

· 研究论文 ·

加速溶剂萃取-气相色谱法测定茶叶中 八氯二丙醚残留量及其不确定度评估

谭琳¹, 胡秋龙², 张建辉², 江紫薇¹, 黄忠意², 刘璞²

(1. 湖南农业大学 生物安全科技学院, 长沙 410128; 2. 湖南省食品质量监督检测所, 长沙 410002)

摘要:建立了加速溶剂萃取-气相色谱(ASE-GC)法测定茶叶中八氯二丙醚残留量的方法。茶叶样品经加速溶剂萃取仪用正己烷-丙酮(1:1, 体积比)提取, 经硅藻土-浓硫酸(10 g:4.0 mL)净化, 以正己烷洗脱并定容, GC-ECD检测, 外标法定量。此外, 对测定过程中可能引入的不确定度进行了分析和评定。结果表明: 在质量浓度为0.010~0.40 mg/L范围内, 峰面积与八氯二丙醚的质量浓度成良好的线性关系, 相关系数 $r=0.9991$; 八氯二丙醚的添加水平在5~30 ng/g范围内, 平均回收率为90.2%, 相对标准偏差(RSD)为4.7%, 方法的检出限(LOD)为0.005 mg/kg; 当茶叶中八氯二丙醚含量为0.0531 mg/kg时, 取置信概率为95%, 包含因子 $k=2$, 则其扩展不确定度 $U=0.0036$ mg/kg。通过对不确定度的分析, 发现影响测定结果不确定度的主要来源有回收率、测量重复性和标准溶液的配制过程。

关键词:八氯二丙醚; 加速溶剂萃取; 气相色谱法; 茶叶; 不确定度

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.06.11

中图分类号: O657.71; X592 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2011)06-0621-06

Evaluation of uncertainty in the determination of bis-(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether in tea leaves by accelerated solvent extraction technique and gas chromatography

TAN Lin¹, HU Qiu-long², ZHANG Jian-hui², JIANG Zi-wei¹,
HUANG Zhong-yi², LIU Pu²

(1. College of Bio-Safety Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;
2. Hunan Food Quality Supervision and Inspection Institute, Changsha 410002, China)

Abstract: A method has been developed for the determination of bis-(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether in tea leaves by accelerated solvent extraction technique(ASE) and gas chromatography(GC). The samples were extracted by accelerated solvent extraction(ASE) using hexane-acetone(1:1, V/V) as the extraction solvent, purified with celite-sulfuric acid(10 g:0.4 mL) using hexane as an eluent. The correlation coefficient in the concentration range at 0.010-0.40 mg/L was 0.9991, The average recoveries of bis-(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether in tea at 5-30 ng/g fortification level were 90.2%, with relative standard deviations(RSD) of 4.7%. The limit of detection(LOD) of the method was 0.005 mg/kg. Uncertainties originated from the measurement of bis-(2,3,3,3-tetrachloropropyl)

收稿日期: 2011-04-19; 修回日期: 2011-08-19.

作者简介: 谭琳(1980-), 女, 湖南衡阳人, 通讯作者(Author for correspondence), 博士, 研究方向为作物无公害生产, 电话: 0731-84673707, E-mail: hqtanlin@163.com

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31101460).

ether in tea leaves by ASE-GC method were analysed and evaluated. When bis-(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether content in tea was 0.053 1 mg/kg, the relative uncertainty (Urel) was calculated to be 0.003 6 mg/kg from the experimental data when the designed incredible probability was 95% and factor (k) was 2. The results of uncertainty analyses showed that the recovery rate, repeatability of determination and preparation process of standard solution were the key issues of the testing quality control.

Key words: bis-(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether; accelerated solvent extraction technique; gas chromatography; tea; uncertainty

