

文章编号:1001—7380(2024)01—0011—06

园林土壤中氯氰菊酯残留量测定的 不确定度评定分析

罗红雨¹, 陆皓茜^{2*}, 施林林², 周锋杰³

(1. 苏州市留园管理处, 江苏 苏州 215006; 2. 江苏太湖地区农业科学研究所, 江苏 苏州 215106;
3. 苏州市农产品质量安全监测中心, 江苏 苏州 215128)

摘要: 不确定度评定分析对于检测方法的改进和定量评价检测结果的质量具有重要意义。采用分散固相萃取-气相色谱法测定园林土壤中氯氰菊酯的残留量, 对测定过程中产生不确定度的主要来源进行分析, 包括样品重复测量、标准溶液配制、标准曲线拟合、样品称量和前处理、回收率和气相色谱仪测定, 并对各分量进行量化、合成与扩展。结果显示, 氯氰菊酯农药在 0.10 mg/kg 添加水平下, 各分量的相对标准不确定度分别为 7.03×10^{-3} , 3.00×10^{-2} , 1.63×10^{-2} , 8.17×10^{-3} , 1.12×10^{-2} , 1.32×10^{-2} 和 8.66×10^{-3} ; 相对合成标准不确定度为 9.72×10^{-3} , 扩展不确定度为 0.001 8 mg/kg; 当置信水平为 95% ($k=2$) 时, 测定结果可表示为 $(0.090 \pm 0.001 8)$ mg/kg。通过评定发现, 不确定度的主要影响因素是标准溶液的配制、标准曲线的拟合和回收率, 提示在样品检测过程中需严格控制这几个环节。该研究为分散固相萃取-气相色谱技术测定园林土壤中氯氰菊酯残留量检测方法的改进和检测结果的评价提供了参考。

关键词: 气相色谱法; 园林土壤; 氯氰菊酯; 不确定度; 分析

中图分类号: S481⁺.8 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-7380.2024.01.003

Uncertainty evaluation for the determination of cypermethrin residue in landscape soil

Luo Hongyu¹, Lu Haoqian^{2*}, Shi Linlin², Zhou Fengjie³

(1. Suzhou Liuyuan Management Office, Suzhou 215006, China; 2. Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou 215106, China; 3. Suzhou Agricultural Products Safety and Quality Inspection Center, Suzhou 215128, China)

Abstract: The evaluation of uncertainty is of great importance for improving detection methods and quantitatively characterizing the quality of determination results. In this study, a method based on dispersive solid phase extraction (d-SPE) and gas chromatography (GC) was utilized to quantify cypermethrin residue in landscape soil. The key sources of uncertainty in the measurement process were evaluated, including repeated determination of samples, standard solution preparation, fitness of standard curve, sample weighing and pretreatment, recovery rate, and the measurement of GC. Each uncertainty component was quantified and subsequently combined and expanded following the law of propagation of uncertainty. The results showed that when landscape soil was spiked with cypermethrin at a concentration level of 0.10 mg/kg, the relative standard uncertainty of each component were 7.03×10^{-3} , 3.00×10^{-2} , 1.63×10^{-2} , 8.17×10^{-3} , 1.12×10^{-2} , 1.32×10^{-2} and 8.66×10^{-3} , respectively. The relative combined standard uncertainty was calculated to be 9.72×10^{-3} , and the expanded uncertainty was determined to be 0.001 8 mg/kg. The determination results of cypermethrin in landscape soil in 95% confidence interval could be expressed as $(0.090 \pm 0.001 8)$ mg/kg ($k=2$). Based on uncertainty evaluation, the main sources of uncertainty

收稿日期: 2023-12-21; 修回日期: 2023-12-30

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金项目“有机物料驱动太湖地区农田土壤质量及碳库演变的长期定位观测研究”[CX(22)3005]; 苏州市科技计划项目“生态敏感区 HDPE 沼液稻田消纳适宜承载力及关键技术研究”(SNG221015)

作者简介: 罗红雨(1983-), 女, 江苏泗阳人, 农艺师。研究方向为园林园艺植物养护。E-mail: luohy_clt@163.com

*** 通信作者:** 陆皓茜(1984-), 女, 助理研究员, 硕士。研究方向为化学分析测试。E-mail: lu-haoqian@163.com

came from standard solution preparation, standard curve fitting and recovery rate, indicating that these aspects should be controlled strictly in the following sample analysis. The findings could provide a valuable reference for improving and assessing the accuracy of the d-SPE-GC method for the determination of cypermethrin residue in landscape soil.

