

LC-MS/MS测定葡萄中噁唑菌酮残留量的不确定度分析

牛伟平¹,李敏¹,王志军^{2*}

(1.山西省检验检测中心 食品药品安全防控山西省重点实验室,山西 太原 030025;

2.长治学院 化学系,山西 长治 046011)

摘要:为了分析和评估液相色谱-串联质谱法测定葡萄中噁唑菌酮农药残留量时的不确定度,以《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》(GB 23200.121-2021)及《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》(GB/T 20769-2008)标准方法为研究对象,选择农药噁唑菌酮,针对样品称量、前处理溶剂体积、制备标准溶液及工作曲线拟合等六个方面对方法的测量不确定度进行了评估。结果表明,噁唑菌酮农药残留的相对扩展不确定度约为0.22%($k=2$),其中主要的不确定度来源于液质联用仪的使用、标准溶液的配制、标准曲线拟合以及加标回收率等方面。为了降低检测结果的不确定度,在实际工作中,我们需要从提升设备稳定性、优化标准溶液的配制流程以及提高检测人员的操作技能等方面入手进行改进。同时,我们也应将不确定度的结果作为重要参考,用于判断限量临界值数据是否符合限量标准要求。

关键词:葡萄;液相色谱-串联质谱法;农药残留;不确定度;GB 23200.121;GB/T 20769

中图分类号:O436

文献标志码:A

文章编号:0253-2395(2025)03-0607-10

Uncertainty Analysis in the Determination of Famoxadone Residues in Grapes by LC-MS/MS

NIU Weiping¹, LI Min¹, WANG Zhijun^{2*}

(1. Key Laboratory of Food and Drug Safety Prevention and Control in Shanxi Province, Shanxi Provincial Inspection and Testing Centre, Taiyuan 030025, China;

2. Department of Chemistry, Changzhi University, Changzhi 046011, China)

Abstract: In order to analyze and evaluate the uncertainty of determination of famoxadone pesticide residues in grape by UPLC-tandem mass spectrometry, the pesticide famoxadone was selected to evaluate the measurement uncertainty of the methods from six aspects including sample weigh, standard solution preparation and standard curve fitting, etc., with "National food safety standard-Determination of 331 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method" (GB 23200.121-2021) and "Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method" (GB/T 20769-2008) standard methods as the research objects. The results showed that the relative extended uncertainty of famoxadone pesticide residue was about 0.22% ($k=2$), in which the main uncertainties were derived from the use of UPLC-tandem mass spectrometer, standard solution preparation, standard curve fitting and standard recovery rate. In order to reduce the uncertainty of test results, in actual work, we need to improve the stability of equipment, optimize the preparation process of standard solution and improve the operating skills of test personnel. At the same time, we should also take the results of uncertainty as an important reference to judge whether the limit threshold data meets the requirements of the limit standard.

收稿日期:2024-09-27;接受日期:2025-02-18

基金项目:食品药品安全防控山西省重点实验室资金(202204010931006)

作者简介:牛伟平(1978-),男,山西清徐人,硕士,高级工程师,研究方向为检验检测。E-mail:niuwp44512@126.com

* 通信作者:王志军(WANG Zhijun),E-mail:czxywzj@163.com

引文格式:牛伟平,李敏,王志军.LC-MS/MS测定葡萄中噁唑菌酮残留量的不确定度分析[J].山西大学学报(自然科学版),2025,48(3):607-616. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2025009.

Key words: grape; Liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS); pesticide residues; uncertainty; GB 23200.121; GB/T 20769

0 引言

随着全球农业生产的快速发展和食品贸易的增加,农药残留问题已成为全球食品安全领域的主要挑战之一。世界卫生组织(World Health Organization, WHO)和联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)指出,农药残留的管理和控制对于确保食品安全和减少公共健康风险至关重要^[1-2]。在众多农药中,噁唑菌酮由于杀菌效果好,单剂和复配制剂等新品种在我国不断登记上市,使用量逐年增加,广泛应用于葡萄、西红柿、马铃薯等作物上。此外,葡萄作为一种高附加值的经济作物,具有较高的农药使用率和残留风险,因此选择葡萄中噁唑菌酮农药残留作为本文研究对象具有重要的现实意义。

测量不确定度是描述测量值分散性及其与测量结果相关性的参数,该参数反映了测量结果的合理赋值^[3-4]。测量不确定度分析被广泛应用于各类检测中,作为评估测量结果可靠性的核心工具,它能够揭示分析过程中的潜在误差来源,进而为优化检测方法提供理论依据^[5]。近年来,液相色谱-串联质谱法因其灵敏度高、特异性好、抗干扰能力强的特点,已成为农药残留检测的金标准^[6-7]。《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》(GB 23200.121-2021)和《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》(GB/T 20769-2008)已经成为国内目前使用最为广泛的液相色谱-串联质谱法农药残留检测标准。但其制定时并未评定测量不确定度,因此,为确保不同实验环境下的检测结果具有可比性和一致性,如何优化不确定度评估方法,以提升农药残留检测的准确性和精确性,是当前研究的热点之一。综上所述,本文对葡萄中噁唑菌酮的残留量,采用以上两个标准进行定量检测^[8],检测结果按照《化学分析测量不确定度评定》^[9]及《测量不确定度评定与表示》^[10]的通用要求,全面分析比较在不同试验