八氯二丙醚(S-421)对菊酯类、氨基甲酸酯类和有机磷类农药均有不同程度的增效作用,曾作为增效剂被广泛应用于防治农林害虫和卫生害虫的杀虫剂中^[1]。因八氯二丙醚具有潜在的三致(致畸、致癌、致突变)效应,我国于2008年1月1日起已全面禁止销售含八氯二丙醚的农药^[2]。有研究表明^[3],八氯二丙醚吸入染毒可引起小鼠外周血细胞及肝、脾、肺细胞DNA的损伤,提示肺细胞可能是其主要靶细胞;程百里等^[4]曾报道,无锡市某厂采用一步法直接合成八氯二丙醚,生产工人肺癌发生率和死亡率都较高。2001年欧盟对中国出口茶叶的安全卫生检测项目中就增添了八氯二丙醚残留量的检测,其最大允许残留限量(MRL)为0.01 mg/kg^[5]。尽管八氯二丙醚已被禁用,但因其在我国的使用时间长,且性质稳定,不易被分解,在环境中能长期存在,并通过生物富集作用危害人类健康^[6],因此加强对农产品中八氯二丙醚的监控是非常有必要的。

目前有关大米、蔬菜和茶叶中八氯二丙醚的残留量均采用将样品长时间振摇提取后用气相色谱法(GC)或气-质联用法(GC-MS)测定^[7-10],存在萃取时间长、提取效率低、溶剂使用量大等缺点。近年来,加速溶剂萃取(ASE)技术在农药残留检测中已得到广泛应用^[11-14],与传统的提取方法相比,该方法具有自动化程度高、萃取时间短、穿透和溶解能力强、分析物解吸快、提取率高等优点。目前尚无关于采用加速溶剂萃取-气相色谱法(ASE-GC)测定茶叶中八氯二丙醚含量的报道。本研究建立了加速溶剂萃取、酸性柱净化、毛细管柱气相色谱法测定茶叶中八氯二丙醚的方法,极大地缩短了提取时间,减少了溶剂使用量,同时还对该方法的不确定度进行了评估,以保证检测结果的有效性和合理性。

1 材料和方法

1.1 供试材料、仪器及试剂

茶树品种为楮叶齐,采自湖南农业大学生物安

全学院植物保护基地茶园。

ASE-300型加速溶剂萃取仪(美国DIONEX公司)配有12个34 mL的萃取池;Aglient 6890N气相色谱仪(带ECD检测器,美国安捷伦公司生产);DB-1701石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国安捷伦公司);BT224S万分之一天平(赛多利斯),AB265-S十万分之一天平(梅特勒);D-10氮气吹扫仪(杭州奥盛仪器有限公司);TDL-4离心机(上海精密仪器仪表有限公司);DHG-9146电热恒温鼓风干燥器(上海精宏实验设备有限公司);Vortex-Genie 2涡旋振荡器(上海凌初科学仪器有限公司)。

丙酮、正己烷均为农残级;无水硫酸钠为优级纯(在400 °C灼烧6 h,冷却后储于密闭容器中);99.999%的高纯氮气;八氯二丙醚(S-421)标准品(纯度99.99%,由农业部环境保护科研监测所提供)。

1.2 实验方法

1.2.1 加速溶剂萃取 将鲜茶叶置于80 °C烘箱中烘至恒重后制成干茶样品(干茶样品可省略此步骤)粉碎后过40目筛(筛孔内径0.42 mm)作为供试样品。称取5.0 g左右的茶叶试样,用硅藻土充分混匀后置于加速溶剂萃取仪的萃取池中,加入标准溶液(添加回收率试验),用正己烷-丙酮(1:1,体积比)混合溶剂于80 °C、10 MPa(1 500 Psi)下加热5 min,静态萃取5 min,静态循环2次,萃取溶剂冲洗用量为池体积的60%(20.4 mL),氮气吹扫100 s收集全部提取液(约60 mL)。

1.2.2 样品的净化 在玻璃层析柱(22 cm × 0.8 cm)中自下而上依次填装5 mm高的脱脂棉、2.5 cm高无水硫酸钠、1 g酸性硅藻土(10 g硅藻土中加入4 mL浓硫酸拌匀)和2.5 cm高无水硫酸钠,将分离后的正己烷层转移至层析柱内,用10.0 mL正己烷淋洗,收集淋出液,于45 °C下旋蒸浓缩至近干。加入2.0 mL正己烷溶解残渣,转移

到 10 mL 离心管中;再加入 2.0 mL 正己烷,重复操作一次。向离心管中加入 0.5 mL 浓硫酸,振摇,以 4 000 r/min 离心 2 min,弃去下层。上层有机相中再加入 0.5 mL 浓硫酸,重复操作,直到有机层澄清后吹干,用正己烷定容至 1.0 mL,过 0.22 μm 滤膜,供 GC-ECD 分析。