Key words: Gas chromatography; Landscape soil; Cypermethrin; Uncertainty; Analysis

氯氰菊酯 ($C_{22}H_{18}Cl_2NO_3$) 属拟除虫菊酯类农药,是我国园林树木病虫害防治中主要使用的杀虫剂之一^[1]。研究发现氯氰菊酯对光、热稳定,易被土壤吸附并固定,导致其在土壤中出现残留^[2-4],对土壤健康造成危害^[5-7]。对园林土壤中氯氰菊酯农药残留进行准确测定,是从源头上保障园林土壤质量的重要措施之一。

不确定度是对检测结果的不确定性或误差范围的度量,反映了检测结果的可靠性和精度^[8-9]。近年来,一些学者针对土壤中农药残留检测的不确定度进行了评定^[10-12],通过评定过程,明确了对测定结果影响较大的不确定度,并提出了检测方法改进的措施,为提升检测结果质量提供了依据,但对于园林土壤中氯氰菊酯农药残留检测的不确定度评定分析尚未见报道。本研究依据 JJF 1059.1—2012《测量不确定评定与表示》,参考相关文献^[13-14],采用分散固相萃取—气相色谱法测定园林土壤中氯氰菊酯的残留量,并进行不确定度评定分析,通过量化各不确定度分量,得出合成不确定度和扩展不确定度,并对测定结果进行了表述,同时针对不确定度的主要影响因素提出控制措施建议,以期为该检测方法的改进和检测结果的质量评价提供依据。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪:7890A 型,美国 Agilent 公司;超声仪:GB1030 型,深圳市冠博科技实业有限公司;电子天平:JY20002 型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

氯氰菊酯标准溶液:100 mg/L,农业农村部环境保护科研监测所;N-丙基乙二胺 (PSA):粒度 40—60 μm ,天津 Agela Technologies 公司;十八烷基硅烷 (C_{18}):粒度 40—60 μm ,美国 Sepax Technologies 公司;正己烷:色谱纯,瑞典 Oceanpak 公司;乙腈、乙酸、无水乙酸钠、无水 $MgSO_4$:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器工作条件

色谱柱:HP-5 毛细管柱 (30 m \times 0.32 mm,

0.25 μm);柱温:120 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 2 min,然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 280 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 1 min;检测器温度:300 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度:260 $^{\circ}\text{C}$;进样体积:1.0 μL ;载气:氮气,流量为 1.0 mL/min。

1.3 试验步骤

1.3.1 标准溶液配制 精确吸取 1.0 mL 氯氰菊酯标准溶液,以正己烷为溶剂定容至 10 mL,配制成质量浓度为 10 mg/L 的氯氰菊酯标准中间液,用移液器分别吸取一定量的该标准中间液于容量瓶中,以正己烷为溶剂定容至刻度,配制成质量浓度为 1.0, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01 mg/L 的标准工作溶液。

1.3.2 样品前处理 称取 5.0 g 样品,加入乙酸—乙腈 (体积比为 1:99) 溶液 10 mL;利用振荡器混匀后,用超声仪萃取处理 15 min;依次加入无水乙酸钠和无水 $MgSO_4$,质量分别为 0.5, 2 g;在振荡器上涡旋 2 min 后,用离心机以 9 000 r/min 离心 4 min;称取 C_{18} 、PSA 和无水 $MgSO_4$,质量分别为 0.15, 0.15, 0.3 g,加入到 4.0 mL 上清液中;在振荡器上涡旋 2 min,用离心机在 9 000 r/min 转速下离心 5 min;从中量取 2.0 mL,浓缩近干;加入 1.0 mL 正己烷溶解,过膜后作为样品溶液。

1.3.3 样品检测 将制备的标准工作溶液和样品溶液分别用气相色谱仪进行测定,建立标准工作曲线,根据样品溶液中氯氰菊酯的峰面积,计算样品溶液中氯氰菊酯的质量浓度。

1.4 不确定度测定数学模型

土壤中氯氰菊酯农药残留量测定的数学模型见下式:

$$X = \frac{\rho \times V}{m}$$

式中, X 为样品中目标物质量分数,单位:mg/kg; ρ 为利用标准曲线所得目标物质量浓度,单位:mg/L; V 为稀释液体积,单位:mL; m 为土样质量,单位:g。

