

做检测 20 年遇见过的坑

张艳丽

(鹤壁市产品质量检验检测中心，河南鹤壁 458000)

做检测 20 年了，样品前处理一般都是按照国标或者行标来做，但是很多时候都觉得很疑惑，完全按照标准来做的，为什么会出现空白值高，回收率不合格，精密度差等问题呢？这二十年检测没少做，坑也没少跳，总结了一些避免进坑的经验分享给大家。

1 空白值高

空白值高大多是纯水、试剂或者玻璃器皿带进去的。我遇见过几个很典型的案例，逐一介绍给大家。

1.1 空气中二氧化硫的检测空白值高

问题：HJ482-2009《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》中空白值高，与蒸馏水质量有关。

解决方法：配制试剂溶液的所用的蒸馏水，一定要用新煮沸冷却的蒸馏水，冷却时一定要用纸或塑料纸把烧杯口盖严，这样可赶尽水里的 SO_2 ；冷却后的水不能放置时间过长，否则会使空白值升高。6 组蒸馏水放置时间对试剂空白值的影响见表 1。

表 1 蒸馏水的放置时间与试剂空白值关系表

	新煮沸冷却	1 小时	2 小时	4 小时	1 天
水浴显色温度 $^{\circ}\text{C}$	15 $^{\circ}\text{C}$	15 $^{\circ}\text{C}$	15 $^{\circ}\text{C}$	15 $^{\circ}\text{C}$	15 $^{\circ}\text{C}$
水浴显色时间 min	15	15	15	15	15
空白值范围 A	0.048-0.051	0.048-0.052	0.048-0.052	0.048-0.052	0.060-0.065
空白值均值 A	0.050	0.051	0.051	0.052	0.063

1.2 水质中砷的空白值高

问题：GB7485-87《水质总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银 分光光度法》试剂空白的吸光度高达 0.481，与各试剂质量有关。查找试剂的过程如下表 2、表 3、表 4。

表 2 加入不同厂家的氯化亚锡的零管吸光度值

零管吸光度值

天津××氯化亚锡溶液	0.130
天津科××氯化亚锡溶液	0.120
上海国×氯化亚锡溶液	0.096

表 3 不同厂家的盐酸与硫酸的零管吸光度值

零管吸光度值		
	3.5mL 盐酸	7mL 硫酸 (1+1)
洛阳××优级纯	0.051	0.083
开封××优级纯	0.048	0.074
西陇化工优级纯	0.028	0.061

表 4 加入不同厂家的三乙醇胺零管吸光度值

零管吸光度值		
天津某厂三乙醇胺	0.061	
国药集团三乙醇胺	0.014	

解决方法：根据上述试验，选择吸光度值低、质量好的试剂。

1.3 空气中二氧化氮的空白值高

问题：HJ479-2009《环境空气 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》空白值高的因素主要是以下三种试剂造成的，每样试剂只要有微小的吸光度值就能影响到总吸光度值。

表 5 查找试剂空白值高的过程

名称	查找过程	吸光度值	说明
旧冰乙酸		0.00	
新打开口的冰乙酸	0.4mL 冰乙酸 +9.6mL 纯水	6 0.00	冰乙酸存放时间过长，会吸入空气中二氧化氮，影响吸光度值
天津产 N—（1-萘基）乙二胺盐酸盐	称取 0.05gN—（1-萘基）乙二胺盐酸盐于	1 0.03 0	不同厂家的 N—（1-萘基）乙二胺盐酸盐二氧化氮的含量不同，另外试剂开口后要妥善保存。

胺盐酸盐	100mL 容量瓶		
储备液	中，用水溶解稀		
上海产 N	释至刻度，吸		
一（1-萘	5mL 至 100mL		
基）乙二	容量瓶中，混	0.00	
胺盐酸盐	匀，吸 8mL 该	2	
储备液	溶液 +2mL 纯		
	水。		
上海产对		0.09	
氨基苯磺	称取 0.5g 对氨	0	
酸	基苯磺酸溶于		
天津产的	40mL 热水中，	0.01	
对氨基苯	冷却至室温，定	0	
磺酸	容至 100mL，吸		不同厂家的对氨基苯磺酸的二氧化氮的含量不同，试剂开口后极易吸收空气中二氧化氮，空白吸光度偏高。
天津产的	8 mL 该溶液	0.00	
对氨基苯	+2mL 纯水。		
磺酸 2012		2	
年			

