area	样品溶液峰面积 Peak area of sample-solution(A ₁)	标准溶液峰面积 Peak area of standard-solution(A ₂)
1	2 835	1 381
2	2 949	1 413
3	3 022	1 403
4	3 064	1 397
5	2 984	1 395
6	2 904	1 368
平均值 Mean	2 960	1 393
相对标准偏差 RSD /%	2.79	1.15

从表 1可知, 测量样品溶液峰面积 A₁ 的 RSD 为 2.79%, 即 $u_{rel}(A_1) = 2.79\%$; 测量标准溶液峰面积 A₂ 的 RSD 为 1.15%, 即 $u_{rel}(A_2) = 1.15\%$ 。

2.8 回收率测定引入的测量不确定度

由于提取、净化等过程产生的不确定度, 即回收率测定引入的不确定度通过 6次添加回收平行试验 (添加水平为 0.12 mg/kg) 的相关数据计算所得, 6次添加回收率测定结果为: 84.36%, 91.90%, 95.07%, 93.75%, 88.31% 和 92.08%, 平均添加回收率 $R = 90.91\%$, 标准偏差 $SD = 3.93\%$, 该结果满足 NY/T 1680-2009^[9]标准中关于精密度的相关要求。则标准不确定度和相对标准不确定度分别为:

$$u(R) = SD / \sqrt{n} = 3.93\% / \sqrt{6} = 1.61\%$$
$$u_{rel}(R) = u(R) / R = 1.61\% / 90.91\% = 1.77\%$$

对平均回收率进行差异显著性检验, 以确定是否需要在计算公式中采用回收率校正。显著性检验采用 t 检验, 当检验值 t 大于或等于临界值 $t(95, 5)$

= 2.571 时, 说明 R 与 100% 有显著性差异, 应在计算公式中采用回收率修正结果; 当检验值 t 小于临界值 $t(95, 5)$ 时, 则说明 R 与 100% 无显著性差异, 不必采用回收率修正结果。计算结果如下:

$$t = \frac{|100\% - R|}{u(R)} = \frac{|100\% - 90.91\%|}{1.77\%} = 5.14$$

t 值大于临界值 $t(95, 5) = 2.571$, 说明与 100% 有显著性差异。因此, 在计算中应对结果进行回收率修正。

3 小结与讨论

本研究在假定多菌灵残留是均匀分布在样品中的条件下, 得出以下结果。

3.1 多菌灵残留量测定的相对合成标准不确定度

将以上各相对标准不确定度分量数值代入式 (2), 即得苹果中多菌灵残留量测定结果的相对合成标准不确定度 (多菌灵残留量的不确定度来源及各分量所占的比例详见表 2):

$$u_{rel}(\omega) = \sqrt{\left[\frac{u(\omega)}{\omega}\right]^2}$$
$$= \sqrt{[u_{rel}(c)]^2 + [u_{rel}(m)]^2 + [u_{rel}(A_1)]^2 + [u_{rel}(A_2)]^2 + [u_{rel}(V_1)]^2 + [u_{rel}(V_2)]^2 + [u_{rel}(V_3)]^2 + [u_{rel}(R)]^2 + [u_{rel}(f)]^2}$$
$$= \sqrt{(1.33\%)^2 + (0.023\%)^2 + (1.15\%)^2 + (2.79\%)^2 + (1.18\%)^2 + (0.50\%)^2 + (0.50\%)^2 + (1.77\%)^2 + (2.24\%)^2}$$
$$= 4.57\%$$

3.2 多菌灵残留量测定的合成标准不确定度和扩展不确定度

1) 根据多菌灵残留量计算公式, 经回收率校正, 测得苹果中多菌灵残留量 $\omega = 0.23 \text{ mg/kg}$ (按标准中要求, 结果保留两位有效数字), 则苹果中多菌灵残留量的合成标准不确定度:

$$u(\omega) = \omega \cdot u_{rel}(\omega) = 0.23 \text{ mg/kg} \times 4.57\%$$
$$= 0.011 \text{ mg/kg}$$

2) 根据测量不确定度评定指南对一般实验室的要求: 在置信概率 $P = 95\%$ 时, 取包含因子 $k \approx 2$,

故其扩展不确定度为:

$$U(\omega) = k \cdot u(\omega) = 2 \times 0.011 \text{ mg/kg} = 0.02 \text{ mg/kg}$$

综上所述, 若不考虑多菌灵残留在样品中分布的均匀性, 则苹果试样中多菌灵残留量检测结果可表示为: $(0.23 \pm 0.02) \text{ mg/kg} (k = 2)$ 。

3.3 讨论

本研究在未考虑多菌灵残留在样品中分布的均匀性的前提下, 从样品称量、标准溶液配制、样品前处理、样品和标准溶液峰面积测定等几方面对苹果中多菌灵残留量测定的不确定度进行了分析。由表

表 2 多菌灵残留量测定的相对合成标准不确定度来源及各分量所占的比例

Table 2 Factors and proportion of related uncertainty in measurement of carbendazim residue by HPLC