1.2.3 标准溶液的配制 称取八氯二丙醚标准品 0.010 00 g,用茶叶空白基质的正己烷溶液溶解并定容至 100.0 mL,制得质量浓度为 100 mg/L 的标

准储备液,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中贮存。根据需要配制成 0.01、0.05、0.10、0.20、0.40 mg/L 等系列基质标准溶液。

1.2.4 气相色谱测定条件 柱温:初始温度 70 $^{\circ}\text{C}$,保持 1.0 min,15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 3.0 min;进样温度 200 $^{\circ}\text{C}$;ECD 检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$;载气为氮气,流速 1.0 mL/min;进样体积 1.0 μL ,开阀时间 1 min,不分流进样。所得八氯二丙醚标准溶液和样品色谱图见图 1。

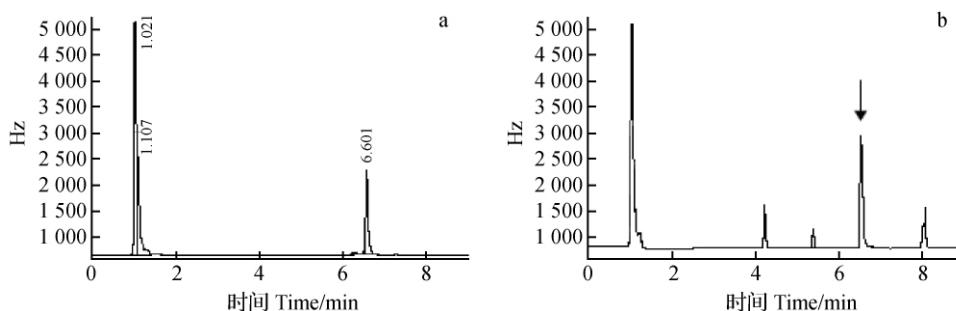


图 1 八氯二丙醚气相色谱图

Fig. 1 GC chromatogram of bis(2,3,3,3-tetrachloropropyl) ether

a. 0.10 mg/L 标准溶液; b. 茶叶样品。

a. 0.10 mg/L standard solution; b. Tea sample.

1.2.5 精密度和准确度试验 准确称取 6 份 5.0 g 左右同一茶叶样品,在相同试验条件下萃取、净化并测定其中八氯二丙醚的含量,计算方法的精密性。另准确称取 6 份 5.0 g 左右同一茶叶样品,添加不同量的八氯二丙醚标准溶液,在相同试验条件下萃取、净化并测定样品中的八氯二丙醚含量,计算方法的准确度。

1.3 方法的不确定度评估

1.3.1 测量数学模型 茶叶样品中八氯二丙醚的残留量(X)按(1)式计算。

$$X = (c \times V) / m \quad (1)$$

式中: c —茶叶样品中测得的八氯二丙醚的质量浓度 mg/L; V —样液最终定容体积 mL; m —试样质量 g。

1.3.2 不确定度来源分析 从(1)式测量数学模型及 1.2 节实验方法看,从以下几个方面对不确定度的主要来源进行分析:1) 测量重复性标准不确定度 u_1 ;2) 标准溶液引入的标准不确定度 u_2 ;3) 定容体积 V 的标准不确定度 u_3 ;4) 称样质量 m 的标准不确定度 u_4 ;5) 回收率引入的标准不确定度 u_5 。

从(1)式数学模型中可以看出,影响参数相互

独立,且各参数的不确定度直接对被测量值 X 的不确定度产生影响,样品的相对合成标准不确定度按(2)式计算:

$$u_{crel} = \sqrt{u_{1crel}^2 + u_{2crel}^2 + u_{3crel}^2 + u_{4crel}^2 + u_{5crel}^2} \quad (2)$$

而合成不确定度则按(3)式计算:

$$u_c = u_{crel} \times \bar{X} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 方法的精密性

6 份同一茶叶样品中八氯二丙醚残留量的测定结果分别为 0.053 1、0.049 8、0.054 5、0.056 6、0.050 6、0.053 7 mg/kg,平均值 \bar{X} 为 0.053 1 mg/kg,相对标准偏差(RSD)为 4.7%,平均值标准偏差(S_n)为 0.001 03 mg/kg,方法重现性良好。

