

# 气相色谱法测定稻米中毒死蜱的不确定度

吴俐 陈铭学 牟仁祥 曹赵云 许萍

(中国水稻研究所/农业部稻米及制品质量监督检验测试中心, 杭州 310006; 第一作者: lili6072@sina.com)

**摘 要:**对用气相色谱法测定稻米中毒死蜱农药残留的不确定度进行了评定。通过对测定过程中各变量的分析, 确定了不确定度的来源, 建立了相关数学模型, 并对各变量的不确定度进行计算, 最终算出合成不确定度。当水稻中的毒死蜱农药残留量为 0.107 mg/kg 时, 测定结果的扩展不确定度为 0.013 mg/kg ( $k=2$ )。

**关键词:**气相色谱; 毒死蜱; 不确定度; 稻米

**中图分类号:**X592;S511 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8082(2017)01-0054-03

不确定度是表征合理的赋予被测量值的分散性, 与测量结果相联系的参数, 它采用统计学的方法定量的给出测量结果的分散性和置信区间。不确定度越小, 说明测量方法越可靠, 越接近真实值。毒死蜱属高效、中毒、广谱类有机磷杀虫剂, 速效性好, 是防治稻飞虱最主要的农药品种之一。该化合物有效期可达数月, 容易引起环境残留<sup>[1-3]</sup>, 笔者在糙米、精米中常检测出毒死蜱。为了判定检测结果的可靠性, 评定测量水平, 笔者用气相色谱法对稻米中毒死蜱残留进行测定, 分析了测量结果的不确定度来源并对其进行评定。

## 1 试验方法

### 1.1 方法提要

将稻米粉碎后, 称取 5 g 于 100 mL 聚四氟乙烯离心管中, 加入 20 mL 去离子水, 浸泡 30 min, 加入 25 mL 乙腈, 高速捣浆提取 2 min, 经硫酸镁、氯化钠盐析, 离心分离后, 取 4 mL 上层清液, 经 PSA 分散固相萃取净化后, 进气相色谱仪后用 FPD 检测器检测, 根据保留时间进行定性, 面积外标法定量。

### 1.2 仪器与试剂

6890N 气相色谱仪(附 FPD 检测器)(美国 Agilent 公司); IKA-25 高速组织捣浆机(德国 IKA 公司); 氮吹仪(美国 organomation Associates 公司); 离心机(上海安亭科学技术仪器厂)。可调加液器(5~50 mL), 25 mL 容量瓶, 0.5 mL、10 mL 分度吸量管。

乙腈为色谱纯(美国 TEDIA 公司); 氯化钠: 分析纯; 无水硫酸镁(美国进口, SIGMA-ALDRICH 公司, 分析纯); 农药标准品毒死蜱: 1 000 ug/mL, 由农业部环境质量监督检验测试中心提供。

### 1.3 色谱条件

色谱柱: DB-1701 柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm)

(Agilent Technologies); 载气: N<sub>2</sub>(纯度 99.999%); 进样方式: 不分流模式; 进样口温度: 250℃; 压力: 30 psi(恒压模式); 进样量: 1 μL; FPD 检测器温度: 300℃; 尾吹气流速: 60 mL/min; 柱温程序升温: 初温 70℃, 保持 2 min, 以 25℃/min 升温至 150℃, 再以 15℃/min 升温至 270℃, 保持 10 min。

### 1.4 计算公式即数学模型

稻米中毒死蜱农药含量以质量分数 W 计, 按下列公式计算:

$$W = \frac{A_1 \times C \times V_2 \times V}{A \times V_1 \times \frac{V_4}{V_3} \times m}$$

W—稻米中毒死蜱农药含量(mg/kg);

m—稻米样品质量(g);

C—毒死蜱标准溶液浓度(mg/L);

V<sub>1</sub>—标样进样体积(μL);

V<sub>2</sub>—样品进样体积(μL);

A—标样峰面积;

A<sub>1</sub>—样品峰面积;

V<sub>3</sub>—溶剂加入体积(mL);

V<sub>4</sub>—分取溶剂体积(mL);