环境过程中的不确定度分量来源,通过合成扩展不确定度,对运用判定规则,科学判定临界值检测数据合理性、准确性的同时,也为农产品质量安全的监控提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器

AB Sciex Triple Quad 5500+ 液相色谱-串联质谱仪(C18 色谱柱,100 mm×2.1 mm,2.6 μm);Me403e 电子天平;IKA MS3 旋涡混匀器;3-18KS 高速冷冻离心机;3K15 低速台式离心机;Milli-Q Advantage A10 超纯水系统;T 18 digital ULTRA-TURRAX 分散机;RV 10 digital V 旋转蒸发仪。

1.1.2 试剂与耗材

乙腈、甲醇(色谱纯);甲酸、甲酸铵(色谱纯);氯化钠、无水硫酸钠(分析纯);噁唑菌酮标准物质 BW900683-1000-A(坛墨质检科技股份有限公司);NH₂ 固相萃取柱(1 g/6 mL)、0.22 μm 尼龙微孔滤膜(13 mm)、QuEChERS 萃取试剂盒及分散净化试剂盒。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

实验参考方法1:《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》(GB 23200.121-2021),方法2:《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》(GB/T 20769-2008)。

1.2.2 仪器条件

方法1和方法2的色谱条件相同,条件如下:C18 色谱柱 100 mm×2.1 mm,2.6 μm;柱温为30℃;进样体积为5.0 μL;体积分数0.01%甲酸-2 mmol/L 甲酸铵的水溶液作为流动相A相,体积分数0.01%甲酸-2 mmol/L 甲酸铵的甲醇溶液作为B相;梯度洗脱程序:0.0~1.0 min,90% A;1.01~6.0 min,90%~2% A;6.01~8.0 min,2% A;8.01~13.0 min,90% A;流速为0.2 mL/min。

方法1和方法2的质谱条件相同,条件如

下:离子源类型:电喷雾离子源(ESI源);离子源温度:550℃;检测方式:多反应离子监测(MRM);扫描方式:正离子扫描;电喷雾电压:5500V;辅助气1:379kPa;辅助气2:379kPa;气帘气:241kPa;碰撞气:55kPa。离子对和碰撞能量参数见表1。

表1 噁唑菌酮的离子对和碰撞能量参数

Table 1 Ion pair and collision energy parameters of famoxadone

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	去簇电压/ V	碰撞能量/ eV
噁唑菌酮	392.20	238.10	79	27
		331.10*	78	18

注:“*”表示定量离子。

1.2.3 标准物质配制

1.2.3.1 标准储备液的配制

准确吸取噁唑菌酮标准物质0.10 mL于100 mL容量瓶中,以乙腈定容,得到1.0 mg/L的标准储备液,于棕色瓶中-18℃冷冻保存。

1.2.3.2 基质匹配标准工作溶液系列配制

按照1.2.1步骤的方法制备噁唑菌酮基质空白溶液,准确吸取适量噁唑菌酮标准储备液,至1 mL容量瓶,用基质空白溶液定容,得到标准工作中间液^[11]。分别用基质空白溶液逐级稀释成0.005、0.010、0.020、0.050、0.100、0.200、0.500 mg/L的系列标准工作液。

1.3 不确定度分析

1.3.1 数学模型的建立

根据GB 23200.121-2021和GB/T 20769-2008方法(表2),葡萄中噁唑菌酮残留含量(*X*)按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times V \times f}{m}, \quad (1)$$

式中:*c*:标准曲线被测组分质量浓度(mg/L);*V*:样品最终定容体积(mL);*f*:样品稀释倍数(GB 23200.121-2021为1、GB/T 20769-2008为2);*m*:样品称样质量(g);*X*:葡萄中噁唑菌酮含量(mg/kg)。

表2 国家标准GB 23200.121-2021与GB/T 20769-2008比较

Table 2 Comparison of national standard GB 23200.121-2021 and GB/T 20769-2008

序号	称样/g	样品提取				净化	稀释因子	定量方法
		提取体积/mL	提取方式	分取体积/mL	定容体积/mL			
GB 23200.121-2021	10	10	振荡提取	不分取	10	分散固相萃取	1	外标法
GB/T 20769-2008	20	40	均质提取	20	1	固相萃取	2	外标法

1.3.2 不确定度来源分析

按照检测流程,样品抽样代表性及制样产生的不确定度我们忽略不计^[12]。由数学模型得出不确定度分量包括:样品称重的不确定度 $u(m)$ 、样品前处理过程溶液体积的不确定度 $u(V)$ 、液质联用仪的不确定度 $u(\text{inst})$ 、标准溶液配制及标准曲线拟合的不确定度 $u(c)$ 、检测方法重复性 $u(\text{rep})$ 和样品加标回收率 $u(R)$ 六个方面^[13]。