不确定度来源 Factor	相对合成标准不确定度 $u_{rel}/\%$	所占比例 Proportion/%
标准溶液 Standard solution	1.33	8.41
样品称量 Sample weighing	0.023	0.003
样品溶液色谱峰面积 Peak area of sample solution	2.79	37.30
标准溶液色谱峰面积 Peak area of standard solution	1.15	6.36
提取溶剂体积 Volume of solvent extraction	1.18	6.64
标准溶液进样体积 Volume of standard solution injected into HPLC	0.50	1.20
样品溶液进样体积 Volume of sample solution injected into HPLC	0.50	1.20
添加回收率 Recovery	1.77	14.95
稀释因子 Dilution factor	2.24	23.94
多菌灵残留量测定的相对合成标准不确定度 Related uncertainty in measurement of carbendazim residue	4.57	100

2可见,本实验采用高效液相色谱法测定苹果试样中多菌灵残留量的不确定度主要来源于样品溶液色谱峰面积的测定(37.30%)、样品上机前的稀释过程(23.94%)以及添加回收率测定(14.95%),其次来源于提取溶剂的量取、标准溶液色谱峰面积测定和标准溶液配制等过程;而相比之下,样品称量过程对不确定度的贡献很小。因此,在检测工作中应严格控制测量和样品处理过程,特别应强调检测过程的准确性和前处理操作过程的规范性,以及标准工作溶液配制的精确性,必须认真对待每个环节才能确保对检测结果的有效控制,保证检测结果的准确可靠。

参考文献:

[1] YOU DEN W J Uncertainties in calibration [J]. J Qual Technol, 1972, 4 (1): 34-39

[2] BIPM. Recommendation NC-1(1980) Expression of experimental uncertainties [EB/OL]. [2009-12-10]. <http://physics.nist.gov/cuu/Uncertainty/international.html>

[3] TAYLOR B, KUYATT C. NIST Technical Note 1297 Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results [DB/OL]. [2009-12-10]. <http://physics.nist.gov/Pubs/guidelines/TN1297/t1297s.pdf>

[4] ISO/IEC. GUM 98-3 2008 Guide to the expression of uncertainty in measurement [S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2008

[5] LI Shen-an (李慎安), SHI Chang-yan (施昌彦), LIU Feng (刘凤). JJF 1059-1999 Evaluation and expression of uncertainty in measurement (测量不确定度评定与表示) [S]. Beijing (北京): China Metrology Publishing House (中国计量出版社), 2007: 1-4.

[6] WANG Cheng-zhong (王承忠). 测量不确定度的验证方法及

其应用实例 [J]. PTCA (Part A: Phys Test) (理化检验: 物理分册), 2008, 44 (10): 296-298

[7] LU Ye-ju (卢业举), CHENG Jing (程静), NIE Lei (聂磊). 高效液相色谱法测定水果和蔬菜中多菌灵残留量 [J]. PTCA (Part B: Chem Anal) (理化检验, 化学分册), 2009, 45 (3): 296-298

[8] GUO Ying-na (郭英娜), JIANG Zhuo-song (姜茁松), ZHANG Min (张敏), et al. 固相萃取富集-高效液相色谱法测定环境水中多菌灵和噁嗪灵 [J]. Chin J Anal Chem (分析化学), 2005, 33 (3): 395-397

[9] MOU Ren-xiang (牟仁祥), CHEN Ming-xue (陈铭学), CAO Zhao-yun (曹赵云), et al. NY/T 1680-2009 Determination of carbendazim and other 3 benzimidazoles in vegetable and fruit by HPLC (蔬菜水果中多菌灵等 4 种苯并咪唑类农药残留量的测定——高效液相色谱法) [S]. Beijing (北京): China Agriculture Press (中国农业出版社), 2009.

[10] Institute of Food Safety Control and Inspection Ministry of Public Health (卫生部食品卫生监督检验所). GB/T 5009-188-2003 Determination of thiophanate methyl carbendazim in vegetables and fruits (蔬菜、水果中甲基托布津、多菌灵的测定) [S]. Beijing (北京): Standards Press of China (中国标准出版社), 2003

[11] WU Li-yu (吴莉宇), XU Zhi (徐志), HAN Hong-xin (韩红新). NY/T 1453-2007 Determination of 16 pesticide residues in fruits and vegetables by LC-MS/MS (蔬菜及水果中多菌灵等 16 种农药残留测定液相色谱-质谱-质谱联用法) [S]. Beijing (北京): China Agriculture Press (中国农业出版社), 2008

[12] ZHAO Hai-xiang (赵海香), LI Yi-cui (李以翠), ZHANG Lian-peng (张连朋), et al. GB/T 8855-2008 Fresh fruits and vegetables sampling (新鲜水果和蔬菜取样方法) [S]. Beijing (北京): Standards Press of China (中国标准出版社), 2008

(责任编辑: 唐 静)