V—定容体积(mL)。

## 2 不确定度分量的主要来源及评定

### 2.1 不确定度的主要来源

#### 2.1.1 稻米样品质量称量引入的不确定度

由称量使用天平的最大允许误差构成。

#### 2.1.2 毒死蜱储备液及标准工作溶液配制引入的不确定度

收稿日期: 2016-10-29

表 1 配制毒死蜱标准工作溶液量器具引起的不确定度  $u(M_2)$  (mL)

量取器具	最大允差引入的标准不确定度	温度引起的标准不确定度	合成标准不确定度 $u(V_2)$
0.5 mL 分度吸量管	$0.005/\sqrt{3}=0.00289$	$\pm 0.5 \times 2 \times 1.37 \times 10^{-3} = \pm 0.0014$	$(0.00289^2 + 0.0014^2)^{1/2} = 0.0032$
5 mL 分度吸量管	$0.025/\sqrt{3}=0.0144$	$\pm 5 \times 2 \times 1.37 \times 10^{-3} = \pm 0.0137$	$(0.0144^2 + 0.0137^2)^{1/2} = 0.0199$
25 mL 分度吸量管	$0.03/\sqrt{3}=0.0173$	$\pm 25 \times 2 \times 1.37 \times 10^{-3} = \pm 0.068$	$(0.0173^2 + 0.068^2)^{1/2} = 0.079$

毒死蜱储备液及稀释成标准工作溶液的过程中所引入的不确定度,由毒死蜱标准溶液浓度的不确定度和毒死蜱储备液及稀释成标准工作溶液配制过程中所用的分度吸量管、容量瓶体积的不确定度和环境温度不同导致的不确定度组成。

2.1.3 体积引入的不确定度

由提取溶剂加入体积  $V_3$ 、提取液分取体积  $V_4$  和最终样液定容体积  $V$  的不确定度组成。

2.1.4 前处理过程引入的不确定度

测试稻米样品的制备过程比较复杂,需经过浸泡、提取、净化、浓缩等前处理过程,要算出每个前处理过程对测量结果产生的不确定度比较困难,笔者采用回收率数据,对样品前处理及仪器检测过程引入的不确定度进行评估。

2.2 不确定度的评定与计算

2.2.1 质量称量  $m$  引入的不确定度  $u(m)$

电子天平的检定证书给出的最大允许误差为  $\pm 0.01$  g,按均匀分布计算,则标准不确定度  $u(m)=0.01/\sqrt{3}=0.0058$  g,稻米样品以 5 g 计,相对标准不确定度为  $u_{rel}(m)=0.0058/5=0.00116$ 。

2.2.2 毒死蜱储备液( $M_1$ )配制引入的不确定度  $u(M_1)$

2.2.2.1 配制毒死蜱储备液  $M_1$  引入的不确定度 本测试采用 1 mL 1 000 mg/L 毒死蜱标准液,用 A 级分度吸量管移取 0.5 mL 上述浓度的毒死蜱标准液至 A 级 25 mL 容量瓶,用乙腈溶剂定容,配制成 20 mg/L 的标准储备液,体积不确定度是由 25 mL 容量瓶、0.5 mL 分度吸量管引入的。按照 JJG196-2006《常用玻璃量具检定规程》<sup>[4]</sup> A 级单标线 25 mL 容量瓶的容量允许差为  $\pm 0.03$  mL, A 级 0.5 mL 分度吸量管容量允许差为  $\pm 0.005$  mL,按照均匀分布计算, 25 mL 容量瓶、0.5 mL 分度吸量管标准不确定度分别为 0.0173 mL ( $0.03/\sqrt{3}$ ) 和 0.00289 ( $0.005/\sqrt{3}$ ),则它们相对标准不确定度分别为:

- 25 mL 容量瓶  $0.0173/25=0.000692$  .....①
- 0.5 mL 分度吸量管  $0.00289/0.5=0.00578$  .....②

2.2.2.2 配制过程环境温度对容量瓶定容  $V_0$  引起的不确定度  $u(V_0)$  假设温度相差 2℃,乙腈的热膨胀系数

为  $1.37 \times 10^{-3} \text{℃}$ ,则 25 mL 容量瓶因温度产生的体积变化为  $\pm 25 \times 2 \times 1.37 \times 10^{-3} = \pm 0.068$  mL,其标准不确定度  $u(V_0)=0.068/\sqrt{3}=0.039$  mL;25 mL 容量瓶环境温度变化引起的相对标准不确定度为:  $0.039/25=0.00156$  .....③