1.4 数据分析处理

数据统计处理分析利用软件Excel 2013进行。

2 分析与结果

2.1 不确定度分量来源分析

液质联用法测定噁唑菌酮的测量不确定度分量主要来源于样品称样质量、样品前处理过程溶液体积等6个方面,据此可得合成标准不确定度,如式(2)所示。

$$u_{\text{rel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(c) + u_{\text{rel}}^2(\text{inst}) + u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(\text{rep})}. \quad (2)$$

2.2 不确定度的计算公式

A类标准不确定度及相对标准不确定度计算公式见式(3)一式(6)^[14]。当数据估计接近正态分布,4≤*n*≤9时,使用极差法;当*n*≥10时,使用贝塞尔公式^[15]

$$s(x) = \frac{R(\text{极差})}{c}, \quad (3)$$

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (4)$$

$$u(x) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}, \quad (5)$$

$$u_{\text{rel}}(x) = \frac{u(x)}{x} \times 100\%. \quad (6)$$

B类标准不确定度及相对标准不确定度计算方法见式(7)一式(9),式(7)中*a*表示被测可能值的区间半宽度,*k*表示包含因子^[16]。

$$u(x) = \frac{a}{k}, \quad (7)$$

$$u(x) = \sqrt{u_1^2(x) + u_2^2(x)}, \quad (8)$$

$$u_{\text{rel}}(x) = \frac{u(x)}{x} \times 100\%. \quad (9)$$

扩展不确定度 U 由合成标准不确定度 $u(x)$ 乘包含因子 k 得到^[17], 按公式(10)计算:

$$U = ku(x). \quad (10)$$

2.3 样品质量称重(m)引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

天平的称量重复性、偏载误差及允许误差这三个方面是称量质量的不确定度主要来源^[18], 以方法1为例。

2.3.1 允许误差

样品称量使用分度为 0.001 g 的高准确度级分析天平, 称量样品 10.000 g, 通过其校准证书得到, 在 0~50 g 称量质量的范围内最大允许误差为 ± 0.005 g, 被测量质量落在该质量可能值区间内的任意值处的可能性相同, 假设为均匀分布^[19], 并按照均匀分布处理, 属 B 类不确定度, $k = \sqrt{3}$, 则不确定度 $u_1(m) = 0.005/\sqrt{3} = 0.002\ 886\ 8$ g。

2.3.2 偏载误差^[20]

天平校准证书的偏载误差最小值为 0.000 g, 最大值为 +0.001 g, 校准时将秤盘划分为 5 个区域, 测试 5 个点位, 按照极差法计算, 查得当 $n=5$ 时, 极差系数 C_1 为 2.33^[21], 则不确定度 $u_2(m) = R/C/\sqrt{5} = 0.001/2.33/\sqrt{5} = 0.000\ 191\ 9$ g。

2.3.3 重复性

天平校准证书的重复性误差为 0.002 g, 根据 JJG 1036-2022《电子天平》, 使用中检查的天平测量次数不得少于 6 次, 按照极差法计算, 查得当 $n=6$ 时, 极差系数 C_2 为 2.53, 则不确定度 $u_3(m) = R/C/\sqrt{6} = 0.002/2.53/\sqrt{6} = 0.000\ 322\ 7$ g。

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{\sqrt{u_1^2(m) + u_2^2(m) + u_3^2(m)}}{m} = \frac{0.002\ 911\ 1\ \text{g}/10\ \text{g}}{10\ \text{g}} = 0.000\ 291\ 1。$$

方法 2 中, $u_{\text{rel}}(m) = 0.002\ 911\ 1\ \text{g}/20\ \text{g} = 0.000\ 145\ 5$ 。

2.4 样品提取溶剂体积(V)引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

2.4.1 溶剂加入总体积 V_1 引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$

方法 1 中来源于两个方面: 第一, 单标线吸量管引入的标准不确定度 $u_1(V_1)$, 本实验采用 A 级 10 mL 单标线吸量管, 通过其校准证书, 查得标称容量为 10 mL, 对应的容量允差为 ± 0.020 mL^[22], 单标线吸量管的吸量值落在该分度线区间中心的可能性最大, 假设为三角分布, 并按照三角分布处理, 属 B 类不确定度, $k = \sqrt{6}$, 则 $u_1(V_1) = 0.020/\sqrt{6} = 0.008\ 165$ mL; 第二, 溶液的温度与校准时的温度差异产生的标准不确定度 $u_2(V_1)$, 提取溶剂乙腈的体积膨胀系数 $1.37 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 实验室环境温度变化范围 (20 ± 4) $^\circ\text{C}$, 假设温度在此区间内任意值的可能性相同, 即呈均匀分布, 并按均匀分布处理^[23], 属 B 类不确定度, $k = \sqrt{3}$, $u_2(V_1) = 4 \times 10 \times 1.37 \times 10^{-3}/\sqrt{3} = 0.031\ 64$ mL^[24]。则加入溶剂总体积 V_1 的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{u_1^2(V_1) + u_2^2(V_1)}/V_1 \times 100\% = 0.326\ 8\%$, 同时计算方法 2 结果, 结果见表 3。