2.2 方法的准确度

在八氯二丙醚含量为 0.053 1 mg/kg 的同一茶叶样品中进行的添加回收试验结果见表 1。在 5 ~ 30 ng/g 添加水平内,回收率在 83.6% ~ 96.5% 之间,平均回收率为 90.2%,说明所建立的方法准确可靠,符合农药残留检测要求。

表 1 茶叶样品中的添加回收率
Table 1 Recovery of bis(2,3,3-tetrachloropropyl) ether in tea

样品编号 Sample	样品质量 Sample weight/g	茶叶样品中 S-421 含量 S-421 amount in tea sample/ng	添加量 Spiked value/ng	实测值 Measured value/ng	回收率 Recovery /%	平均回收率 Average recovery /%
1	5.208 6	276.6	25.0	299.0	89.6	
2	5.245 4	278.4	50.0	326.7	96.5	
3	5.389 5	286.2	75.0	350.5	85.7	
4	4.756 5	252.6	100.0	346.8	94.2	90.2
5	4.893 3	259.8	125.0	364.3	83.6	
6	5.004 8	265.8	150.0	402.9	91.4	

2.3 线性关系及检出限

对质量浓度为 0.01、0.05、0.10、0.20、0.40 mg/L 的标准溶液进行分析,以峰面积 y 对八氯二丙醚的含量 (c , mg/L) 进行线性回归,得到的回归方程为: $y = 154.187c - 531.76$, 相关系数 r 为 0.999 1, 方法的检出限 (LOD) 为 0.005 mg/kg。

3 方法的不确定度分析与评估

3.1 不确定度分量的计算

3.1.1 测量重复性标准不确定度 u_1 的评估 由 2.1 节可知, $u_{1rel} = S_a / \bar{X}^{[15]} = 0.00103 / 0.0531 = 0.019$ 。

3.1.2 标准溶液引入的标准不确定度 $u_2^{[16]}$

3.1.2.1 校准曲线引入的标准不确定度 u_s 配制 5 个不同浓度的八氯二丙醚标准溶液,每个浓度经气相色谱测定 3 次,结果见表 2。

表 2 标准曲线拟合数据
Table 2 Data of fitting calibration curve

标准溶液质量浓度 Standard solution mass concentration/(mg/L)	八氯二丙醚峰面积 Peak area of bis (2,3,3-tetrachloropropyl) ether			
	y_1	y_2	y_3	\bar{y}
0.01	111.8	110.1	115.0	112.3
0.05	7.832	7.967	7.889	7.896
0.10	13.779	15.045	15.045	14.623
0.20	29.104	29.056	29.512	29.224
0.40	61.419	61.956	61.596	61.657

标准曲线方程 $y = a + b \times c$, 其中 $b = \sum [(c_i - \bar{c}) \times (y_i - \bar{y})] / \sum (c_i - \bar{c})^2 = 154.187 \text{ L/mg}$, $a = \bar{y} - b \times \bar{c} = -532$, 即标准曲线方程为 $y = 154.187 \times c - 532$ 。本研究对试样平行测定 5 次,其峰面积的平均值为 39 938.6,代入曲线方程得 $c = 0.2625 \text{ mg/L}$ 。由此可计算出 c 的标准不确定度。

$$u_s = (s_1/b) \times [1/n + 1/p + (c - \bar{c})^2/s_{cc}]^{1/2} = 0.0028 \text{ mg/L}$$

式中:

$$s_1 = \left\{ \sum [y_i - (a + b \times c_i)]^2 / (n - 2) \right\}^{1/2} = 772 \text{ mg/L}$$

$$s_{cc} = \sum (c_i - \bar{c})^2 = 0.2912 (\text{mg/L})^2$$

n 为标准溶液测定总次数,本研究中 $n = 15$; p 为测试样品的测量次数,本研究中 $p = 5$ 。则 $u_{srel} = 0.0028 / 0.2625 = 0.011$ 。

3.1.2.2 八氯二丙醚标准储备液的标准不确定度 u_r

①八氯二丙醚标准品的标准不确定度 $u_{r,p}$

根据标准物质证书可知,八氯二丙醚的纯度为 99.99%,即 P 为 0.9999 ± 0.0001 ,按矩形分布计算得 $k = 3^{1/2}$,则 $u_{r,prel} = 0.0001 / 3^{1/2} = 0.000058$ 。