解决方法：更换 3 种试剂，用质量稳定、新打开口的试剂。

1.4 土壤中有效锌的空白值高

问题：《土壤分析技术规范》中土壤有效态锌的测定时，出现空白试验锌吸光度值高达 0.2488，分别从纯水、试剂、滤纸、皮管等查找原因。查找过程见表 5。

表 6 查找空白值高的过程

序号	查找过程	吸光度值	说明
1	三角瓶(用硝酸浸泡过)用大肚管加纯水 20mL, 振荡 2h	0.0050	证明纯水中不含锌
2	三角瓶（用硝酸浸泡过）用大肚管加 DTPA 浸提剂 20mL,振荡 2h	0.0102	证明浸提剂不含锌
3	三角瓶（用硝酸浸泡过），上面放一滤纸，用	0.0106	证明滤纸不含锌

	大肚管加 DTPA 浸提剂 20mL,振荡 2h		
4	塑料瓶内用大肚管加 DTPA 浸提剂 20mL,振荡 2h	0.0162	证明塑料瓶内含锌也 不高
5	塑料瓶内用带有黄色胶皮管的瓶口分液器加 DTPA 浸提剂 20mL,振荡 2h	0.2488	证明带黄色胶皮管的 瓶口分液器含锌高
6	塑料瓶内用带有硅皮管的瓶口分液器加 DTPA 浸提剂 20mL,振荡 2h	0.0203	证明带硅皮管的瓶口 分液器含锌低