2.4.2 分取体积 V_2 引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2)$

方法 1 无分取体积, 仅考虑方法 2, 方法 2 中, 分取样液体积引入的相对标准不确定度来自两个方面: 首先是单标线吸量管吸取体积变动性的不确定度 $u_1(V_2)$, A 级 20 mL 单标线吸量管分取 20.00 mL 提取液, 允差为 ± 0.030 mL, 不确定度引入计算过程参照 $u_1(V_1)$; 其次是实验室温度变化引入的标准不确定度 $u_2(V_2)$, 参照 $u_2(V_1)$; 则分取体积 V 引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2)$ 参照 $u_{\text{rel}}(V_1)$, 结果见表 4。

2.4.3 样品定容体积 V_3 引入的相对标准不确定度

表 3 样品提取体积不确定度评定

Table 3 Evaluation of sample extraction volume uncertainty

农药名称	方法	提取体积 V_1/mL	吸量管允 差/mL	溶剂膨胀系 数/ $^\circ\text{C}$	$u_1(V_1)/\text{mL}$	$u_2(V_1)/\text{mL}$	$u(V_1)/\text{mL}$	$u_{\text{rel}}(V_1)/\%$
噁唑菌酮	GB 23200.121-2021	10	± 0.020	1.37×10^{-3}	0.008 165	0.031 64	0.032 68	0.326 8
	GB/T 20769-2008	40	± 0.10	1.37×10^{-3}	0.040 82	0.126 6	0.133 0	0.332 4

表4 分取样液体积不确定度评定

Table 4 Evaluation of uncertainty of subsampled liquid volume

农药名称	方法	分取体积 V_2/mL	吸量管允差/ mL	溶剂膨胀 系数/ $^{\circ}\text{C}$	$u_1(V_2)/\text{mL}$	$u_2(V_2)/\text{mL}$	$u(V_2)/\text{mL}$	$u_{\text{rel}}(V_2)/\%$
噁唑菌酮	GB/T 20769-2008	20	± 0.030	1.37×10^{-3}	0.012 25	0.063 28	0.064 45	0.322 3

$u_{\text{rel}}(V_3)$

方法1无定容体积,仅考虑方法2,两个方面是定容体积引入的相对标准不确定度:一是用A级1 mL单标线吸量管时,体积吸取变动性产生的标准不确定度 $u_1(V_3)$,用A级1 mL单标线吸量管吸取1.00 mL提取液,允差为 ± 0.007 mL,计算参照 $u_1(V_1)$;第二是实验室温度变化引入的标准不确定度 $u_2(V_3)$,用乙腈:水(3:2)定容,乙腈的体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$,水的体积膨胀系数为 $2.08 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,计算参照 $u_2(V_1)$ 。则定容体积 V_3 引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_3)$ 参照 $u_{\text{rel}}(V_1)$,结果见表5。

将以上的溶液体积相对不确定度分量合成得到 $u_{\text{rel}}(V)$,见式(11)及表6。

$$u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V_3)} \quad (11)$$

2.5 噁唑菌酮标准曲线制备及拟合产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c)$

2.5.1 标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_1)$

噁唑菌酮标准物质质量浓度为1 000.0 mg/L,其相对扩展不确定度查询标准物质证书为2% (包含因子 $k=2$),计算得出其相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_1)$ 为1.00%。

2.5.2 标准工作曲线制备过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_2)$

1 mL噁唑菌酮标准物质通过A级1 mL单标线吸量管吸取,移至A级10 mL容量瓶中,乙腈定容,得到标准储备液(100.0 mg/L),逐级稀释得到标准溶液(1.0 mg/L),用移液枪将1.0 mg/L的标准溶液逐级稀释,得系列标准工作液(0.005、0.010、0.020、0.050、0.100、0.200、0.500 mg/L)。故四个方面是标准工作曲线制备

过程产生的相对标准不确定度主要来源:首先,单标线吸量管引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{2-1-v})$,逐级储备液稀释3次,容量允差为 ± 0.007 mL,计算参照 $u_1(V_3)$;第二,A级10 mL容量瓶定容体积变动性引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{2-2-1-v})$,逐级储备液稀释3次,容量允差为 ± 0.02 mL,A级1 mL容量瓶定容体积变动性引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{2-2-2-v})$,标准工作液共定容7次,容量允差为 ± 0.01 mL,单标线容量瓶的被定容值落在该分度线区间中心的可能性最大,假设为三角分布,并按照三角分布处理,属于B类不确定度, $k=\sqrt{6}$,则 $u_{\text{rel}}(c_{2-2-1-v})=0.020/\sqrt{6}=0.008 165$ mL, $u_{\text{rel}}(c_{2-2-2-v})=0.010/\sqrt{6}=0.004 082$ mL;第三,移液枪体积变动性引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{2-3-v})$ 。移液枪Brand(0.02~0.2 mL)时,移取溶液体积落在该移取溶液体积可能值区间内的任意值处的可能性相同,假设为均匀分布,并按均匀分布处理,属B类不确定度, $k=\sqrt{3}$,其中移取体积为0.02 mL时,引入的相对不确定度为 $u_{\text{rel}}(c_{2-3-1-v})$,容量允差为 $\pm 4.0\%$ ^[25],测量重复性为2%,移取1次^[26];移取体积为0.1 mL时,引入的相对不确定度为 $u_{\text{rel}}(c_{2-3-2-v})$,容量允差为 $\pm 2.0\%$,测量重复性为1%,移取3次;移取体积为0.2 mL时,引入的相对不确定度为 $u_{\text{rel}}(c_{2-3-3-v})$,容量允差为 $\pm 1.5\%$,测量重复性为1%,移取1次。移液枪Brand(0.1 mL~1.0 mL)时,按均匀分布,属B类不确定度评定, $k=\sqrt{3}$,移取体积为0.5 mL时,引入的相对不确定度为 $u_{\text{rel}}(c_{2-3-4-v})$,容量允差为 $\pm 1.0\%$,测量重复性为0.5%,移取2次。第四,实验室的环境温度变化在 $(20 \pm 4)^{\circ}\text{C}$,整个标准工作溶液配制过程体积变化均受到温度

