

黄瓜中乙烯菌核利残留测定的测量不确定度评定

罗彦平, 高海文, 岳燕燕, 单江华*

(新疆维吾尔自治区伊宁市农产品质量安全监测检验站, 新疆维吾尔自治区 伊宁 835000)

摘要: 依据 NY/T761—2008 标准第二部分, 采用气相色谱法对黄瓜中乙烯菌核利残留进行测定, 分析检测过程中的各不确定度分量来源, 建立了不确定度评定的数学模型, 进而对各不确定分量进行合成与扩展。结果表明: 黄瓜中乙烯菌核利残留测量结果的合成相对标准不确定度和扩展不确定度分别为 2.78% 和 5.56% ($k=2$), 其中标准溶液的稀释与定容过程、乙烯菌核利残留的提取和净化过程所产生的回收率差异、色谱峰面积测量导致的误差是测量不确定度的主要来源。本研究结果可为客观评价蔬菜中农药残留检测结果提供参考。

关键词: 黄瓜; 乙烯菌核利; 残留; 不确定度; 评定

中图分类号: S482.2

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2017)04-0500-07

Measurement uncertainty evaluation of vinclozolin residue determination in *Cucumis sativus* L.

LUO Yanping, GAO Haiwen, YUE Yanyan, SHAN Jianghua*

(Yining Monitoring the Quality and Safety of Agricultural Inspection Station, Yining 835000, Xinjiang Uygur Autonomous Region, China)

Abstract: According to the second part of NY/T761—2008, the vinclozolin residue in cucumber was determined by GC. The sources of uncertainty components coming from the measuring process was analyzed. The mathematical model for the evaluation of measurement uncertainty was built and the uncertainty components were synthesized and expanded. The results showed that the relative combined standard uncertainty and expanded uncertainty of measurement results were 2.78% and 5.56% ($k=2$), respectively. The sources of measurement uncertainty mainly derived from diffusion and constant volume process of standard solution, the recovery rate in the extraction and purification process, and the error caused by the measurement of chromatographic peak area. The results of this study provide a reference for objective evaluation of the pesticide residue determination results.

Keywords: *Cucumis sativus* L.; vinclozolin; residue; measurement uncertainty; evaluation

随着人们对蔬菜质量安全的关注度提高, 检测实验室对农药残留检测的质量控制也越来越规范, 如开展实验室能力测试、质量控制程序、实验室比对、测量结果溯源等措施来判定测量结果

是否可靠。目前, 为出具科学合理的测量数据, 检测机构往往会对测量过程中引入的测量不确定度进行分析^[1]。测量不确定度是对测量结果可信性、有效性的怀疑程度或不肯定程度, 说明测量

收稿日期: 2017-03-15; 录用日期: 2017-07-11.

基金项目: 新疆维吾尔自治区科技计划项目 (201517105).

作者简介: 罗彦平, 男, 工程师, 研究方向为色谱检测, E-mail: 1102033296@qq.com; *单江华, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 农艺师, 研究方向为农产品质量安全检测, E-mail: 276670560@qq.com

结果质量的一个参数, 即测量结果的可用性很大程度上取决于其不确定度的大小^[2]。测量不确定度已被广泛应用于国家计量基准、标准物质、测量及测量方法、计量认证和实验室认可、测量仪器的校准和检定、生产过程的质量保证和产品的检验和测试、贸易结算以及资源测量等测量技术领域^[2-3]。根据理念差异, 测量不确定度评定方法主要分为 bottom-up 和 top-down 两种^[4-5]。bottom-up 方法采用底层设计理念, 注重细节, 一般通过分析 and 量化所有对测量结果质量有影响的因素, 建立模型并进行数学合成, 评定步骤较为繁琐, 适用于简单步骤或单一步骤的测量分析 (如样品称量、溶液移取)。top-down 方法采用顶层设计理念, 注重从精密度和实验偏倚两方面评估检测过程的测量不确定度, 适用于步骤较为复杂的测量系统 (如环境监测、医学研究和农药残留分析)^[4]。在欧美, 现已广泛使用精密度法、控制图法、线性拟合法和经验模型法作为不确定度的评定方法, 统称为 top-down 法。目前, 中国主要采用 bottom-up 方法进行测量不确定度的评定^[1-3]。测量不确定度已成为蔬菜中农药残留检测方法的确证、检测数据的校准、结果可靠性判定的重要参考依据, 也是检测分析实验室建立有效的质量保证和质量控制 (QA/QC) 的重要内容, 对提高检测结果的质量、降低农业执法误判风险具有重要意义^[6-7]。本研究依据 NY/T761—2008^[8], 采用气相色谱法对黄瓜中乙烯菌核利残留进行测定, 并参考《测量不确定度评定与表示指南》^[9]的规范要求, 结合 top-down 方法原理对测量结果进行了分析与评定, 旨在为客观评价实验技术水平、判定测量数据的可靠性提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料

