

检测实验室内部人员比对及结果分析

李子晶

(张掖市农畜产品检验检测中心,甘肃 张掖 734000)

摘要:检测人员的能力和 experience 是保证检测工作质量的首要前提,人员比对是检测人员技能水平的最佳方法。本文采用实验室内部人员比对方法,根据 NY/T 761-2008《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》中的方法,检测西葫芦中三唑磷和甲基对硫磷的残留。结果表明,上述两项比对项目,其线性系数大于 0.99,在 0.12 mg/kg 添加水平下,三唑磷回收率在 65.8%~93.3%;甲基对硫磷回收率在 63.3%~90.8%。

关键词:气相色谱法;人员比较;西葫芦;三唑磷;甲基对硫磷

中图分类号:R446

文献标志码:A

Staff Comparison and Result Analysis in Testing Laboratory

LI Zijing

(Zhangye Agricultural and Livestock Products Testing and Inspection Centre, Gansu Zhangye 734000, China)

Abstract: The ability and experience of testing personnel is the first prerequisite to ensure the quality of testing work. In this paper, laboratory internal personnel comparison method was adopted to detect the residues of triazophos and methyl parathion in zucchini according to the method in NY/T 761-2008 "determination of multiple residues of organophosphorus, organochlorine, pyrethroids and carbamate pesticides in vegetables and fruits". The results showed that the linear coefficient of the above two comparison items was greater than 0.99, and the recovery rate of triazophos was between 65.8% and 93.3% at the addition level of 0.12 mg/kg. The recovery of methyl parathion ranged from 63.3% to 90.8%.

Key Words: gas chromatography; personnel comparison; pumpkin; triazophos; methyl parathion;

检测结果的公正、准确、可靠是检测实验室的最终质量目标,也是通过实验室认可体系、计量认证评审的必要条件。检测结果质量控制的方法有很多:重复性和再现性实验、比对实验、测定结果不确定度评定、定期使用标准物质以及对留存样品的再检验等。评价实验室内部人员的检测能力一般采用实验室人员比对实验。人员比对是指在相同的实验环境下,同一实验室中,有多个人员对同一样品先后或者同步处理,操作同一设备进行相同的实验内容的检测。内部人员比对是实验室内部质量控制的一种手段,通过人员比对结果来识别检测人员检测结果的差异,分析其中存在的原因,制定相应的解决措施,以此来提高实验人员的操作技能,提高实验室的检测能力。

1 比对试验项目的确定和依据

1.1 比对试验项目的确定

张掖市是一个以农业为主的城市,在传统农业生产中,使用量最多的农药是有机磷农药,其使用量基本占据了各种农药使用总量的“半壁江山”,在日常工作中,经常性要定量检测农产品中的有机磷农药含量,为提高检测人员的检测水平和检测质量,选择了有机磷农药中的三唑磷农药和甲基对硫磷农药进行检测。

1.2 依据

《NY/T 761-2008 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》。

2 比对试验的实施

2.1 参加人员

参加人员 5 名,均为承担日常检测任务的人员,均为接受过农药残留检测培训且有上岗证,对

收稿日期:2021-10-13

作者简介:李子晶(1988-),女,农艺师,主要从事农产品质量安全监管与检测研究,E-mail:1607533224@qq.com。

参加人员分别按照1-5进行编号。

2.2 比对样品

比对样品是西葫芦,由化验室农药残留检测组人员制备,其中添加三唑磷和甲基对硫磷农药,其单一标准物质均来自农业农村部环境保护科研监测所(天津),检测样品间不存在显著性差异。

2.3 仪器设备、试剂

安捷伦气相7890B(检测器是FPD,双自动进样器,不分流进样口);

全自动均质器(AH-30,Reeko公司);

超纯水系统(WP-UP-YJ-20,沃特浦公司);

分析天平(Quintix 2102-1CN,赛多利斯公司);

旋涡混合器(VORTEX 3,IKA公司);

氮吹仪(天津恒奥水浴氮吹仪HSC-12B);

旋转蒸发仪(RV10,IKA公司);

乙腈(色谱纯,迪马科技);

丙酮(色谱纯,迪马科技);

氯化钠(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司);

实验用水为经沃特浦超纯水系统处理后的超纯水。

2.4 色谱条件

2.4.1 色谱柱

色谱柱前柱为:DB-17(30 m×530 μm×1 μm),
色谱柱后柱为:DB-1(30 m×530 μm×1.5 μm);