表5 样品定容体积不确定度评定

Table 5 Evaluation of uncertainty of sample constant volume

农药名称	方法	定容体积 V_3/mL	吸量管允差/ mL	溶剂膨胀 系数/ $^{\circ}\text{C}$	$u_1(V_3)/\text{mL}$	$u_2(V_3)/\text{mL}$	$u(V_3)/\text{mL}$	$u_{\text{rel}}(V_3)/\%$
噁唑菌酮	GB/T 20769-2008	1	$\pm 0.007\text{mL}$	1.37×10^{-3} 2.08×10^{-4}	0.002 858	0.002 090	0.003 541	0.354 1

影响, 噁唑菌酮标准用乙腈定容, 计算温度影响的不确定度见 $u_2(V_1)$ 。配置过程及移液枪移取过程引入的不确定度见表 7 及表 8。标准曲线制备过程中引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_2)$ 见式 (12) [27]。

$$u_{rel}(c_2) = \sqrt{\frac{u_{rel}^2(c_{2-1}) \times 3 + u_{rel}^2(c_{2-2-1}) \times 7 + u_{rel}^2(c_{2-2-2}) \times 3 + u_{rel}^2(c_{2-3-1}) + u_{rel}^2(c_{2-3-2}) \times 3 + u_{rel}^2(c_{2-3-3}) + u_{rel}^2(c_{2-3-4}) \times 2}{}} \quad (12)$$

表 6 样品前处理中溶液体积产生的不确定度合成
Table 6 Synthesis of uncertainty resulting from solution volume in sample pretreatment

农药名称	方法	$u_{rel}(V_1)/\%$	$u_{rel}(V_2)/\%$	$u_{rel}(V_3)/\%$	$u_{rel}(V)/\%$
噁唑菌酮	GB 23200.121-2021	0.326 8			0.326 8
	GB/T 20769-2008	0.332 4	0.322 3	0.354 1	0.582 9

2.5.3 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_0)$

按 1.2.3.2 配制的噁唑菌酮系列标准工作溶液, 每个浓度点测量 10 次, 通过液质联用仪检测, 标准溶液浓度与其响应数据采用最小二乘法线性回归处理 [28]。

利用式 (13) 计算出噁唑菌酮标准溶液响应

残差的标准差 S_A , a 为截距; b 为斜率; n 为标准溶液的测定总次数; y_i 为噁唑菌酮第 i 次的响应值; x_i 为噁唑菌酮第 i 次的浓度; 在系列标准曲线溶液中, 各浓度重复测定 10 次 ($n=7 \times 10=70$)。拟合曲线及线性关系的确定系数见表 9。

拟合工作曲线引入的不确定度 $U(c_0)$ 用式 (14) 计算。 x_0 为利用工作曲线得到的样品浓度平均值见表 9; \bar{x} 表示各系列标准溶液浓度平均值为 0.126 4 mg/L; p 为测定次数 ($p=10$) [29]。

标准曲线拟合用 A 类不确定度评定, 待测样品重复测定 10 次, 浓度范围为 0.160 mg/L~0.181 mg/L, 标准曲线拟合引入不确定度结果计算见表 9。当噁唑菌酮的测定浓度为 0.172 0 mg/L, 引入相对标准不确定度为 2.540%。

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{n - 2}} \quad (13)$$

$$U(c_0) = \frac{S_A}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (14)$$

噁唑菌酮标准曲线制备及拟合不确定度主要来源为标准物质、标准工作曲线制备过程、标准曲线拟合这三个方面, 因此产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(c)$ 结果见表 10。

表 7 配制过程引入的不确定度

Table 7 The uncertainty introduced during the preparation process

名称	编号	定容体积/mL	容量允差/mL	容量允差的标准不确定度/mL	温度影响的标准不确定度/mL	相对标准不确定度/%
单标线吸量管	c_{2-1}	1	±0.007	0.002 858	0.003 164	0.426 3
	c_{2-2-1}	10	±0.020	0.008 165	0.031 64	0.326 8
	c_{2-2-2}	1	±0.010	0.004 082	0.003 164	0.516 5