供试黄瓜品种为中农 27 号, 由某蔬菜进出口生产基地提供。

1.2 主要仪器与试剂

ART 高速匀浆机 (上海龙屹仪器仪表有限公司); SY-5000 旋转蒸发仪 (北京华运安特科技有限责任公司); LP202A 电子天平 (200 g/0.01 g, 常熟市百灵天平仪器有限公司); GC-2014 气相色谱仪 (配 ECD 检测器, 日本岛津公司)。

乙烯菌核利 (vinclozolin) 标准品 (1 000 μg/mL),

农业部环境质量监督检验测试中心 (天津); 氯化钠为分析纯, 浙江常青化工有限公司; 丙酮、正己烷和乙腈均为色谱纯, 天津市康科德科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理 提取: 准确称取 25.00 g 黄瓜样品, 加入 50.0 mL 乙腈 (纯度 99.9%) 于 3 000 r/min 匀浆提取 2 min, 过滤; 滤液收集到预先装有 7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中, 剧烈振荡 1 min, 室温下静置 30 min; 移取 10.0 mL 上清液至 100 mL 烧杯中, 于 80 °C 水浴中加热, 同时通入氮气, 蒸发至近干; 用 2.0 mL 正己烷溶解, 待净化。

净化: 依次用 5 mL 的 $V(\text{丙酮}): V(\text{正己烷}) = 1:9$ 混合溶液和 5.0 mL 正己烷预淋洗固相萃取柱 (弗罗里矽柱), 当溶剂液面到达柱吸附层表面时, 立即倒入待净化溶液, 用 5.0 mL $\times 2$ $V(\text{丙酮}): V(\text{正己烷}) = 1:9$ 混合溶液冲洗烧杯后淋洗固相萃取柱; 收集全部洗脱液, 于 50 °C 水浴中用氮气吹至小于 5 mL 后, 再用正己烷溶解并定容至 5.0 mL, 过 0.2 μm 滤膜, 待 GC 测定^[8]。

1.3.2 色谱条件 HP-1 色谱柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.025 μm); 柱温 150 °C, 保持 2 min, 以 6 °C/min 的速率升至 270 °C, 保持 8 min; 进样口温度 200 °C; 检测器 (ECD) 温度 320 °C。

1.4 标准溶液配制

准确量取 0.5 mL 乙烯菌核利标准品于 25 mL 容量瓶中, 用正己烷定容, 配成质量浓度为 20 μg/mL 的标准储备液。用 1 mL 移液器移取 0.25 mL 乙烯菌核利标准储备液于 25 mL 容量瓶中, 用正己烷稀释, 配成质量浓度为 0.2 μg/mL 的标准溶液, 备用。

1.5 数学模型与不确定度来源

1.5.1 数学模型 根据 NY/T761—2008^[8], 黄瓜中乙烯菌核利的残留量按公式 (1) 计算:

$$\omega = \frac{V_1 \times A \times V_3}{V_2 \times A_S \times m} \times \rho \quad (1)$$

(1) 式中, ω 为样品溶液中乙烯菌核利残留量 (mg/kg); V_1 为提取溶液总体积 (mL); V_2 为用于检测的提取溶液的体积 (mL); V_3 为样品溶液定容体积 (mL); A 为样品溶液中被测乙烯菌核利的峰面积; A_S 为标准溶液中被测乙烯菌核利的峰面积; m 为样品质量 (g); ρ 为标准溶液中乙烯菌核利的质量浓度 (mg/L)。