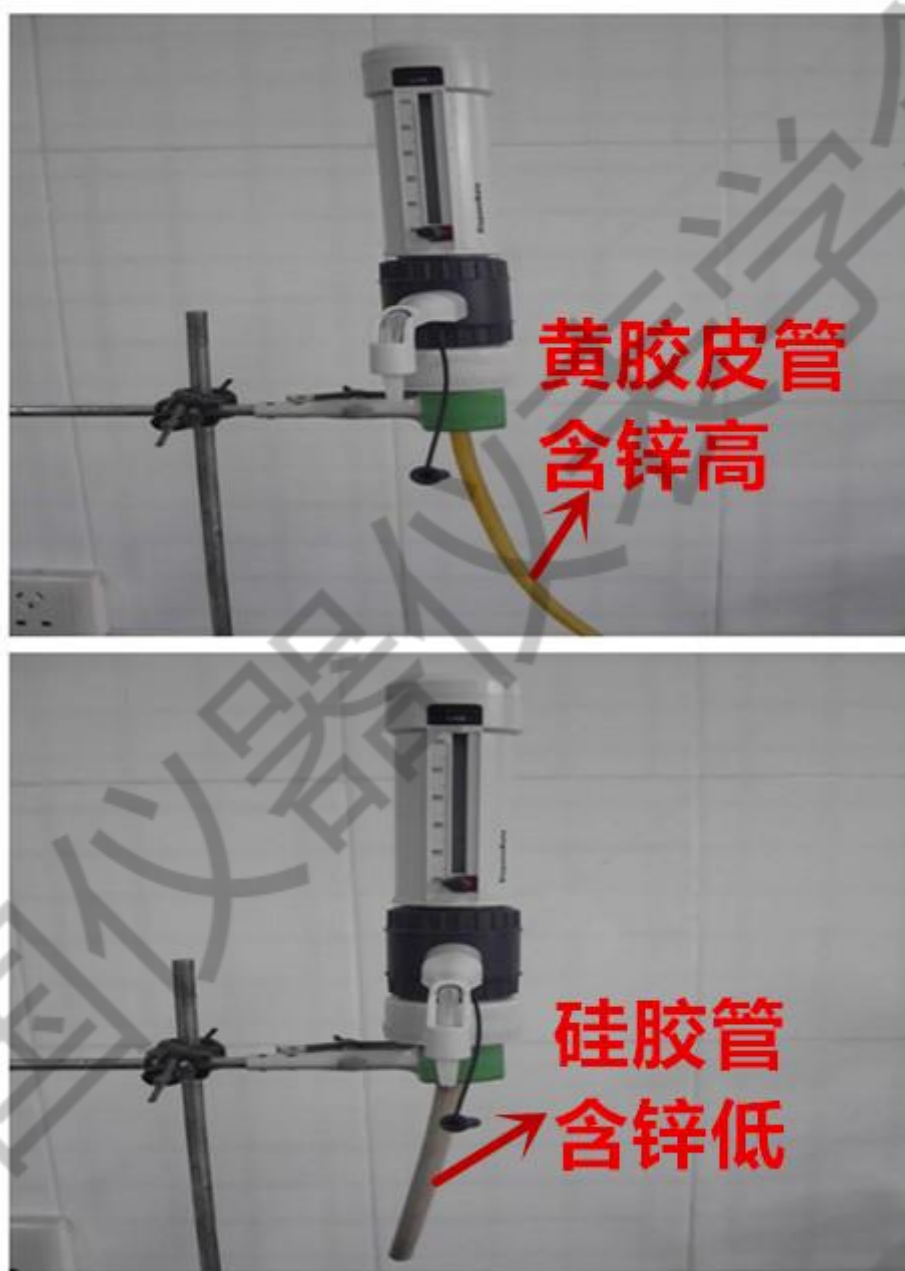


图 1 两种管子比较

解决方法：把胶皮管更换成硅胶管，空白中有效锌含量降低。

2 回收率低

做大批量样品的时候,要做回收率来进行质量控制,这时候可能会出现目标物回收率低。

回收率低与前处理的几个步骤有很大关系,比如说旋蒸、氮吹、过柱子等。

2.1 氮吹或旋蒸

问题：NY/T 761-2008《蔬菜和水果有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定》与 GB/T 20769-2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》要用到氮吹与旋蒸,氮吹近干时要保持留一滴不吹干,完全吹干会影响回收率。

比如敌敌畏与甲基对硫磷的沸点不同,敌敌畏沸点 74℃,甲基对硫磷的沸点 158℃,氮吹时水浴温度 80℃,如果氮吹完全干,甲基对硫磷的回收率有 70%以上,而敌敌畏的回收率只有 50%,其它如异菌脲、氟氯氰菊酯等农残,因为沸点和分子结构不同,损失没有敌敌畏的损失大。

旋转蒸发时,转速要由慢到快,保持转速 200 左右,水滴成滴滴下,不可成线,过快时要关掉真空泵。旋转蒸发近干要严格控制好,蒸发太快、蒸发温度太高都会导致回收率降低。