1.5 不确定度来源

测量不确定度由若干分量组成,每个分量用其概率分布的标准偏差估计值表征,称为标准不确定度。依据其评定方法,不确定度分为 A 类评定和 B 类评定。A 类评定是用统计分析的方法,对在规定

条件下测得的量值进行不确定度分量的评定,由重复性测量引入的不确定度属于 A 类不确定度。B 类评定是用非统计分析的方法对不确定度分量进行的评定,它用根据经验或资料(如生产厂商的说明书、检定规程、检定或校准证书提供的量值)及假设的概率分布估计的标准偏差来表征。

通过分析方法测定过程,土壤中氯氰菊酯残留量测定的不确定度来源包括 2 类:一类是由样品重复测量、标准曲线拟合和回收率引入的不确定度,属于 A 类不确定度;另一类是由标准溶液配制、样品称量和前处理、气相色谱仪测定等引入的不确定度,属于 B 类不确定度。

2 结果与分析

2.1 样品重复测量引入的不确定度

向阴性土壤中添加质量分数为 0.10 mg/kg 的氯氰菊酯标准溶液,并进行 6 次独立重复测量,得到氯氰菊酯含量测定值分别为 0.089 6, 0.090 5, 0.092 1, 0.091 6, 0.088 0, 0.089 1 mg/kg, 计算得标准偏差 $S(X)$ 为 1.55×10^{-3} mg/kg, 平均值 \bar{X} 为 0.090 mg/kg, 则重复性测量引入的标准不确定度 $u(X) = S(X) / \sqrt{6} = 6.34 \times 10^{-4}$ (mg/kg), 相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(X) = u(X) / \bar{X} = 7.03 \times 10^{-3}$ 。

2.2 标准溶液配制引入的不确定度

2.2.1 标准溶液质量浓度引入的不确定度 氯氰菊酯标准溶液证书中给出质量浓度(C)为 100 mg/L 时其扩展不确定度(U_{rel})为 0.13 mg/L ($k=2$), 则相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(S_c) = U_{\text{rel}} / (k \times C) = 6.5 \times 10^{-4}$ 。

2.2.2 中间标准液配制引入的不确定度 中间标准液由标准储备液稀释而来,是用于稀释和配制标准工作溶液的溶液。在配制中间标准液中,使用了 10 mL 容量瓶和 1 mL 移液器,不确定度由所用量器的体积和温度变化引入。当环境温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 时,正己烷的膨胀系数(β)为 $1.36 \times 10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$, 服从矩形分布($k = \sqrt{3}$), 容量瓶、移液器分别服从三角形分布($k = \sqrt{6}$)、矩形分布($k = \sqrt{3}$), 参照 JJG 196—2006《常用玻璃量器》和 JJG 646—2006《移液器检定规程》中容量允差(a)规定, 计算各分量的不确定度, 结果见表 1。

在该过程中, 10 mL 容量瓶、1 mL 移液器各使用了 1 次, 将其对应的相对标准不确定度[分别以 $u_{\text{rel}}(S_{s,10\text{ mL}})$ 、 $u_{\text{rel}}(S_{s,1\text{ mL}})$ 表示]进行合成, 则配制中间标准液引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(S_s) = \sqrt{u_{\text{rel}}(S_{s,10\text{ mL}})^2 \times 1 + u_{\text{rel}}(S_{s,1\text{ mL}})^2 \times 1} \times 10^{-3} = 8.05 \times 10^{-3}$ 。

表 1 中间标准液配制引入的不确定度

量器	使用体积 V/mL	容量允差 a/mL	体积引入的标准不确定度 $u(S_{s,1})/\text{mL}$	温度变化引入的标准不确定度 $u(S_{s,2})/\text{mL}$	相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(S_{s,12})$
10 mL 容量瓶	10	± 0.02	8.16×10^{-3}	3.93×10^{-2}	4.01×10^{-3}
1 mL 移液器	1	± 0.01	5.77×10^{-3}	3.93×10^{-3}	6.98×10^{-3}

$$\text{注: } u(S_{s,1}) = \frac{a}{k}; u(S_{s,2}) = \frac{V \times \beta \times 5}{k}; U_{\text{rel}}(S_{s,12}) = \frac{\sqrt{u^2(S_{s,1}) + u^2(S_{s,2})}}{V}$$