②称取标准品质量 (m) 引入的标准不确定度 $u_{r,m}$

十万分之一天平的最大允许误差 (MPE) 为 $\pm 0.0001 \text{ g}$ (最小分度值 d 为 0.00001 g ,天平经检定其称样量在 $0 \sim 10 \text{ g}$ 时 $MPE = 10d$),按矩形分布 $k = 3^{1/2}$,经两次称量获得样品质量(天平清零也带来称量的不确定度), $u_{r,m} = 0.0001 \times 2^{1/2} / 3^{1/2} = 0.000082 \text{ g}$,若八氯二丙醚标准品的称取质量为 0.01 g ,则 $u_{r,prel} = 0.000082 / 0.01 = 0.0082$ 。

③八氯二丙醚标准储备液定容体积 (V) 引入的标准不确定度 $u_{r,p}$

100 mL 的 A 级容量瓶最大允许误差 (MPE) 为 $\pm 0.10 \text{ mL}$,按三角分布, $k = 6^{1/2}$, $u_v = 0.10 / 6^{1/2} = 0.0408 \text{ mL}$ 。容量瓶是在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 校准,而实验温度通常不会恰好是 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,故实验温度对体积 V 会产生不确定度。鉴于本实验室每天的温度不能恒定,故不考虑每天的实际温度,而考虑实验室全年的室温变化,根据大量实验记录,本实验室全年的室温控制在 $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$,按矩形分布 $k = 3^{1/2}$ 。查相关手册

得知水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ [17], 则 $u_t = 100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / 3^{1/2} = 0.0606 \text{ mL}$ 。V 的合成不确定度 $u_{r,p} = (u_v^2 + u_t^2)^{1/2} = 0.073 \text{ mL}$, 则 $u_{r,prel} = 0.073/100 = 0.00073$ 。

④八氯二丙醚标准储备液的标准不确定度

$$\begin{aligned} u_{rrel} &= (u_{r,prel}^2 + u_{r,mrel}^2 + u_{r,prel}^2)^{1/2} \\ &= (0.000058^2 + 0.0082^2 + 0.00073^2)^{1/2} \\ &= 0.0082 \end{aligned}$$

3.1.2.3 系列标准溶液配制过程引入的标准不确定度 u_c 在系列标准溶液的配制过程中, 首先按 1:10 的比例将标准储备液稀释得到 $10 \mu\text{g/mL}$ 的八氯二丙醚标准工作溶液, 再用 5 mL 的分度吸管分别配制得到 $0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40 \mu\text{g/mL}$ 的系列标准溶液。整个过程使用的移液管 (10 mL 和 5 mL 各 1 支) 及容量瓶 (100 mL 2 个, 其中系列标准溶液计算一个容量瓶) 均为 A 级且经检定合格, 其允许误差为 $\pm 0.05, \pm 0.025$ 和 $\pm 0.10 \text{ mL}$ [6]。按矩形分布计算出的不确定度分别为 $0.029, 0.014$ 和 0.058 mL 。则系列标准溶液配制过程引入的标准不确定度为

$$\begin{aligned} u_{c,rel} &= [(0.029/10)^2 + (0.014/5)^2 + \\ &\quad 2 \times (0.058/100)^2]^{1/2} \\ &= 0.0042 \end{aligned}$$

3.1.2.4 标准溶液配制过程中引入的合成标准不确定度

$$\begin{aligned} u_{2,rel} &= (u_{srel}^2 + u_{rrel}^2 + u_{c,rel}^2)^{1/2} \\ &= (0.011^2 + 0.0082^2 + 0.0042^2)^{1/2} \\ &= 0.014 \end{aligned}$$

3.1.3 定容体积 V 引入的标准不确定度 $u_3 = 1 \text{ mL}$ 的 A 级容量瓶最大允许误差 (MPE) 为 $\pm 0.01 \text{ mL}$,

按三角分布 $k = 6^{1/2}$ $\mu_{3v} = 0.01/6^{1/2} = 0.00408 \text{ mL}$ 。容量瓶是在 20°C 校准, 同 3.1.2.2 节, 则 $u_{3t} = 1 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / 3^{1/2} = 0.000606 \text{ mL}$ 。V 的合成不确定度 $u_3 = (u_{3v}^2 + u_{3t}^2)^{1/2} = 0.0041 \text{ mL}$, 则 $u_{3,rel} = 0.0041/1 = 0.0041$ 。