综合 2.2.1 和 2.2.2,毒死蜱储备液  $M_1$  配制引入的相对标准不确定度  $u_{rel}(M_1)$  为①+②+③三项合成:

$u_{rel}(M_1)=(0.000692^2+0.00578^2+0.00156^2)^{1/2}=0.0598$

2.2.3 毒死蜱标准工作溶液体积( $M_2$ )配制引入的不确定度  $u(M_2)$

配制毒死蜱标准工作溶液还将用到 A 级 0.5 mL、5 mL 分度吸量管,容量允许差分别为  $\pm 0.005$  mL 和  $\pm 0.025$  mL, A 级单标线 25 mL 容量瓶的容量允许差为  $\pm 0.03$  mL,配制过程量器具校准引入的不确定度见表 1。

表 1 中各测量器具对应的相对标准不确定度分别为:  $0.0032/0.5=0.0064$ ;  $0.0199/5=0.00397$ ;  $0.079/25=0.00316$ 。则毒死蜱标准工作溶液合成相对标准不确定度  $u_{rel}(M_2)=(0.0064^2+0.00397^2+0.00316^2)^{1/2}=0.00817$ 。

2.2.4 体积( $V_3$ )引入的不确定度

稻米前处理提取溶剂乙腈,笔者采取可调加液器(5~50 mL)加 25 mL,扩展不确定度  $U=0.07$  mL( $k=2$ ),则  $u(V_3)=U/2=0.07/2=0.035$  mL,  $u_{rel}(V_3)=0.035/25=0.0014$ 。

因为提取后的上层清液,取适量(4 mL)经 PSA 分散固相萃取净化后,直接进气相色谱仪检测,所以分取溶剂体积  $V_4$  和定容体积  $V$  的不确定度,对结果的影响可忽略。

2.2.5 前处理过程引入的不确定度  $u(rec)$

前处理过程对稻米中毒死蜱测定所产生的不确定度笔者以 3 次测量样品回收率平均值  $Rec$  的标准偏差表示,3 次添加回收率测定结果为 93.0%、94.2%、94.8%,回收率平均值  $Rec=94.0\%$ ,标准偏差  $S(Rec)=0.917\%$ 。按照均匀分布计算,标准不确定度  $u(rec)=0.917\%/\sqrt{3}=0.00529$ ; 相对标准不确定度  $u_{rel}(rec)=0.00529/94.0\%=0.00563$ 。

综上所述,通过对气相色谱测定稻米中毒死蜱农药残留方法不确定度的评定与计算,测定结果的相对

合成不确定度  $u_{\text{rel}}(w)=[u_{\text{rel}}^2(m)+u_{\text{rel}}^2(M_1)+u_{\text{rel}}^2(M_2)+u_{\text{rel}}^2(V_3)+u_{\text{rel}}^2(\text{rec})]^{1/2}=(0.00116^2+0.0598^2+0.00817^2+0.0014^2+0.00563^2)^{1/2}=0.0598$ 。

### 2.3 合成不确定度和扩展不确定度

通过回收率试验测得稻米中毒死蜱残留量分别为 0.110 mg/kg、0.109 mg/kg、0.101 mg/kg, 平均值  $X=(0.110+0.109+0.101)/3=0.107$  mg/kg, 则毒死蜱合成不确定度  $u_c(W)=X \times u_{\text{rel}}(w)=0.107 \times 0.0598=0.0064$  mg/kg, 取置信水平为 95%, 包含因子  $k=2$ , 毒死蜱扩展不确定度  $U(W)=0.0064 \times 2=0.013$  mg/kg。

综上所述, 用不确定度表示稻米中毒死蜱残留为:  
 $(X \pm U)=(0.107 \pm 0.013)$  mg/kg。

## 3 讨论

### Evaluation of Uncertainty in Determination of Chlorpyrifos Residue in Rice by Gas Chromatography

WU Li, CHEN Mingxue, MOU Renxiang, CAO Zhaoyun, XU Ping

(China National Rice Research Institute/Rice Product Quality Supervision and Inspection Center, Ministry of Agriculture, Hangzhou 310006, China; 1st author: lili6072@sina.com)

**Abstract:** The uncertainty of determination of chlorpyrifos residue in rice by gas chromatography was evaluated in this paper. By analyzing the various variable parameters among the procedures, the components of uncertainty were identified, the mathematical model was established, and every components of uncertainty was calculated, thereby, the combined uncertainty was finally obtained. The expanded uncertainty was 0.013 mg/kg ( $k=2$ ) with 0.107 mg/kg of the content of chlorpyrifos residue in rice.