2.2.3 标准工作液配制引入的不确定度 标准工作液由中间标准液稀释配制得到,用于绘制标准曲线或作为定量计算的标准。在配制标准工作液中,使用了 2 mL 容量瓶、1 mL 和 200 μL 移液器。参考中间标准液配制引入的不确定度, 计算各分量的不确定度, 结果见表 2。

在该过程中, 2 mL 容量瓶、1 mL 和 200 μL 移液器分别使用了 6, 3, 6 次, 将其对应的相对标准不确定度[分别以 $u_{\text{rel}}(S_{w,2\text{ mL}})$ 、 $u_{\text{rel}}(S_{w,1\text{ mL}})$ 、 $u_{\text{rel}}(S_{w,200\text{ }\mu\text{L}})$ 表示]进行合成, 则配制标准工作液引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(S_w) =$

$\sqrt{u_{\text{rel}}(S_{w,2\text{ mL}})^2 \times 6 + u_{\text{rel}}(S_{w,1\text{ mL}})^2 \times 3 + u_{\text{rel}}(S_{w,200\text{ }\mu\text{L}})^2 \times 6} \times 10^{-3} = 2.89 \times 10^{-2}$ 。将 $U_{\text{rel}}(S_c)$ 、 $U_{\text{rel}}(S_s)$ 及 $u(S_w)$ 合成, 则配制标准溶液引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(S) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(S_c) + u_{\text{rel}}^2(S_s) + u_{\text{rel}}^2(S_w)} = 3.00 \times 10^{-2}$ 。

2.3 标准曲线拟合引入的不确定度

标准曲线各质量浓度点平行测定 2 次,以平均峰面积为纵坐标,氯氰菊酯质量浓度为横坐标,用最小二乘法进行拟合,并按式(1)—(3)计算拟合过程引入的标准不确定度 $u(C)$ 和相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(C)$, 结果见表 3。

表 2 标准工作溶液配制引入的不确定度

量器	使用体积 V/mL	容量允差 a/mL	体积引入的标准不确定度 $u(S_{w,1})/\text{mL}$	温度变化引入的标准不确定度 $u(S_{w,2})/\text{mL}$	相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(S_{w,12})$
2 mL 容量瓶	2	± 0.015	6.12×10^{-3}	7.85×10^{-3}	4.98×10^{-3}
1 mL 移液器	1	± 0.01	5.77×10^{-3}	3.93×10^{-3}	6.98×10^{-3}
200 μL 移液器	0.2	± 0.003	1.73×10^{-3}	7.85×10^{-4}	9.51×10^{-3}

注: $u(S_{w,1}) = \frac{a}{k}$; $u(S_{w,2}) = \frac{V \times 1.36 \times 10^{-3} \times 5}{k}$; $U_{\text{rel}}(S_{w,12}) = \frac{\sqrt{u^2(S_{w,1}) + u^2(S_{w,2})}}{V}$

表 3 标准曲线引入的不确定度

农药	S_R	\bar{X}	$(\bar{X} - \bar{X}_{\text{Std}})^2$ $/(\mu\text{g}/\text{mL})$	$\sum_{i=1}^n (X_{i,\text{Std}} - \bar{X}_{\text{Std}})^2$ $/(\mu\text{g}/\text{mL})$	$u(C)$	$U_{\text{rel}}(C)$
氯氰菊酯	158.6	0.090 2	0.058 5	0.711	1.47×10^{-3}	1.63×10^{-2}

$$u(C) = \frac{S_R}{A} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{X} - \bar{X}_{\text{Std}})^2}{\sum_{i=1}^n (X_{i,\text{Std}} - \bar{X}_{\text{Std}})^2}}$$

$$U_{\text{rel}}(C) = \frac{u(C)}{\bar{X}}$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_{i,\text{Std}} - (B + A \times X_{i,\text{Std}})]^2}{n - 2}}$$