3.1.4 称样质量 (m) 引入的标准不确定度 u_4 万分之一天平的 MPE 为 $\pm 0.001 \text{ g}$ (d 为 0.0001 g , 天平经检定其称样量在 $0 \sim 10 \text{ g}$ 时 $MPE = 10d$)。按矩形分布 $k = 3^{1/2}$ 经两次称量获得样品质量 (天平清零也带来称量的不确定度) $\mu_4 = 0.001 \times 2^{1/2} / 3^{1/2} = 0.00082 \text{ g}$, 实验称取约 5 g 样品, 则 $u_{4,rel} = 0.00082/5 = 0.00016$ 。

3.1.5 回收率引入的标准不确定度 u_5 由 2.2 节方法的准确度可知, 平均回收率 \overline{Rec} 为 90.2% , 回收率标准偏差 S 为 4.9% , 平均值的标准偏差 $S_a = S/6^{1/2} = 2.0\%$ 。回收率的标准不确定度采用平均值的标准差, 即 $u(\overline{Rec}) = S_a = 2.0\%$ 。

显著性检测用以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:

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})} = \frac{(1 - 0.902)}{0.02} = 4.9$$

查“ t 分布在不同置信概率 P 与自由度 ν 的 t_p (ν) 值 (t 值)”表, 得 $t_{95}(5) = 2.57$, 计算值 $t = 4.9 > t_{95}(5) = 2.57$ 。可见, 平均回收率与 1.0 有显著性差异, 故 $u_{5,rel} = u(\overline{Rec}) \times 1/\overline{Rec} = 0.022$ 。

3.2 合成不确定度的评估

3.2.1 影响八氯二丙醚测定结果不确定度的分量汇总 由表 3 可知, 影响测定结果不确定度的主要来源有回收率、测量重复性和标准溶液配制过程。

表 3 影响八氯二丙醚测定结果的不确定度分量汇总

Table 3 Sum of uncertainty in detection

不确定度分量 Uncertainty (u_i)	不确定度来源 Source of uncertainty	相对标准不确定度分量 Relative standard uncertainty ($u_{i,rel}$)	对合成不确定度的贡献 Contribution for Synthesis of uncertainty
u_1	测量重复性 Repeatability of determination	0.019	1
u_2	标准溶液的配制过程 Preparation process of standard solution	0.014	1
u_3	定容体积 Constant volume	0.0041	2
u_4	样品质量 Sample weight	0.00016	3
u_5	回收率 Recovery	0.022	1

3.2.2 合成标准不确定度 u_c 的计算 当样品中八氯二丙醚含量为 0.053 1 mg/kg 时,合成标准不确定度 $u_c = u_{rel} \times \bar{X} = 0.033 \times 0.053 1 \text{ mg/kg} = 0.001 8 \text{ mg/kg}$ 。

3.2.3 扩展不确定度 U 的计算 取包含因子 $k=2$ (95% 置信概率),则扩展不确定度 $U = 2 \times u_c = 0.003 6 \text{ mg/kg}$,故该测试样品中八氯二丙醚的含量应为 $(0.053 1 \pm 0.003 6) \text{ mg/kg}$ 。

4 结论

本研究采用快速溶剂萃取结合气相色谱法测定了茶叶中八氯二丙醚的残留,平均回收率达 90.2%,RSD 为 4.7%。提取效率高、萃取时间短、溶剂用量少,为茶叶中八氯二丙醚的分析提供了一种高效、快速、灵敏、精确可靠的检测方法。

对方法中可能引入的不确定度进行了分析和评估。当茶叶中八氯二丙醚含量为 0.053 1 mg/kg 时,取置信概率为 95%,包含因子 $k=2$,则其扩展不确定度 $U=0.003 6 \text{ mg/kg}$ 。通过对不确定度的分析认为,影响测定结果不确定度的主要来源有回收率、测量重复性和标准溶液的配制过程,而定容体积和称样质量对测定结果不确定度影响较小,因此在实验过程中除要规范操作,并尽量多做平行,取平均值作为测量结果。

参考文献:

- [1] ZHANG Yong(张勇),SONG Ming-shun(宋明顺).我国茶叶质量安全标准问题的探讨[J].*J Zhejiang Agric Sci*(浙江农业科学) 2003(6):109-111.
- [2] Ministry of Agriculture of the People's Republic of China(中华人民共和国农业部).公告第 747 号:停止受理和批准含有八氯二丙醚的农药产品登记[EB/OL].(2006-11-20) [2011-04-18]. http://www.315online.com/channel036/2008/0311/content_10866.shtml
- [3] DONG Jü(董菊),TANG Meng(唐萌),WANG Xiao-na(王晓娜).八氯二丙醚吸入染毒对小鼠 DNA 的损伤作用[J].*Industrial Health & Occupational Diseases*(工业卫生与职业病) 2003(2):78-81.
- [4] CHENG Bai-li(程百里),SUN Gen-fu(孙根福),DU Lin-fang(杜林方) et al.八氯二丙醚生产工人肺癌暴发的调查[J].*J Ind Med*(中国工业医学杂志) 1997,10(5):305-306.
- [5] LIN Wei-xuan(林维宣).All Food Pesticide and Veterinary Drug MRLs in Various Countries(各国食品中农药兽药残留限量规定)[M].Dalian(大连):Dalian Maritime University Press(大连海事大学出版社) 2002:881.
- [6] TAN Lin(谭琳),TAN Ji-cai(谭济才),WEN Guo-hua(文国华),et al.不同茶园土壤对八氯二丙醚降解的影响[J].*J Agro-Environ Sci*(农业环境科学学报) 2008,27(4):1692-1696.
- [7] YOSHIDA S,TAGUCHI S,FUKUSHIMA S. Residual status of chlorpyrifos and octachlorodipropylether in ambient air and polished rice stock in houses five years after application for termite control[J].*J Health Sci* 2000(2):104-109.
- [8] ZHANG Wei-feng(张卫锋),HONG Zhen-tao(洪振涛),LI Jia-jing(李嘉静) et al.气相色谱-质谱法测定蔬菜中八氯二丙醚(S-421)的残留量[J].*Fujian Analysis & Testing*(福建分析测试) 2008(17):1-3.
- [9] DING Hui-ying(丁慧瑛),XIE Wen(谢文),JIANG Xiao-ying(蒋晓英).气相色谱法测定茶叶中八氯二丙醚(S-421)残留量[J].*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*(理化检验-化学手册) 2007(43):198-201.
- [10] TANG Fu-bin(汤富彬),CHEN Zong-mao(陈宗懋),LIU Guang-ming(刘光明) et al.茶叶中八氯二丙醚(S421)的检测及污染来源研究[J].*Chin J Pestic Sci*(农药学报) 2007,9(2):153-158.
- [11] GAO Yun(高云),ZHU Xiao-lan(朱晓兰),LIN Yan(林艳),et al.加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中有机氯农药残留[J].*J Anhui Agric Sci*(安徽农业科学) 2006,34(8):1625-1626.
- [12] GUO Lei(郭磊),LIU Hui-min(刘惠民),XIE Fu-wei(谢复炜) et al.烟叶中 26 种挥发性与半挥发性有机酸的 GC-MS/SIM 法同时分析[J].*J Instrum Anal*(分析测试学报) 2008,27(7):739-743.
- [13] SHEN Zhong-lan(申中兰),CAI Ji-bao(蔡继宝),GAO Yun(高云) et al.基质固相分散-加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中有机氯农药残留[J].*Chinese J Anal Chem*(分析化学) 2005,33(9):1318-1320.
- [14] ZHAO Chong-lin(赵冲林),CHEN Zhi-sheng(陈志升),XU Shi-cheng(徐士成) et al.土壤基质中 4 种典型化学毒剂的加速溶剂萃取-气相色谱法检测[J].*J Instrum Anal*(分析测试学报) 2008,27(11):1237-1240.
- [15] WEN Gang(文刚),SHENG Can-mei(盛灿梅).食用植物油中酸价测定的不确定度评定[J].*Food & Machinery*(食品与机械) 2006,22(3):144-146.
- [16] ZHANG Jian-hui(张建辉),SHI Guo-rong(石国荣),YANG Dai-ming(杨代明) et al.超声波提取-原子荧光光度法测定食品中无机砷及其不确定度的评估[J].*Food & Machinery*(食品与机械) 2009(5):117-121.
- [17] LI Yong-jie(李永杰).体积管校准规范中水的膨胀系数的计算[J].*China Instrum*(中国仪器仪表) 2008(8):61-64.

(责任编辑:金淑惠)