1.5.2 不确定度来源 分析整个检测过程, 结合公式 (1), 乙烯菌核利残留量的测量不确定度主要

来源于 V_1 、 V_2 、 V_3 、 A 、 A_S 和 m ，从测量方法看，各个影响参数相互独立，根据不确定度传播

$$u_{\text{rel}}(\omega) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(c) + u_{\text{rel}}^2(S_A) + u_{\text{rel}}^2(S_{A_S}) + u_{\text{rel}}^2(R)} \quad (2)$$

(2) 式中， $u_{\text{rel}}(\omega)$ 为测量结果的合成标准不确定度； $u_{\text{rel}}(m)$ 为样品称量引入的相对标准不确定度； $u_{\text{rel}}(V)$ 为样品前处理过程中提取溶液体积引入的相对标准不确定度； $u_{\text{rel}}(c)$ 为乙烯菌核利标准溶液配制引入的相对标准不确定度； $u_{\text{rel}}(S_A)$ 为样品溶液中被测乙烯菌核利的峰面积引入的相对标准不确定度； $u_{\text{rel}}(S_{A_S})$ 为乙烯菌核利标准溶液峰面积引入的相对标准不确定度； $u_{\text{rel}}(R)$ 为添加回收试验引入的相对标准不确定度。

2 结果与分析

2.1 样品前处理引入的不确定度

2.1.1 取样引入的不确定度 准确称取 $m = 25 \text{ g}$ 样品，所用电子天平的最小分度值为 0.01 g ，数显

$$u(V_{1-\text{量}}) = \frac{mpe(V_1)}{k} = \frac{0.5 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{1-\text{量}}) = \frac{u(V_{1-\text{量}})}{V_1} \times 100\% = \frac{0.289 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \times 100\% = 0.578\%$$

50 mL 量筒读数重复性偏差 $\Delta(V_1) = \pm 0.1 \text{ mL}$ ，按均匀分布计算，取包含因子 $k = \sqrt{3}$ (B 类评定)，

$$u(V_{1-\text{读}}) = \frac{\Delta(V_1)}{k} = \frac{0.1 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{1-\text{读}}) = \frac{u(V_{1-\text{读}})}{V_1} \times 100\% = \frac{0.058 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \times 100\% = 0.116\%$$

提取溶液总体积 V_1 引入的总不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$ 为：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{1-\text{量}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{1-\text{读}})} = 0.590\%$$

2.1.3 分提取溶液 V_2 引入的不确定度 分提取溶液 $V_2 = 10 \text{ mL}$ 引入的不确定度，由吸量管最大误差引入的不确定度和读数重复性引入的不确定两部分组成。 10 mL 分度吸量管的最大误差 $mpe(V_2) =$

$$u(V_{2-\text{吸}}) = \frac{mpe(V_2)}{k} = \frac{0.05 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{2-\text{吸}}) = \frac{u(V_{2-\text{吸}})}{V_2} \times 100\% = \frac{0.029 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times 100\% = 0.290\%$$

10 mL 分度吸量管读数重复性偏差 $\Delta(V_2) = \pm 0.01 \text{ mL}$ ，按均匀分布，取包含因子 $k = \sqrt{3}$ (B 类评

规律，测量结果的合成标准不确定度可用相对标准不确定度合成如公式 (2) 所示：

非常稳定，因此称量重复性引入的不确定度可忽略不计。该精度的天平检定证书显示称量 $0 \sim 50 \text{ g}$ 的误差 $mpe = \pm 0.02 \text{ g}$ 。由称取样品导致的不确定度按矩形分布计算^[10]，取包含因子 $k = \sqrt{3}$ (B 类评定)：

$$u(m) = \frac{mpe}{k} = \frac{0.02 \text{ g}}{\sqrt{3}} = 0.0115 \text{ g}$$

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{u(m)}{m} \times 100\% = 0.046\%$$

2.1.2 提取溶液总体积 V_1 引入的不确定度 提取溶液总体积 $V_1 = 50 \text{ mL}$ 引入的不确定度，由量筒最大误差引入的不确定度和读数重复性偏差引入的不确定度两部分组成。 50 mL 量筒的最大误差 $mpe(V_1) = \pm 0.5 \text{ mL}$ ，按矩形分布计算，取包含因子 $k = \sqrt{3}$ (B 类评定)^[11]，则量筒最大误差引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{1-\text{量}})$ 为：

则读数重复性偏差引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{1-\text{读}})$ 为：

$\pm 0.05 \text{ mL}$ ，按矩形分布计算，取包含因子 $k = \sqrt{3}$ (B 类评定)，则吸量管误差引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{2-\text{吸}})$ 为：