解决方法：氮吹时要保持留一滴不吹干,旋蒸时注意温度、速度等。

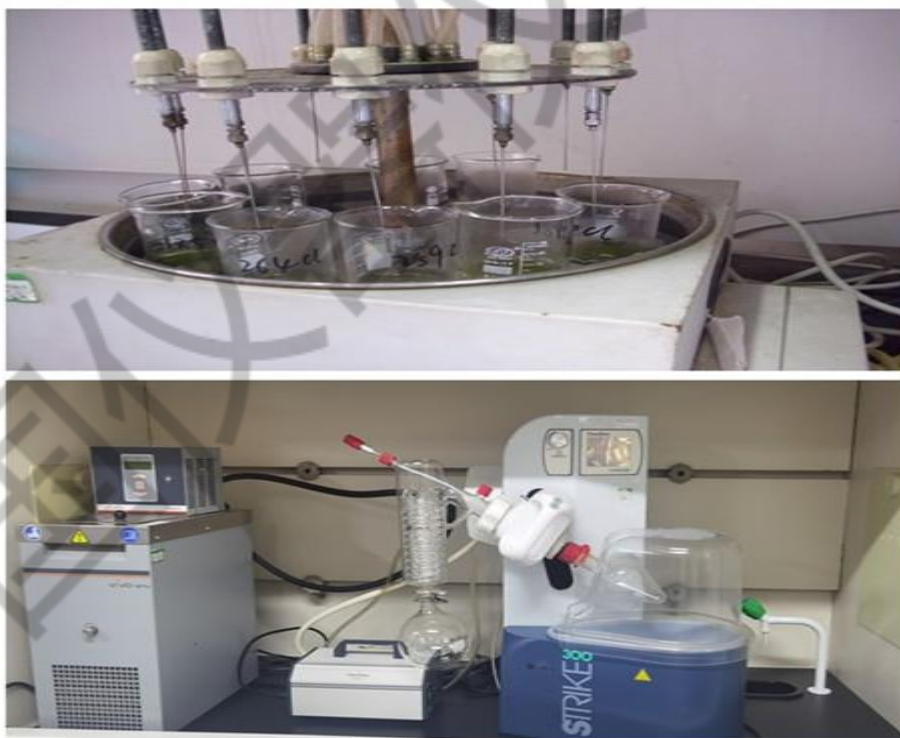


图 2 氮吹与旋蒸

2.2 过柱

问题：《NY/T 761-2008》中净化时，将弗罗里矽柱依次用 5.0mL 丙酮+正己烷(10+90)、5.0mL 正己烷预淋洗，淋洗溶液不可改变顺序，否则回收率会为 0%，目标物没有洗脱下来。

预淋洗弗罗里矽柱时，柱子表面不要干，当溶剂液面到达柱吸附层表面时，立即倒入上述待净化溶液，如果柱子表面干了再倒入溶液，农药会吸附在柱子上，回收率降低。



图3 过弗罗里析柱净化样品

解决方法：淋洗溶剂顺序要正确，弗罗里析柱不要干。

2.3 漏液

问题：GB 23200.121-2021 《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱—质谱联用法》是做农残使用最多的标准，这个标准前处理简单、快速、安全，在做前处理过程中也会出现回收率低的问题，这是因为在使用提取或净化的离心管时，盖子要拧紧，不要有漏液现象。

解决方法：每加一种试剂都要混匀，混匀时离心管要拧紧，不要有漏液现象。

3 回收率高

当回收率高达 120%以上的时候，会有与样品的基质有关系，做农残的时候非常的明显，

气相色谱仪和气质联用仪是基质增强效应，而液质联用仪是基质抑制效应。

3.1 基质增强

问题：如果回收率高达 120%左右，有可能是气相色谱的衬管造成的，农药标液吸附在衬管的石英棉上，虽然样品中的农药也会吸附，但样品中有基质存在，吸附系数不一致。可更换新衬管或高惰性衬管。

表 7 衬管对峰面积的影响

名称	0.2ug/mL 的峰面积		平行样品 1 峰面积		平行样品 2 峰面积		加标量 ug/mL		平均结果		加标回收率%	
	甲氰菊酯	三氟氯氰菊酯	甲氰菊酯	三氟氯氰菊酯	甲氰菊酯	三氟氯氰菊酯	甲氰菊酯	三氟氯氰菊酯	甲氰菊酯	三氟氯氰菊酯	甲氰菊酯	三氟氯氰菊酯
脏衬管	11857.1	16720	7305.2	12287.3	7020.4	11516.7	0.1	0.1	0.12	0.14	120	140
新衬管	16549.4	37579.9	8205.3	16801.1	8156.2	15887.8			0.099	0.087	99	87

如果回收率高达 200%以上，就可以考虑是基质效应了，例如甲胺磷、氧化乐果等农药，可以用基质配标液来消除基质效应。

解决方法：使用高惰性衬管，保持衬管干净，要用基质配标液，来消除基质效应。

表 8 11 种有机氯农药的加标回收率

农药名 样品号	甲氰菊酯 mg/kg	溴氰菊酯 mg/kg	氯氰菊酯 mg/kg	三唑酮 mg/kg	氟氰戊菊酯 mg/kg	氟氯氰菊酯 mg/kg	氟胺氰菊酯 mg/kg	三氟氯氰菊酯 mg/kg	氰戊菊酯 mg/kg	α-666 mg/kg	β-666 mg/kg
1 号样品	0.18	0.16	0.12	0.12	0.12	0.12	0.10	0.12	0.12	0.10	0.10
2 号样品	0.18	0.16	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.12	0.11	0.10	0.10
乙腈加标	0.16	0.15	0.10	0.088	0.10	0.098	/	0.11	0.11	0.08	/
实际添加量 mg/kg	0.16	0.16	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
样品回收率%	113	100	115	115	120	120	105	120	115	100	100
乙腈回收率%	100	94	100	88	100	98	/	110	110	83	/