式中, S_R 为标准曲线的标准差; A 为标准曲线的斜率, $A = 63\ 629$; p 为样品溶液的测定次数, $p = 6$; n 为标准工作溶液的测定次数, $n = 10$; \bar{X} 为样品溶液的平均质量浓度, 单位: $\mu\text{g}/\text{mL}$; \bar{X}_{Std} 为系列混合标准溶液的平均质量浓度, $\bar{X}_{\text{Std}} = 0.332\ \mu\text{g}/\text{mL}$; $X_{i,\text{Std}}$ 为第 i 标准点的质量浓度, 单位: $\mu\text{g}/\text{mL}$; $Y_{i,\text{Std}}$ 为第 i 标准点的色谱峰面积; B 为标准曲线的截距, $B = 102.71$ 。

2.4 样品称量引入的不确定度

天平校准的最大允差 a 为 $\pm 0.05\ \text{g}$, 称量样品质量为 $5.0\ \text{g}$, 服从矩形分布 ($k = \sqrt{3}$), 则样品称量引入标准不确定度 $u(m)$ 和相对标准不确定度

$U_{\text{rel}}(m)$ 分别为:

$$u(m) = \sqrt{2 \times \left(\frac{a}{k}\right)^2} = 0.040\ 8\ \text{g}$$

$$U_{\text{rel}}(m) = u(m)/m = 8.17 \times 10^{-3}$$

2.5 样品前处理引入的不确定度

在前处理实验中, 使用了 $10\ \text{mL}$ 吸量管、 $2\ \text{mL}$ 吸量管以及 $1\ \text{mL}$ 移液器。当环境温度为 $(20 \pm 5)\ ^\circ\text{C}$ 时, 乙腈和正己烷的 β 值分别为 1.37×10^{-3} , $1.36 \times 10^{-3}\ ^\circ\text{C}^{-1}$, 服从矩形分布 ($k = \sqrt{3}$), 吸量管、移液器分别服从三角形分布 ($k = \sqrt{6}$)、矩形分布 ($k = \sqrt{3}$), 参照 JJG 196—2006《常用玻璃量器》和 JJG 646—2006《移液器检定规程》规定的 a 值, 计算各分量的不确定度, 结果见表 4。

在该过程中, $10\ \text{mL}$ 吸量管、 $2\ \text{mL}$ 吸量管和 $1\ \text{mL}$ 移液器分别使用了 1, 3, 1 次, 将其对应的相对标准不确定度 [分别以 $u_{\text{rel}}(V_{10\ \text{mL}})$ 、 $u_{\text{rel}}(V_{2\ \text{mL}})$ 、 $u_{\text{rel}}(V_{1\ \text{mL}})$ 表示] 进行合成, 则样品前处理引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V_{10\ \text{mL}})^2 \times 1 + u_{\text{rel}}(V_{2\ \text{mL}})^2 \times 3 + u_{\text{rel}}(V_{1\ \text{mL}})^2 \times 1} \times 10^{-3} = 1.12 \times 10^{-2}$ 。

表 4 样品前处理产生的不确定度

量器	使用体积 V/mL	容量允差 a/mL	体积引入的标准不确定度 $u(V_v)/\text{mL}$	温度变化引入的标准不确定度 $u(V_t)/\text{mL}$	相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_{\text{rel}})$
10 mL 吸量管	10	± 0.02	8.17×10^{-3}	3.96×10^{-2}	4.04×10^{-3}
2 mL 吸量管	2	± 0.01	4.08×10^{-3}	7.91×10^{-3}	4.45×10^{-3}
1 mL 移液器	1	± 0.01	5.77×10^{-3}	3.93×10^{-3}	6.98×10^{-3}

注: $u(V_v) = \frac{a}{k}$; $u(V_t) = \frac{V \times \beta \times 5}{k}$; $U_{\text{rel}}(V_{\text{rel}}) = \frac{\sqrt{u^2(V_v) + u^2(V_t)}}{V}$

2.6 氯氰菊酯回收率引入的不确定度

检测结果的不确定度受回收率影响较大^[15]。在不含供试农药的土壤中添加 0.01, 0.5 mg/kg 的氯氰菊酯标液, 每个质量分数重复 6 次, 按本方法步骤进行测定, 计算各次测得的回收率 R_i 和平均回收率 \bar{R} , 结果见表 5, 则回收率引入的标准不确定度

$$u(R) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n(n-1)}} = 1.199 \text{ mg/kg, 相对}$$
$$\text{标准不确定度 } U_{\text{rel}}(R) = \frac{u(R)}{\bar{R}} = 1.32 \times 10^{-2}。$$