定)，则读数重复性引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{2-\text{读}})$ 为：

$$u(V_{2-读}) = \frac{\Delta(V_2)}{k} = \frac{0.01 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.0058 \text{ mL}$$

$$u_{rel}(V_{2-读}) = \frac{u(V_{2-读})}{V_2} \times 100\% = \frac{0.0058 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times 100\% = 0.058\%$$

分提取溶液 V_2 引入的总不确定度 $u_{rel}(V_2)$ 为:

$$u_{rel}(V_2) = \sqrt{u_{rel}^2(V_{2-吸}) + u_{rel}^2(V_{2-读})} = 0.296\%$$

2.1.4 待测液 V_3 引入的不确定度 待测液 $V_3 = 5 \text{ mL}$ 引入的不确定度由 5 mL 刻度试管最大误差引入的不确定度和读数重复性偏差引入的不确定度两部分组成。 5 mL 刻度试管的最大误差 $mpe(V_3) = \pm$

0.025 mL , 按矩形分布计算, 取包含因子 $k = \sqrt{3}$ (B类评定), 则刻度试管最大误差引入的不确定度 $u(V_{3-刻})$ 为:

$$u(V_{3-刻}) = \frac{mpe(V_3)}{k} = \frac{0.025 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.0144 \text{ mL}$$

$$u_{rel}(V_{3-刻}) = \frac{u(V_{3-刻})}{V_3} \times 100\% = \frac{0.0144 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \times 100\% = 0.288\%$$

5 mL 刻度试管的读数重复性偏差 $\Delta(V_3) = \pm 0.01 \text{ mL}$, 按均匀分布计算, 取包含因子 $k = \sqrt{3}$

(B类评定), 则读数重复性偏差引入的不确定度 $u(V_{3-读})$ 为:

$$u(V_{3-读}) = \frac{\Delta(V_3)}{k} = \frac{0.01 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.0058 \text{ mL}$$

$$u_{rel}(V_{3-读}) = \frac{u(V_{3-读})}{V_3} \times 100\% = \frac{0.0058 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \times 100\% = 0.116\%$$

待测液 V_3 引入的总不确定度 $u_{rel}(V_3)$:

$$u_{rel}(V_3) = \sqrt{u_{rel}^2(V_{3-刻}) + u_{rel}^2(V_{3-读})} = 0.310\%$$

将 2.1.2~2.2.4 中 $u_{rel}(V_1)$ 、 $u_{rel}(V_2)$ 和 $u_{rel}(V_3)$ 进行合成, 即得样品前处理过程中定容体积引入的

不确定度 $u_{rel}(V)$:

$$u_{rel}(V) = \sqrt{u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2) + u_{rel}^2(V_3)} = 0.729\%$$

2.2 标准溶液制备引入的不确定度

标准溶液制备引入的不确定度由标准品纯度引入的不确定度和标准品稀释引入的不确定度组成。

2.2.1 标准品纯度引入的不确定度 试验所用

乙烯菌核利标准品的证书显示其质量浓度 $c = 1000 \mu\text{g/mL}$, 其扩展不确定度 $K_c = 7 \mu\text{g/mL}$, 包含因子 $k = 2$, 则标准品纯度引入的不确定度 $u_{rel}(c_{\text{纯度}})$ 为:

$$u_{rel}(c_{\text{纯度}}) = \frac{K_c}{k \times c} \times 100\% = \frac{7 \mu\text{g/mL}}{2 \times 1000 \mu\text{g/mL}} \times 100\% = 0.35\%$$

2.2.2 标准品稀释引入的不确定度

2.2.2.1 配制 $20 \mu\text{g/mL}$ 标准储备液引入的不确定度

配制 $20 \mu\text{g/mL}$ 标准储备液引入的不确定度由量器误差引入的不确定度和读数重复性偏差引入的不确定度组成。

$V_{\text{吸量管}} = 1 \text{ mL}$ 分度吸量管 (A级) 的最大误差 $mpe(1) = \pm 0.008 \text{ mL}$, 其精确度较高, 人为因素影响较小, 读数重复性引入的不确定度可忽略不计。按矩形分布计算, 取包含因子 $k = \sqrt{3}$ (B类评定), 则其引入的不确定度 $u_{rel}(V_{\text{吸量管}})$ 为:

$$u(V_{\text{吸量管}}) = \frac{mpe(1)}{k} = \frac{0.008 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.00462 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{吸量管}}) = \frac{u(V_{\text{吸量管}})}{V_{\text{吸量管}}} \times 100\% = \frac{0.004\ 62\ \text{mL}}{1\ \text{mL}} \times 100\% = 0.462\%$$