3.2 基质抑制

问题：基质效应在农残中一直存在，在液质联用仪上表现的是基质抑制效应，各农药的基质效应也不相同。比如甲拌磷 0.05ug/mL 用甲醇配制和用 1：1 甲醇水配制，用笋瓜基质

来配制，响应值比例大概为 1:0.79:0.75。而噻霉胺这三者的比例为 1:0.78:0.66。

解决方法：使用样品基质配标液。

4 精密度差

做平行样品的时候，精密度要求在 15%以内，精密度差与加热温度、氮吹或旋蒸净干的程度、气流大小、玻璃器皿、滤液等有关关系。

4.1 加热温度

问题：HJ 828-2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》方法中六个平行样品、六个校核样测定值相对偏差一直不符合符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范食品理化检测》标准要求。

解决方法：多次实验后，发现加热温度一致与与样品平行有一定的关系，COD 仪器上多孔最好保持一致。防爆小瓷石最好要加一样的质量。

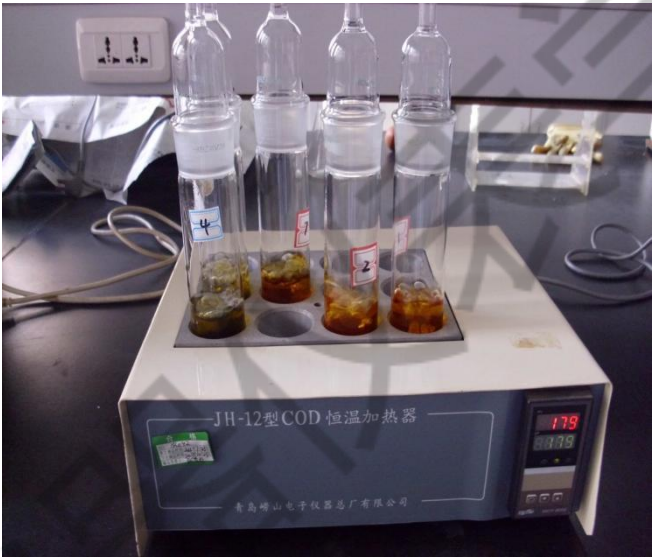


图 4 COD 仪加热样品

4.2 氮吹近干

问题：A1 两个样品，A2 两个样品，按 NY/T761-2008 方法进行前处理，有机磷类分析步骤为提取与净化，净化需要氮吹近干，但在氮吹过程中有氮吹干的情况，平行样品的精密度相差 50%。

表 9 苹果中农残测定结果 (mg/kg)

样品名称	敌敌畏	甲基对硫磷	异菌脲	氟氯氰菊酯
A1-1	0.14	0.086	0.088	0.089
A1-2	0.071 氮吹干了	0.049 氮吹干了	0.084	0.091

A1-2	0.13 重做	0.080 重做		
A2-1	0.14	0.083	0.087	0.093
A2-2	0.14	0.088	0.090	0.096

解决方法：氮吹时保持近干，不可吹干。

4.3 气流大小

问题：氮吹时一定要注意气流大小，气流大了容易把液体吹出造成损失，气流太小吹的时间长，会影响数据结果，A14 样品是氮吹时气流不一样，B28 氮吹时在同一根针上完成，具体数据见表 10。