表 5 土壤中氯氰菊酯农药的回收率及不确定度

农药	加标量/ (mg/kg)	R/%						\bar{R} / %
		1	2	3	4	5	6	
氯氰菊酯	0.01	92.2	86.7	93.8	95.0	95.4	98.1	90.8
	0.5	88.3	89.4	85.7	86.3	91.8	87.0	

2.7 气相色谱仪引入的不确定度

该仪器经检定, 其定量重复相对标准偏差 (RSD) 为 1.5%, 服从均匀分布 ($k = \sqrt{3}$), 则相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(I) = RSD/k = 8.66 \times 10^{-3}$ 。

2.8 相对合成标准不确定度

当测量结果由若干个其他量的值求得时, 按其他各量的方差和协方差算得的标准不确定度, 称为合成标准不确定度。根据上述所得各不确定度分量, 按不确定度传播律, 计算土壤中氯氰菊酯的相对合成标准不确定度 $U_{\text{rel}}(\omega) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(X) + u_{\text{rel}}^2(S) + u_{\text{rel}}^2(C) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(I)}$ $= 9.72 \times 10^{-3}$ 。

在检测过程中, 各不确定度分量对合成不确定度的贡献如图 1 所示, 前 3 个贡献较大的分量为标准溶液配制、标准曲线拟合及回收率, 它们对合成不确定度的贡献超过了 80%, 而其他分量的不确定度贡献较小, 可以忽略不计^[16]。

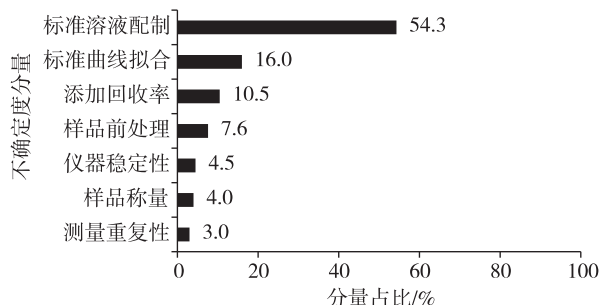


图 1 各分量对合成不确定度的贡献

2.9 扩展不确定度与检测结果表示

扩展不确定度是确定检测结果区间的量, 由合成标准不确定度扩展 k 倍后得到。依据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》, 当置信水

平为 95% 时, 取扩展因子 $k = 2$, 则扩展不确定度

$$U_{\text{rel}}(\omega) = k \times u_{\text{rel}}(\omega) \times \bar{X} = 0.0018 \text{ (mg/kg)}。$$

对 0.10 mg/kg 土壤加标样品进行测定, 当氯氰菊酯残留量为 0.090 mg/kg 时, 其检测结果可表示为 $(0.090 \pm 0.0018) \text{ mg/kg}$, $k = 2$ 。

3 结论

本研究利用分散固相萃取-气相色谱技术测定园林土壤中氯氰菊酯的残留量并进行不确定度评定, 得出检测结果的扩展不确定度为 0.0018 mg/kg ($k = 2$)。通过不确定度评定发现, 标准溶液的配制过程对引入的不确定度贡献最大, 其次是标准曲线的拟合和回收率。依据该研究结果, 建议在采用该方法测定园林土壤中氯氰菊酯残留量时, 可采取使用高精度的量器并定期进行检校、提升人员操作规范和稳定性等措施, 使不确定度值尽可能降低, 从而提高检测结果的准确性和可靠性。

参考文献:

- [1] 赵晓娟, 孙玉红, 高捷, 等. 我国北方主要园林树木上农药的登记现状分析[J]. 现代农药, 2021, 20(6): 16-20.
- [2] 郝雨阳, 宋鹏, 徐彦军, 等. 苏州生态涵养区农业土壤中农药残留的分布特征及风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1974-1982.
- [3] KANYIKA-MBEWE C, THOLE B, MAKWINJA R, et al. Monitoring of carbaryl and cypermethrin concentrations in water and soil in southern Malawi[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2020, 192(9): 595.
- [4] GAROIAZ H, BERRABAHA M, ELIDRISSIA A, et al. Analysis of cypermethrin residues and its main degradation products in soil and formulation samples by gas chromatography-electron impact-mass spectrometry in the selective ion monitoring mode[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2011, 92(12):

