

气相色谱测定茶叶中有机磷的不确定度分析

李晔

(北京市宣武区疾病预防控制中心, 北京 100053)

[关键词] 气相色谱; 茶叶; 有机磷; 不确定度

[中图分类号] O657.7⁺1

[文献标识码] C

[文章编号] 1004-8685(2009)11-2709-02

中国实验室认可委员会制定的《实验室认可准则》(CNCAL201-2001)对测量不确定度的分析提出了要求;为了表达气相色谱测定茶叶中有机磷测定结果的分散程度,并对测定结果给出一个合理的置信区间宽度(即扩展不确定度),本文对气相色谱测定茶叶中有机磷进行不确定度分析。本文以计算乐果不确定度为例,给出茶叶中有机磷检测的不确定度通用计算方法。

原理:茶叶样品经有机溶剂提取,再经 SPE柱净化除去干扰物质,浓缩,经毛细管色谱柱分离,氮磷检测器检测,根据色谱峰的保留时间定性,外标法定量。

仪器:Trace GC Ultra美国热电公司气相色谱仪(NPD检测器),SPE(CARB/NH₂/500 mg/6 ml)净化柱(迪马公司),电子天平(赛多利司),容量瓶,移液管,振荡器。

测定方法:依据 GB/T5009.145-2003,准确吸取各有机磷农药标准品(购自国家标准物质中心,浓度均为 1 mg/ml),用丙酮分别配制成 100 mg/L 标准储备液。使用时用丙酮稀释成单标准使用液。再根据农药品种在仪器上的响应情况,配制成混合标准使用液。进样量 1.0 μl,重复测定两次,以峰面积和浓度值制作标准曲线。称取 1.00 g 茶叶样品,经提取、净化、浓缩、定容 1.0 ml,取 1.0 μl 净化后样品提取液与标准同样操作。通过标准曲线计算样品中有机磷的含量。

不确定度来源:从检测过程和数学模型分析,检测茶叶中乐果不确定度分量有:标准曲线、标准溶液配制、仪器响应值、样品称量和检测数据的重现性和回收率。

1 建立数学模式

$$u(\text{合}) = \sqrt{u(c)^2 + u(B)^2 + u(v\text{响})^2 + u(\text{回})^2 + u(m)^2 + u(\text{重})^2}$$

结果计算数学模型通式(计算公式)表示为:

$$X = c \cdot v / m$$

式中:

X—茶叶中乐果的含量, mg/kg

c—测量提取液中组分的浓度, μg/ml

v—测量提取液的体积, ml

m—取样质量, g

2 不确定度分量的计算

2.1 计算标准曲线 c 的不确定度分量 u(c)

工作曲线的回归方程: $y = bx + a$

式中:

y—测得样品的峰面积

b—工作曲线的斜率

x—测得溶液组分的浓度

a—工作曲线的截距

由工作曲线变动性的不确定度分量评定 u(c)为:

$$u(c) = \frac{S_k}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad \text{式(1)}$$

表 1 各浓度的峰面积(y)测得值

浓度 (μg/ml)	峰面积(y)		
	1	2	平均值
0.0	0	0	0
0.50	67482	65998	66740
1.00	146297	142569	144433
2.50	312882	309830	311356
5.00	678127	669897	674012
10.00	1452286	1427698	1439992

由表 1 得拟合线性方程: $y = bx + a$

$$a = -14877 \quad b = 143463$$

对加标样品两次测量,由峰面积通过线性方程测得结果:

$$X = (2.21 + 2.16) / 2 = 2.18 \mu\text{g/ml}$$

$$\text{式(1)中 } S_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{n - 2}} \quad \text{式(2) 工作曲线}$$

变动的标准差

P = 2 (对样品测量 2 次)

代入式(1)中

n = 12 (对每个浓度检测 2 次, 2 × 6 = 12 次) 代入式(1)中

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{12} = 1.58 \dots \text{工作曲线各校准浓度的平均值代入式}$$

(1)中

$$\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 = 87.44$$

代入式(1)中

[作者简介] 李晔(1963-),女,副主任检验技师,主要从事食品中农药残留检测研究。

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 = 2.84 \times 10^9 \quad \text{代入式 (2)中}$$

$$\text{得 } S_R = 16852 \quad \text{代入式 (1)中}$$

计算结果: $u(c) = 0.090$

2.2 标准溶液配制 C_B 不确定度分量的计算 $u(c_B)$

$u(c_B)$ 由四部分组成:

$$u(c_B) = \sqrt{u(C_{\text{储}})^2 + u(V_1)^2 + u(V_{10})^2 + u(V_{25})^2} \quad \text{式 (3)}$$

本实验采用 1 ml移液管和 10 ml容量瓶对标准储备液进行稀释。再用 1 ml移液管将此溶液依次稀释成标准系列,定容体积为 25 ml

V_1 为移液管的体积 (ml), V_{10} 、 V_{25} 为容量瓶的体积 (ml)