2.4.2 进样口

前后进样口的温度为220℃;前后进样口压力为3.312 Psi;前后进样口总流量为66 mL/min;前后隔垫吹扫流量为3 mL/min;前后模式(不分流);进样量为1 μL。

2.4.3 检测器

加热器250℃,燃烧室150℃,空气流量100 mL/min,氢气流量75 mL/min,尾吹气流量60 mL/min,柱流速3 mL/min。

程序升温:150℃(2 min)→15℃/min→210℃(5 min)→10℃/min→260℃(9 min)→5℃/min→280℃(9 min)。

2.5 检测方法

使用《NY/T 761-2008 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》中第一部分的方法一。

3 比对试验过程

3.1 溶液配制

取标准品三唑磷、甲基对硫磷(质量浓度为

100 ug/mL)用丙酮稀释单标至10 ug/mL,然后配成3 ug/mL的混合溶液。

3.2 制备基质

购买市场上销售的西葫芦,经检测不含有三唑磷和甲基对硫磷。根据《NY/T 761-2008 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》中的方法一,对西葫芦进行前处理,提取、净化,制成西葫芦基质,待用。

3.3 基质标准曲线

取前文中配制的混合标准品农药三唑磷、甲基对硫磷(质量浓度为3 ug/mL),用3.2中的西葫芦基质稀释,配成0.06,0.08,0.10,0.12 ug/mL的基质标准溶液,上机器安捷伦气相7890B(检测器为FPD,双自动进样器)进样,利用前柱出峰时间和面积建成一条含有三唑磷、甲基对硫磷农药的混合基质标准曲线。

3.4 制备待测样品

将市场上售卖的不含三唑磷、甲基对硫磷待测物的西葫芦进行缩分打碎,每份称取25.0 g,加入1 mL的混合溶液,混匀,形成待测样品。

3.5 待测样品前处理

上述待测样本分别由5名比对人员各称取3份,并且按照《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》中的第一部分方法一进行待测样品的前处理。

3.5.1 提取

实验人员准确称取25.0 g试样放入称量管中,再加入50 mL的乙腈,放入全自动均质器(AH-30,Reeko公司)进行高速匀浆,在100 mL的具塞量筒中提前放入5~7 g氯化钠,然后放上漏斗,将滤纸折叠放在漏斗上方,可用少量的水将使其浸湿以便与漏斗内壁贴靠。将匀浆后的样品缓缓倒入漏斗,当滤液约40~50 mL时,将具塞量筒盖上,用旋涡混合器(VORTEX 3,IKA公司)剧烈震荡1 min后静置0.5 h,使乙腈和水相分层。

3.5.2 净化

从具塞量筒中吸取10 mL上层清液,放入100 mL的鸡心瓶中,将鸡心瓶放在旋转蒸发仪(RV10,IKA公司)进行加热,蒸发至近干,取下加入2.0 mL丙酮,将此时鸡心瓶的液体完全转移至5 mL的刻度试管中,再用3 mL的丙酮分几次冲洗鸡心瓶后,转移到刻度试管中,用丙酮定容至5 mL,用旋涡混合器(VORTEX 3,IKA公司)混匀,过0.2 μm

滤膜后分别装入两个 2 mL 安捷伦进样瓶中待上机测定。

4 比对试验结果分析

4.1 农药检测定性

三唑磷、甲基对硫磷单标在西葫芦中的前后柱出峰时间如下,根据西葫芦中三唑磷、甲基对硫磷前后柱出峰时间进行定性,查看参加人员的样品中是否含有待测农药。经查看,5 位参加人员做的样品中三唑磷、甲基对硫磷前后柱都出峰(表 1)。

表 1 三唑磷、甲基对硫磷出峰时间

	前柱出峰时间 RT	后柱出峰时间 RT
三唑磷	25.182	18.297
甲基对硫磷	15.228	13.787

4.2 农药检测定量

用西葫芦基质标准曲线(前柱)定量,计算公式如下:

被测试样本中的被测农药残余留量以质量分数 W ,单位以毫克每千克(mg/kg)表示,并按公式(1)计算(具体见标准 NY/T 761-2008 第 17 页,表 2)。

$$W=(V_1\times V_3\times A\times\rho)/(V_2\times A_s\times m) \cdots\cdots\cdots (1)$$
式中:

- ρ —标准溶液中农药的质量浓度,单位为 mg/L;
- A —样品溶液中被测农药的峰面积;
- A_s —农药标准溶液中被测农药的峰面积;
- V_1 —提取溶剂总体积,单位为 mL;
- V_2 —吸取出用于检测的提取溶剂的体积,单位为 mL;
- V_3 —样品溶液定容体积,单位为 mL;
- m —试样的质量,单位为 g。

表 2 被测农药数据

三唑磷							甲基对硫磷					
	A_s	V_1/mL	V_2/mL	V_3/mL	m/g	A	A_s	V_1/mL	V_2/mL	V_3/mL	m/g	A
人员 1	398.494	50	10	5	25	435.289	484.255	50	10	5	25	446.927
	398.494	50	10	5	25	539.513	484.255	50	10	5	25	549.355
	398.494	50	10	5	25	533.382	484.255	50	10	5	25	542.288
	398.494	50	10	5	25	545.644	484.255	50	10	5	25	601.920
人员 2	398.494	50	10	5	25	282.019	484.255	50	10	5	25	311.105
	398.494	50	10	5	25	815.400	484.255	50	10	5	25	906.262
	398.494	50	10	5	25	435.289	484.255	50	10	5	25	453.276
	398.494	50	10	5	25	521.121	484.255	50	10	5	25	540.125
人员 3	398.494	50	10	5	25	502.728	484.255	50	10	5	25	520.590
	398.494	50	10	5	25	647.931	484.255	50	10	5	25	666.395
	398.494	50	10	5	25	584.401	484.255	50	10	5	25	638.746
	398.494	50	10	5	25	589.152	484.255	50	10	5	25	650.766
人员 4	398.494	50	10	5	25	674.391	484.255	50	10	5	25	749.964
	398.494	50	10	5	25	723.63	484.255	50	10	5	25	749.960
	398.494	50	10	5	25	648.242	484.255	50	10	5	25	701.072
	398.494	50	10	5	25							

4.3 回收率分析

如表3所示,人员1和人员3检测的2种农药回收率都低于70%,经过认真分析,造成原因主要是将鸡心瓶放在旋转蒸发仪进行加热,蒸发干了,

还有一个原因是用丙酮冲洗鸡心瓶时,未将全部液体转移到刻度试管中,从而导致在相同条件下回收率过低。

表3 三唑磷、甲基对硫磷回收率

三唑磷(添加质量浓度 0.12 mg/kg)						甲基对硫磷(添加质量浓度 0.12 mg/kg)						
	检测 质量 浓度	平均 质量 浓度	回收 率/%	平均 回收 率/%	RSD/%	线性 方程	检测 浓度 质量	平均 浓度 质量	回收 率/%	平均 回收 率/%	RSD/ %	线性 方程
人员 1	0.071	0.082	59.2	68.3	11.60	Y=6 014.744 86+ 4.674 11(x=含量 ng/ uL,y=峰面积),相关 性为 0.999 00	0.067	0.077	55.8	64.2	10.90	Y=6 836.463 47- 12.968 37(x=含量 ng/uL,y=峰面积), 相关性为 0.994 72
	0.088		73.3				0.082		68.3			
	0.087		72.5				0.081		67.5			
0.089	0.089	74.2	74.2	48.6	0.089		0.090	74.2	74.8	49.10		
人员 2	0.046		38.3				0.046		38.3			
	0.133		110.8				0.134		111.7			
人员 3	0.071	0.079	59.2	65.8	9.29		0.068	0.076	56.7	63.3	8.99	
	0.085		70.8				0.081		67.5			
	0.082		68.3				0.078		65.0			
人员 4	0.110	0.101	91.2	84.2	7.73		0.099	0.097	82.5	80.8	2.06	
	0.096		80.0				0.095		79.2			
	0.097		80.8				0.097		80.8			
人员 5	0.110	0.112	98.2	93.3	5.58		0.111	0.109	92.5	90.8	3.72	
	0.119		99.2				0.111		92.5			
	0.107		89.2				0.104		86.7			

5 结论

本次人员对比虽然涉及的指标单一,但是从一定程度上反映了此次参加检测人员的水平,人员可根据此次对比进行分析、总结,相互交流经验与心

得体会,探讨检测过程中存在的问题,提升自身检测水平,以提高检测数据的可靠性。

参考文献:

[1] 陈锋华.实验室内部比对试验实例分析[J].建筑监督检测与造价,2016,9(5):37-40,44.