- 1378-1388.
- [5] BOROWIK A, WYSZKOWSKA J, ZABOROWSKA M, et al. The impact of permethrin and cypermethrin on plants, soil enzyme activity, and microbial communities[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(3): 2892.
- [6] 熊张平, 周世萍, 解思达, 等. 不同污染方式进入土壤的氯氰菊酯在蚯蚓体内的蓄积特征及其生长毒性[J]. *生态毒理学报*, 2021, 16(1): 188-195.
- [7] TEJADA M, GARCÍA C, HERNÁNDEZ T, et al. Response of soil microbial activity and biodiversity in soils polluted with different concentrations of cypermethrin insecticide[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 69(1): 8-19.
- [8] 翟洪稳, 范素芳, 王 娟, 等. 测量不确定度在食品检验中的应用及进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(5): 314-320.
- [9] 杨 娟, 钟 听, 朱世真, 等. 测量不确定度在微生物检验中的应用及研究进展[J]. *生物化工*, 2021, 7(4): 119-123.
- [10] 吴 昊, 贺小敏, 施敏芳, 等. ASE-GC/MS 法测定水稻田土壤中 8 种酰胺类农药的不确定度评定研究[J]. *环境科学与管理*, 2019, 44(4): 123-129.
- [11] 吴文铸, 石利利, 郭 敏, 等. 气相色谱法测定土壤中乙虫腈的不确定度评定[J]. *化学分析计量*, 2012, 21(2): 10-13.
- [12] 李 婧. 土壤中有机磷农药分析过程中不确定度的来源及评定[J]. *中国环境监测*, 2011, 27(4): 15-18.
- [13] 杨文武, 况利平, 彭玉峰. 气相色谱法测定电子烟烟液中烟碱、丙二醇和丙三醇的不确定度评定[J]. *化学分析计量*, 2023, 32(10): 108-112.
- [14] 汪志威, 周思齐, 李非里, 等. 实验室农药残留检测的测量不确定度评定——以 GB 23200.8—2016 测定草莓中 4 种农药残留为例[J]. *农药学报*, 2020, 22(1): 105-114.
- [15] 占永革, 龚 剑, 黄湘燕. 关于化学分析回收率不确定度评估公式的思考[J]. *广州大学学报(自然科学版)*, 2014, 13(3): 40-46.
- [16] 范文成, 范 洁. 检测结果测量不确定度评定的简化途径和方法[J]. *理化检验: 化学分册*, 2007, 43(11): 974-975.

(上接第 5 页)

- [7] 帅晓彤. 榔榆木材材性和构造变化的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2019.
- [8] 殷亚方, 姜笑梅, 刘晓丽. 毛白杨枝条木质部细胞分化的动态变化及其与形成层活动的相互关系[J]. *林业科学*, 2004, 40(2): 119-125.
- [9] 尹增芳, 樊汝汶. 美洲黑杨次生木质部导管分化进程的超微结构分析[J]. *浙江林学院学报*, 2008, 25(4): 431-436.
- [10] 石江涛, 李 坚. 东北常见树种木材形成早期组织波谱特征差异分析[J]. *林业科学*, 2016, 52(6): 115-121.
- [11] 石江涛, 王 丰, 骆嘉言. 杂交鹅掌楸应力木解剖特征及光谱分析[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2015, 39(3): 125-129.
- [12] 石江涛, 刘海冲, 彭俊懿, 等. 构树次生韧皮部细胞组成与形态的季节性变化[J]. *西北林学院学报*, 2019, 34(5): 202-207.
- [13] 许 凤. 拉曼光谱在木材化学中的应用[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2012.
- [14] 汪佑宏, 崔浩然, 张菲菲, 等. 基于拉曼技术对高地钩叶藤纤维细胞壁成分微区分布的研究[J]. *中南林业科技大学学报*, 2022, 42(9): 1-7.
- [15] SUN N, BU Y, PAN C, et al. Analyses of microstructure and dynamic deposition of cell wall components in xylem provide insights into differences between two black poplar cultivars[J]. *Forests*, 2021, 12: 972-980.
- [16] HIGAKI A, KADOWAKI Y, YOSHINAGA A, et al. Xylem deposition and lignification in differentiating tension wood fibers in *Mallotus japonicus* (Euphorbiaceae) with multi-layered structure[J]. *Holzforchung*, 2021, 75(1): 1-12.