$u(V_1)$ 、 $u(V_{10})$ 、 $u(V_{25})$ 为容器体积产生的标准不确定度

2.2.1 $u(C_{\text{储}})$ 的计算 标准储备溶液由国家标准物质中心提供,以 1000 $\mu\text{g/ml}$ 标准溶液为例,将储备液按 1:10 稀释,按标准值给定标准不确定度 4%:

$$u(C_{\text{储}}) = 0.040 \mu\text{g/ml} \quad \text{代入式 (3)}$$

2.2.2 $u(V_1)$ 1 ml移液管标准不确定度的计算 (以此项计算为例) 1 ml移液管的不确定度的来源有三种,用公式表示:

$$u(V_1) = \sqrt{u(V_1)^2 + u(V_2)^2 + u(V_3)^2} \quad \text{式 (4)}$$

第一、1 ml移液管体积的不确定度:按检定证书给定为 ± 0.007 ml,按均匀分布换算成标准偏差为:

$$u(V_1) = 0.007 / \sqrt{3} = 0.00404 \text{ ml} \quad \text{代入式 (4)}$$

第二、重复性误差:充满移液管 10 次,称量,按 A 类评定得

$$u(V_2) = 0.0012 \text{ ml} \quad \text{代入式 (4)}$$

第三、溶液的温度与校准时温度的不同引起的体积变化产生的不确定度:设温度变化为 4 $^{\circ}\text{C}$,水的膨胀系数在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\alpha = 2.1 \times 10^{-4} / ^{\circ}\text{C}$ 。

$$u(V_3) = \alpha \cdot V \cdot t / \sqrt{3} = (2.1 \times 10^{-4} / ^{\circ}\text{C} \times 1.00 \text{ ml} \times 4 ^{\circ}\text{C}) / \sqrt{3} = 4.8 \times 10^{-4} \text{ ml} \quad \text{代入式 (4)}$$

计算得 1 ml移液管标准不确定度:

$$u(V_1) = 1.4 \times 10^{-3} \text{ ml} \quad \text{代入式 (3)}$$

2.2.3 用同样方法计算 10 ml容量瓶标准不确定度 $u(V_{10})$

$$u(V_{10}) = 0.019 \text{ ml} \quad \text{代入式 (3)}$$

2.2.4 用同样方法计算 25 ml容量瓶标准不确定度 $u(V_{25})$

$$u(V_{25}) = 0.023 \text{ ml} \quad \text{代入式 (3)}$$

计算得标准溶液配制 (C_B) 不确定度分量:

$$u(c_B) = 0.050$$

2.3 平行试验不重复性引起的标准不确定度 $u(A)$ 的计算

以检测工作曲线的最高浓度点 10 $\mu\text{g/ml}$ 为例,结果见表 2。

表 2

测量次数	峰面积	平均值	标准偏差
第 1 次	1452286		
第 2 次	1427698	1439992	1.7×10^4

计算得平行试验不重复性引起的标准不确定度:

$$u(\text{重}) = 1.7 \times 10^4 / 1439992 = 0.012$$

2.4 仪器响应值引来的不确定度

气相色谱仪峰面积积分误差,仪器给出为 1.0%,按 B 类评定,仪器响应值引来的不确定度:

$$u(\text{响}) = 1\% / \sqrt{3} = 0.0058$$

2.5 样品称重引进的不确定度

称取样品 1.000 g,天平的最大允许误差 ± 0.001 g,四角误差为 ± 0.001 g,重现性误差 < 0.001 g,按正态分配计算

$$u(m) = \sqrt{u(V_1)^2 + u(V_2)^2 + u(V_3)^2} = 0.0055$$

2.6 方法回收率引进的不确定度

在加标回收 2.21、2.16 $\mu\text{g/ml}$ (加标浓度为 2.50 $\mu\text{g/ml}$),回收率为 88.4% 和 86.4%

$$u(\text{回}) = \sqrt{(0.884 - 0.864)^2} / 2 = 0.014$$

2.7 合成标准不确定度:

$$u(\text{合}) = \sqrt{u(c)^2 + u(B)^2 + u(\text{响})^2 + u(\text{回})^2 + u(m)^2 + u(\text{重})^2} = 0.10$$

2.8 扩展不确定度分析

取包含因子 $K=2$ (近似 95%置信水平),扩展不确定度 $u = u(\text{合}) \times 2 = 0.20$

2.9 最后结果表示

茶叶中乐果检测不确定度表示为 $C = (2.18 \pm 0.20) \mu\text{g/g}$

3 结论

由计算茶叶中乐果检测不确定度分量可以看出,检测过程不确定度主要来源是标准曲线的绘制和标准溶液的配制。

通过对茶叶中乐果的检测过程中不确定度计算,给出了计算方法和得出了不确定度的主要来源,在检测过程中尽量减少不确定度引进的可能性,保证检测结果的可靠。

【参考文献】

- [1] 王竹天. 食品卫生检验方法 (理化部分) 注解 [M]. 北京:中国标准出版社.
- [2] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南 [M]. 北京:中国计量出版社.
- [3] 中国金属学会推荐技术和方法. 中国金属学会分析测试分会.
- [4] JJG196-2006. 常用玻璃仪器检定规程 [S].

(收稿日期: 2009-07-05)