表 8 移液枪移取过程引入的不确定度

Table 8 The uncertainty introduced during pipette removal

名称	编号	量程/mL	移取量/mL	容量允差/%	测量重复性/%	容量允差的标准不确定度/mL	测量重复性的标准不确定度/mL	温度影响的标准不确定度/mL	相对标准不确定度/%
移液枪	c_{2-3-1}		0.02	±4.0	2	0.000 461 9	0.000 230 9	0.000 063 28	2.601
	c_{2-3-2}	0.2	0.1	±2.0	1	0.001 155	0.000 577 4	0.000 316 4	1.329
	c_{2-3-3}		0.2	±1.5	1	0.001 732	0.001 155	0.000 632 8	1.088
	c_{2-3-4}	1	0.5	±1.0	0.5	0.002 887	0.001 443	0.001 582	0.718 9

表 9 工作曲线引入的相对标准不确定度

Table 9 The relative standard uncertainty introduced by the standard curve

化合物	线性关系	确定系数	校正样品平均浓度 x_0 / (mg/L)	标准曲线的标准偏差 (S_A)	$U(c_0)$ 浓度 / (mg/L)	$U_{rel}(c_0)$ / %
噁唑菌酮	$y=7\ 290\ 864x+34\ 728$	0.999 1	0.172 0	93 788	0.004 369	2.540

表 10 标准溶液引入的相对标准不确定度

Table 10 The relative standard uncertainty introduced by the standard solution

农药名称	$u_{rel}(c_1)/\%$	$u_{rel}(c_2)/\%$	$U_{rel}(c_0)/\%$	$u_{rel}(c)/\%$
噁唑菌酮	1.00	4.125	2.540	4.947

2.6 液质联用仪引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(inst)$

液质联用仪产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(inst)$ 。由仪器校准证书可知相对扩展不确定度 $U=6\%$ ($k=2$), 则相对标准不确定度为 $u_{rel}(inst)=3.0\%$ 。

2.7 样品加标回收率 R 引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$

准确称取 10.0 g 基质空白试样 10 份, 分别加入 0.1 mL 的 10 mg/L 噁唑菌酮标准工作溶液, 制备成含量为 0.10 mg/kg 待检测样品, 用方法 1 前处理步骤测定样品加标回收率; 同时准确称取 20.0 g 基质空白试样 10 份, 分别加入 0.2 mL 的 1.0 mg/L 噁唑菌酮标准工作溶液, 制备成含量为 0.01 mg/kg 待检测样品, 用方法 2 前处理步骤测定样品加标回收率, 结果见图 1。样品加标回收率用 R 表示, 用贝塞尔公式, 评定 A 类不确定度。产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$ 见表 11。

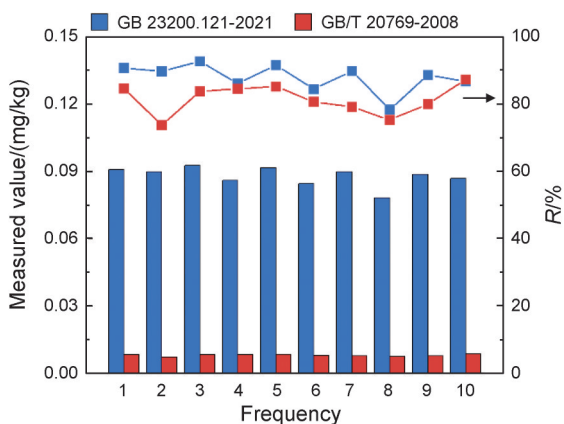


图 1 噁唑菌酮 10 次加标回收率测定数据

Fig. 1 Measured data of recovery rate of 10 times adding standard of famoxadone

2.8 方法重复性引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(rep)$

依照检测标准各自测定平行样品 10 份, 方法标准总重复性产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(rep)$ 见图 2、表 12。

2.9 测量相对标准不确定度合成及相对扩展不确

表 11 10 次加标回收率计算结果

Table 11 Calculation results of recovery rate of 10 times adding standard

方法	平均回收率 $(\bar{R})/\%$	$S(R)/\%$	$u(R)/\%$	$u_{rel}(R)/\%$
GB 23200.121-2021	87.8	4.215	1.333	1.517
GB/T 20769-2008	81.4	4.460	1.410 4	1.733

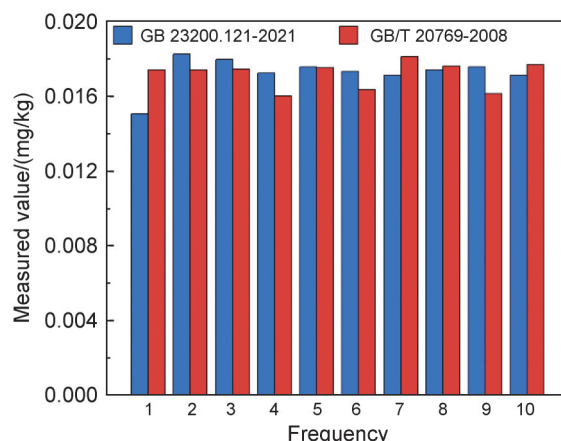


图 2 噁唑菌酮样品重复测定数据

Fig. 2 Repeated determination of famoxadone sample

表 12 噁唑菌酮样品重复测定计算结果

Table 12 Calculation results of repeated determination of famoxadone sample

方法	$\bar{X}/(mg/kg)$	$s(X)/(mg/kg)$	$u(X)/(mg/kg)$	$u_{rel}(rep)/\%$
GB 23200.121-2021	0.017 27	0.000 851 0	0.000 269 1	1.558
GB/T 20769-2008	0.017 18	0.000 727 7	0.000 230 1	1.339