$V_{\text{容量瓶}} = 25\ \text{mL}$ 容量瓶 (A 级) 最大误差 $mpe(2) = \pm 0.06\ \text{mL}$, 按矩形分布计算, 取包含因子 $k = \sqrt{3}$ (B 类评定), 则容量瓶最大误差引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{\text{容量瓶}})$ 为:

$$u(V_{\text{容量瓶}}) = \frac{mpe(2)}{k} = \frac{0.06\ \text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.034\ 6\ \text{mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{容量瓶}}) = \frac{u(V_{\text{容量瓶}})}{V_{\text{容量瓶}}} \times 100\% = \frac{0.034\ 6\ \text{mL}}{25\ \text{mL}} \times 100\% = 0.139\%$$

25 mL 容量瓶读数重复性偏差 $\Delta_{\text{读}} = \pm 0.01\ \text{mL}$, 按均匀分布计算, 取包含因子 $k = \sqrt{3}$ (B 类评定), 则读数重复性偏差引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{\text{容量瓶-读}})$ 为:

$$u(V_{\text{容量瓶-读}}) = \frac{\Delta_{\text{读}}}{k} = \frac{0.01\ \text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.003\ 3\ \text{mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{容量瓶-读}}) = \frac{u(V_{\text{容量瓶-读}})}{V_{\text{容量瓶}}} \times 100\% = \frac{0.003\ 3\ \text{mL}}{25\ \text{mL}} \times 100\% = 0.013\ 2\%$$

配制 20 $\mu\text{g/mL}$ 乙烯菌核利标准储备液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(1)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(1) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{\text{吸量管}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{容量瓶}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{容量瓶-读}})} = 0.483\%$$

2.2.2.2 配制 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液引入的不确定度

25 mL 容量瓶引入的不确定度评定同步骤 2.2.2.1 节, $u_{\text{rel}}(V_{\text{容量瓶}}) = 0.139\%$, 1 mL 移液器引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{\text{移}}) = 1.0\%$ 。则配制 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 乙烯菌核利标准溶液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(2)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(2) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{\text{移}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{容量瓶}})} = 1.110\ 5\%$$

将 2.2.2.1 节的 $u_{\text{rel}}(1)$ 与 2.2.2.2 节的 $u_{\text{rel}}(2)$ 进行合成, 即得标准溶液稀释引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{\text{稀释}})$ 为:

$$u_{\text{rel}}(c_{\text{稀释}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(1) + u_{\text{rel}}^2(2)} = 1.211\%$$

将 2.2.1 节的 $u_{\text{rel}}(c_{\text{纯度}})$ 与 2.2.2 节的 $u_{\text{rel}}(c_{\text{稀释}})$ 进行合成, 即得标准溶液配制引入的总不确定度 $u_{\text{rel}}(c)$:

$$u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c_{\text{纯度}}) + u_{\text{rel}}^2(c_{\text{稀释}})} = 1.261\%$$

$$u_{\text{rel}}(\omega) = \sqrt{(0.046\%)^2 + (0.729\%)^2 + (1.260\%)^2 + (1.191\%)^2 + (1.421\%)^2 + (1.473\%)^2} = 2.780\%$$

从中可看出, 黄瓜中乙烯菌核利残留量的测量不确定度主要来源于标准溶液的配制、标准溶液的峰面积、样品前处理过程中提取溶液体积的

2.3 气相色谱测定峰面积引入的不确定度

由于 GC-2014 灵敏度较高, 进样量误差可忽略不计, 因此 GC-2014 稳定性是导致峰面积测量不确定度的主因 (按 A 类评定)^[12]。对标准溶液和黄瓜样品 (乙烯菌核利的添加水平为 0.20 mg/kg)。重复 10 次, 分别用标准溶液峰面积 (S_{As}) 和黄瓜样品峰面积 (S_{A}) 的相对标准偏差表示其峰面积引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(S_{\text{As}})$ 、 $u_{\text{rel}}(S_{\text{A}})$, 结果见表 1。