解决方法：要解决这个问题，氮吹时，气体流速快慢要尽量一致，使两个平行样氮吹浓缩条件一致，或者在同一根针上吹两个平行样品。

表 10 气流大小的影响

名称	敌敌畏	毒死蜱	甲氧菊酯	三氟氯氰菊酯	甲基对硫磷	异菌脲	氟氯氰菊酯
A14	0.10	0.27	0.30	0.20	/	/	/
A14-1	0.14	0.28	0.31	0.21	/	/	/
A14-2	0.12	0.33	0.28	0.16	/	/	/
B28	/	/	/	/	0.23	0.10	0.060
B28-1	/	/	/	/	0.24	0.12	0.063
B28-2	/	/	/	/	0.24	0.13	0.062

4.4 玻璃器皿

问题：GB/T17141-1997《土壤质量铅镉的石墨炉原子吸收分光光度法》的检测，发现土壤中镉的平行样品，精密度大于 50%以上。

表 11 平行样品中土壤中镉含量

名称	含量 (mg/kg)	精密度 %	定值 (mg/kg)
国标土壤 1	0.49	56	0.14±0.01

国标土壤 2	0.31
国标土壤 3	0.14

解决方法：3 个平行样品镉不平行的原因在于，玻璃容量瓶不同厂家质量不同，消解液中有王水，与玻璃反应引起镉高。最后一步定容时，倒入塑料离心管中，放在万分之一天平上定容，离心上机测定，平行样品的精密度在 2%以内。

4.5 滤液干净

问题：HJ889-2017《土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》的检测，离心后，收集上清液于比色管中，上紫外分光光度计测定。发现同一样品 6 次重复测定，精密度在 15%以上。

解决方法：选择了用慢速滤纸与 0.22um 膜滤对滤液进行过滤，发现 0.22um 滤膜效果最好，能完全过滤土壤悬浮液中的杂质，精密度 RSD 小于 1.0%，只是成本要比滤纸略高。试验结果出表 12。

表 12 滤纸与过滤膜的结果

测定次数	1号土壤样品		2号土壤样品	
	过慢速滤纸	过0.22um滤膜	过慢速滤纸	过0.22um滤膜
	CEC值	CEC值	CEC值	CEC值
1	11.3	11.4	10.4	11.3
2	11.1	11.6	11.1	11.1
3	10.8	11.6	11.1	11.2
4	11.1	11.5	9.92	11.1
5	10.8	11.5	11.1	11.1
6	10.9	11.4	10.7	11.1
平均值 (cmol ⁺ /kg)	11.0	11.5	10.7	11.1
标准偏差 (cmol ⁺ /kg)	0.22	0.085	0.50	0.10
相对标准偏差RSD(%)	2.0	0.74	4.7	0.93

4.6 过柱快慢

问题：《NY/T 761-2008》前处理时，佛罗里析柱自然流下的速度慢，用吸耳球将小柱压一下，人为加快小柱的流速，加标试验结果是这样的，从表中可以看出，人的外力是多少

很难计算，也很难保证两个平行样品的一致性。

表 13 快流速的加标样品结果

	β -666 mg/kg	异菌脲 mg/kg	联苯菊酯 mg/kg	甲氰菊酯 mg/kg	氟氰戊菊酯 mg/kg
空白样品	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
1 号样品	0.17	0.17	0.20	0.19	0.17
2 号样品	0.14	0.14	0.26	0.24	0.23
相对偏差%	14	14	18	16	21

表 14 自然流下的加标样品结果

	β -666 mg/kg	异菌脲 mg/kg	联苯菊酯 mg/kg	甲氰菊酯 mg/kg	氟氰戊菊酯 mg/kg
空白样品	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
1 号样品	0.17	0.18	0.20	0.19	0.20
2 号样品	0.18	0.19	0.20	0.20	0.20
相对偏差%	4.0	3.8	0	3.6	0

解决方法：不加外力，让弗罗里析柱里溶液自然流下。

5 总结

从事检测工作近二十年，遇见过很多问题，常遇见的问题大多是空白值高、回收率不合格，精密度差等，要有系统的排查思路，逐一找出，进行解决，拿到检测标准以后，要先研究检测标准，看它的关键步骤是哪些，在关键步骤上多用心，才能少走弯路少跳坑。