定度评定

将上述各不确定度分量合成后, 得到该方法的相对合成标准不确定度及扩展不确定度, 根据不确定度评估指南, 采用 95% 置信区间, 包含因子 $k=2$ 时, 结果见表 13^[30]。

GB 23200.121-2021 方法测得的噁唑菌酮残留量的扩展不确定度结果见公式 (15), GB/T 20769-2008 方法的结果见公式 (16)。

$$X_1 = [\bar{X} \pm U(X)] = (0.017 27 \pm 0.002 205), k=2, \tag{15}$$

$$X_2 = [\bar{X} \pm U(X)] = (0.017 18 \pm 0.002 184), k=2. \tag{16}$$

表13 各分量相对标准不确定度分量值

Table 13 The values of each component relative to the standard uncertainty component

农药名称	方法	u_{rel} (m)/%	u_{rel} (V)/%	u_{rel} (c)/%	u_{rel} (inst)/%	u_{rel} (R)/%	u_{rel} (rep)/%	u_{rel} (X)/%	测定值 (X)/ (mg/kg)	$u(X)/$ (mg/kg)	$U(X)/$ (mg/kg)
噁唑菌酮	GB 23200.121-2021	0.029 11	0.326 8	4.947	3.0	1.517	1.558	6.383	0.017 27	0.001 102	0.002 205
	GB/T 20769-2008	0.014 55	0.582 9	4.947	3.0	1.733	1.339	6.356	0.017 18	0.001 092	0.002 184

3 分析与讨论

研究表明,两种检测方法不确定度的来源主要包括样品称量、前处理加入及定容溶剂体积、液质联用仪本身及检测方法重复性、标准溶液配制及曲线拟合、样品加标回收率六个方面,分析各分量产生的相对标准不确定度发现:对噁唑菌酮残留量检测的不确定度影响较大的是标准溶液配制及标准曲线拟合和仪器本身,其他因素影响次之,对噁唑菌酮相对标准不确定度的影响最小的是样品称量,可忽略。在实际检测过程中可考虑从如下几个方面降低测量不确定度^[31]。

3.1 标准溶液配制过程

配制标准溶液时,采用从标准物质到工作液经过3次梯度逐级稀释,且在配制系列标准曲线工作液时减少移液器的使用,因为相较于分度吸量管或单标线吸量管,移液器的扩展不确定度较大。在标准溶液配制过程中应尽量避免步骤过多,要减少并简化配制过程,使用精度较高的移液和定容容器稀释配制标准溶液,从而降低不确定度。

3.2 仪器设备的稳定性

实验测定前应严格按照仪器操作规程,做好液质联用仪、天平等仪器设备调试准备工作,主要仪器设备的开机预热必不可少。仪器设备定期检定校准的同时做好期间核查,同时做好设备及仪器的日常维护,定期清洗液质联用仪的离子源及锥孔,定期对设备管路、色谱柱等进行冲洗。

3.3 前处理过程关键环节的控制

该研究中农药残留使用 AB Sciex Triple Quad 5500+超高效液相色谱-串联质谱仪检测,该设备具有较高精度和灵敏度,在试验中,应尽量避免交叉污染,特别是在样品处理、标液配制及上机检测过程中。为降低样品中糖类

和色素等基质干扰,前处理净化过程应规范操作,以减少不确定度。

4 结论

本试验参照 GB 23200.121-2021 标准和 GB/T 20769-2008 标准方法检测葡萄中噁唑菌酮的残留量,分别计算两种检测方法测量结果的相对扩展不确定度为 0.2205% 和 0.2184%,今后应严格控制标准溶液配制过程,着重把控样品前处理环节等关键步骤,做好主要仪器设备的维护,确保设备的稳定性,全面降低测量不确定度,提高测量结果的精密度和准确度。

参考文献:

- [1] GERAGE J M, MEIRA A P G, DA SILVA M V. Food and Nutrition Security: Pesticide Residues in Food[J]. *Nutrire*, 2017, 42(3): 3-9. DOI:10.1186/s41110-016-0028-4.
- [2] VAN DEN BERG H, GU B G, GRENIER B, et al. Pesticide Lifecycle Management in Agriculture and Public Health: Where Are the Gaps?[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 742: 140598. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.140598.
- [3] POSSOLO A. Five Examples of Assessment and Expression of Measurement Uncertainty[J]. *Appl Stoch Models Bus Ind*, 2013, 29(1): 1-18. DOI:10.1002/asmb.1947.
- [4] 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. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20200226-287. ZHAI H W, FAN S F, WANG J, et al. Recent Progress in Measurement Uncertainty and Its Application in Food Inspection and Detection[J]. *Food Sci*, 2021, 42(5): 314-320. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20200226-287.
- [5] VON CLARMANN T, COMPERNOLLE S, HASE F. Truth and Uncertainty. A Critical Discussion of the Error Concept Versus the Uncertainty Concept[J]. *Atmos Meas Tech*, 2022, 15(5): 1145-1157. DOI:10.5194/amt-15-1145-2022.
- [6] SUN R, YANG W Q, LI Y X, et al. Multi-residue Analytical Methods for Pesticides in Teas: A Review[J]. *Eur Food Res Technol*, 2021, 247(8): 1839-1858. DOI: 10.1007/s00217-021-03765-3.