2.4 添加回收试验引入的不确定度

黄瓜空白样品中乙烯菌核利的添加水平为 0.20 mg/kg, 重复 10 次。用 10 次测量结果的回收率相对标准偏差表示回收率引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(R)$ ^[13], 属 A 类评定, 结果见表 2。

2.5 相对标准不确定度的合成

2.5.1 不确定度构成 将第 2 节中各相对标准不确定度分量进行统计分析, 详见表 3。

将表 3 中各相对标准不确定度分量代入公式 (2) 进行合成, 即得测量结果的合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\omega)$:

定容、样品提取溶液的峰面积和添加回收率。

2.5.2 扩展不确定度 根据《测量不确定度表示指南》^[9], 在 95% 置信区间, 测量结果的扩展不

表1 标准溶液及黄瓜样品的峰面积检测结果和不确定度 ($n=10$)

Table 1 The determination result and indeterminacy of standard solution and sample peak area

检测参数 Detection parameters	乙烯菌核利 vinclozolin	
	标准溶液 Standard solution	黄瓜样品溶液 Cucumber sample solution
平均值 Average	85 919.8	77 940.6
标准偏差 Standard deviation	1 023.364	1 108.011
标准不确定度 Standard uncertainty	1 023.364	1 108.011
相对标准不确定度 $u_{rel}(S_{As})$ 、 $u_{rel}(S_A)$ Relative standard uncertainty/%	1.191	1.421

确定度取包含因子 $k=2$ ，则黄瓜中乙烯菌核利残留量测定的相对扩展不确定度 $U_{rel}(\omega)$ 和扩展不确定度 (U) 分别为：

$$U_{rel}(\omega) = k \times u_{rel}(\omega) = 2 \times 2.780\% = 5.56\%$$

$$\bar{\omega} = \frac{\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n}{n} = \frac{(0.310 + 0.285 + 0.291 + 0.286 + 0.280 + 0.289 + 0.282) \text{ mg/kg}}{7} = 0.29 \text{ mg/kg}$$

$$U = \bar{\omega} \times U_{rel}(\omega) = 0.29 \text{ mg/kg} \times 5.56\% = 0.016 \text{ mg/kg}$$

结果表示见表4。

表3 相对标准不确定度统计结果

Table 3 The statistics of the relative standard uncertainty

来源 Source	代表符号	评定方法 Assessing method	相对标准不确定度 Relative standard uncertainty/%
样品称量 Sample weighting	$u_{rel}(m)$	B类 B type	0.046
样品处理过程 Sample preparation process	$u_{rel}(I)$	B类 B type	0.729
标准溶液配制 Preparation of standard solution	$u_{rel}(c)$	B类 B type	1.260
标准溶液峰面积 Peak area of standard solution	$u_{rel}(S_{As})$	A类 A type	1.191
样品溶液峰面积 Peak area of sample solution	$u_{rel}(S_A)$	A类 A type	1.421
回收率引入的不确定度 Uncertainty of recovery rate	$u_{rel}(R)$	A类 A type	1.473
合成相对标准不确定度 Relative combined standard uncertainty	$u_{rel}(\omega)$	/	2.780

表4 扩展不确定度及结果表示

Table 4 The expanded uncertainty and expression of measurement result

农药 Pesticide	残留量平均值 $\bar{\omega}$ /mg/kg	合成相对标准不确定度 $u_{rel}(\omega)$ %	相对扩展不确定度 $U_{rel}(\omega)$ %	结果表示 Expression of result/(mg/kg)
乙烯菌核利 vinclozolin	0.29	2.78	5.56	(0.29 ± 0.016)

3 结论与讨论

本研究依据 JJF1059—1999，结合 top-down 方法原理对黄瓜中乙烯菌核利残留的测量不确定度进行了分析和评定，得出测量结果的合成相对标准不确定度为 2.78% ($k=2$)，相对扩展不确定度

表2 黄瓜中乙烯菌核利添加回收率和不确定度 ($n=10$)

Table 2 Recovery and indeterminacy of vinclozolin spiked in *Cucumis sativus* L.