**Key words:** gas chromatography; chlorpyrifos; evaluation of uncertainty; rice

(上接第 53 页)

- [11] 朱大伟, 张洪程, 郭保卫, 等. 中国软米的发展及展望[J]. 扬州大学学报: 农业与自然科学版, 2015, 36(1): 47-52.
- [12] 张小明, 石春海, 富田桂. 粳稻米淀粉特性与食味间的相关性分析[J]. 中国水稻科学, 2002, 16(2): 157-161.
- [13] 贾良, 丁雪云, 王平荣, 等. 稻米淀粉 RVA 谱特征及其与理化品质性状相关性的研究[J]. 作物学报, 2008, 34(5): 790-794.
- [14] 舒庆尧, 吴殿星, 夏英武, 等. 稻米淀粉 RVA 谱特征与食用品质

不确定度越小, 说明测量方法越可靠, 越接近真实值。通过以上稻米中毒死蜱残留量测定与不确定度评定显示, 不确定度的大小取决于计量量具的精准程度即容量允许差的大小, 以及测定结果的准确性。

### 参考文献

- [1] 李少霞, 黄伟雄, 陈明, 等. 水中毒死蜱的气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2006, 9(5): 458-459.
- [2] 盛仙俏, 张发成, 刘莉, 等. 不同剂型毒死蜱防治褐飞虱效果分析[J]. 中国稻米, 2010, 16(2): 69-70.
- [3] 刘祥英, 刘占山, 柏连阳, 等. 毒死蜱在水稻虫害防治上的应用[J]. 现代农业科技, 2007(23): 107-109.
- [4] 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.

的关系[J]. 中国农业科学, 1998, 31(3): 1-4.

- [15] 吴殿星, 舒庆尧, 夏英武. 利用 RVA 谱快速鉴别不同表观直链淀粉含量早籼稻的淀粉粘滞特性[J]. 中国水稻科学, 2001, 15(1): 57-59.
- [16] 李欣, 张蓉, 隋炯明, 等. 稻米淀粉粘滞性谱特征的表现及其遗传[J]. 中国水稻科学, 2004, 18(5): 384-390.
- [17] 隋炯明, 李欣, 严松, 等. 稻米淀粉 RVA 谱特征与品质性状相关性研究[J]. 中国农业科学, 2005, 38(4): 657-663.

### Comparative Analysis of RVA Characteristic Values of Japonica Maintainers of Dian-type Hybrid Rice to a High Quality Soft Rice

JIANG Zhenzhen, LUAN Yifang, LIU Zhan, LI Dandan, ZHANG Jiangli, XU Hongyun, JIN Shoulin, WEN Jiancheng, TAN Xuelin\*

(Rice Research Institute, Yunnan Agricultural University/Yunnan Engineering Research Center for Japonica Hybrid Rice, Kunming 650201, China; 1st author: zhenzhen164@126.com; \*Corresponding author: tx15055@126.com)

**Abstract:** In order to strengthen breeding of high quality hybrid japonica rice of Dian-type, rice grains of 159 maintainers of japonica Dian-type hybrid rice were analyzed with Rapid Visco Analyser (RVA), and the RVA characteristic values were analyzed with principal component, and the 159 samples were clustered, then the samples clusters were compared with Yunhui 290 through Bayes discrimination. The results indicated that 8 RVA characteristic values were composed of 3 principal components, soft and hard, gel, retrogradation, which occupied 89.64% contribution of the 8 RVA characteristic values. All the 159 samples were clustered into 2 groups. Group I covered 92.45% maintainers, which could be divided into 3 subgroups. Average values of RVA characteristic data of subgroup I-1 and I-3, which covered 136 (85.53%) samples were high similar with those of Yunhui 290 on Bayes discriminant functions.

**Key word:** hybrid japonica rice of Dian-type; rice maintainer; RVA; principal components analysis; cluster analysis; bayes discriminant