测定次数 Numbers of tests	回收率 Recovery/%
1	97.30
2	96.51
3	98.13
4	94.69
5	98.48
6	94.33
7	95.24
8	96.37
9	96.50
10	96.62
平均值 Average	96.415
标准偏差 Standard uncertainty	1.415
标准不确定度 Standard uncertainty	1.415
相对标准不确定度, $u_{rel}(R)$ Relative standard uncertainty/%	1.473

为 5.56% ($k=2$)。通过对各不确定度分量的统计分析，结果表明：测量不确定度主要来源于标准溶液的稀释与定容过程、农药残留的提取和净化过程所产生的回收率差异、色谱峰面积测量导致的误差。在农药残留检测过程中，为避免因测量方

法和测量条件的不同从而对测量结果引起的争议, 质检机构应对重要数据的测量制定严格的检测规程, 对测量结果的不确定度进行合理评定, 确保测量结果的有效性^[12]。根据本研究结果和农药残留检测工作实际, 建议采取以下措施减少主要不确定度分量: 1) 严格规范实验基本操作; 2) 适当增加样品重复测定次数; 3) 开展对照试验; 4) 定期校准检测设备; 5) 选择合适的检测方法。

参考文献(Reference):

- [1] 罗小玲, 刘长勇, 任雪燕. 气相色谱法测定蔬菜中氧化乐果农药残留量的测量不确定度评定[J]. 中国测试技术, 2006, 32(3): 126-127, 131.
LUO X L, LIU C Y, REN X Y. Evaluation of uncertainty in determination of omethoate residue in vegetables by gas chromatography[J]. China Meas Technol, 2006, 32(3): 126-127, 131.
- [2] 杨媛, 石磊, 李文生, 等. 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[J]. 农药学学报, 2010, 12(3): 349-354.
YANG Y, SHI L, LI W S, et al. Evaluation of uncertainty in measurement of carbendazim residue in apple determined by high-performance liquid chromatography[J]. Chin J Pestic Sci, 2010, 12(3): 349-354.
- [3] 刘聪云, 王小丽, 王素利, 等. 室温及低温制备生菜样本过程的不确定度和25种农药残留的稳定性[J]. 农药学学报, 2008, 10(4): 431-336.
LIU C Y, WANG X L, WANG S L, et al. Testing the uncertainty and 25 kinds of pesticide residue stability in ambient and cryogenic processing of lettuce sample[J]. Chin J Pestic Sci, 2008, 10(4): 431-336.
- [4] 尹维翰, 齐衍萍, 孙培艳, 等. Top-down测量不确定度评定在海洋环境监测领域的应用[J]. 海洋环境科学, 2013, 32(5): 776-778.
YIN W H, QI Y P, SUN P Y, et al. Applications of top-down in evaluating measurement uncertainty in marine environment monitoring[J]. Mar Environ Sci, 2013, 32(5): 776-778.
- [5] Guide to the expression of uncertainty in measurement: ISO/IEC GUM98-3—2008[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2008.

- [6] 测量不确定度评定与表示: JJF 1059—1999[S]. 北京: 中国计量出版社, 2004.
Evaluation and expression of uncertainty in measurement: JJF 1059—1999[S]. Beijing: China Measurement Publishing House, 2004.
- [7] RATOLA N, SANTOS L, HERBERT P, et al. Uncertainty associated to the analysis of organochlorine pesticides in water by solid-phase microextraction/gas chromatography electron-capture detection-evaluation using two different approaches[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 573-574: 202-208.
- [8] 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定: NY/T 761—2008[S]. 北京: 农业出版社, 2008.
Pesticide multiresidue seen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits: NY/T 761—2008[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2008.
- [9] 电子天平检定规程: JJG 1036—2008[S]. 北京: 中国质检出版社, 2008.
Verification regulation for electronic balance: JJG 1036—2008[S]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2008.
- [10] 常用玻璃量器检定规程: JJG 196—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
Verification regulation of working glass container: JJG 196—2006[J]. Beijing: China Measurement Publishing House, 2007.
- [11] 谭琳, 胡秋龙, 张建辉, 等. 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[J]. 农药学学报, 2011, 13(6): 621-626.
TAN L, HU Q L, ZHANG J H, et al. 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[J]. Chin J Pestic Sci, 2011, 13(6): 621-626.
- [12] 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL 06—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis: CNAS-GL 06—2006[S]. Beijing: China Measurement Publishing House, 2006.

(责任编辑: 曲来娥)