- [7] PENG B, XIE Y L, LAI Q F, *et al.* Pesticide Residue Detection Technology for Herbal Medicine: Current Status, Challenges, and Prospects[J]. *Anal Sci*, 2024, **40**(4): 581–597. DOI:10.1007/s44211-024-00515-9.
- [8] 李俊, 蔡滔, 代虹镜, 等. 基于气相色谱质谱法测定茶叶中哒螨灵等9种农药残留量的测量不确定度评定[J]. *食品工业科技*, 2022, **43**(14): 311–322. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090073.
- LI J, CAI T, DAI H J, *et al.* Evaluation of Measurement Uncertainty for the Determination of Pyridaben and Other Nine Pesticide Residues in Tea by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, **43**(14): 311–322. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090073.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局. 化学分析测量不确定度评定: JJF 1135–2005[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis Measurement: JJF 1135–2005[S]. Beijing: Metrology Publishing House, 2005.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1–2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement: JJF 1059.1–2012[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [11] 杨元超, 郑彩玲, 刘鑫, 等. QuEChERS-液相色谱-质谱联用法测定草莓中烯酰吗啉残留量的不确定度评定[J]. *农药*, 2022, **61**(2): 127–131. DOI: 10.16820/j.cnki.1006-0413.2022.02.012.
- YANG Y C, ZHENG C L, LIU X, *et al.* Evaluation of Uncertainty in Determination of Dimethomorph Residue in Strawberry by QuEChERS-liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry Method[J]. *Agrochemicals*, 2022, **61**(2): 127–131. DOI: 10.16820/j.cnki.1006-0413.2022.02.012.
- [12] 李清. 气相色谱仪测定蔬菜中农药残留的测量不确定度评定及质量判定[J]. *榆林学院学报*, 2020, **30**(6): 32–37. DOI: 10.16752/j.cnki.jylu.2020.06.007.
- LI Q. Measurement Uncertainty and Quality Judgement of Determination of Pesticide Residue in Vegetable with Gas Chromatography[J]. *J Yulin Univ*, 2020, **30**(6): 32–37. DOI: 10.16752/j.cnki.jylu.2020.06.007.
- [13] 魏维杰, 王丽芳. 液相色谱法测定辣椒中克百威农药残留量的不确定度评定[J]. *安徽农业科学*, 2015, **43**(8): 89–91. DOI: 10.13989/j.cnki.0517-6611.2015.08.035.
- WEI W J, WANG L F. Evaluation of Measurement Uncertainty in Determination of Carbofuran Residue in Chilli by Liquid Chromatography[J]. *J Anhui Agric Sci*, 2015, **43**(8): 89–91. DOI: 10.13989/j.cnki.0517-6611.2015.08.035.
- [14] 林景星, 林勤, 池辉. 测量不确定度评定中几个问题的探讨[J]. *中国计量*, 2018(11): 81–85. DOI: 10.16569/j.cnki.cn11-3720/t.2018.11.033.
- LIN J X, LIN Q, CHI H. Discussion on Several Problems in Evaluation of Measurement Uncertainty[J]. *China Metrol*, 2018(11): 81–85. DOI: 10.16569/j.cnki.cn11-3720/t.2018.11.033.
- [15] 赵凯, 卓秋霞, 张梦杰, 等. 关于化学分析测量不确定度的几点认识[J]. *中国检验检测*, 2023, **31**(4): 53–56. DOI: 10.16428/j.cnki.cn10-1469/tb.2023.04.014.
- ZHAO K, ZHUO Q X, ZHANG M J, *et al.* Some Ideas of Uncertainty in Chemical Analysis Measurement[J]. *China Insp Body Lab*, 2023, **31**(4): 53–56. DOI: 10.16428/j.cnki.cn10-1469/tb.2023.04.014.
- [16] 王景阳, 张瑞青, 许连秀, 等. 测量不确定度评定中几个容易混淆的问题[J]. *中国卫生统计*, 2010, **27**(5): 552–553. DOI:10.3969/j.issn.1002-3674.2010.05.035.
- WANG J Y, ZHANG R Q, XU L X, *et al.* Several Confusing Problems in the Evaluation of Measurement Uncertainty[J]. *Chin J Health Stat*, 2010, **27**(5): 552–553. DOI:10.3969/j.issn.1002-3674.2010.05.035.
- [17] 刘飞. 测量不确定度评定中几点问题的理解[J]. *中国计量*, 2015(9): 100–101. DOI: 10.16569/j.cnki.cn11-3720/t.2015.09.057.
- LIU F. Understanding of Several Problems in Evaluation of Measurement Uncertainty[J]. *China Metrol*, 2015(9): 100–101. DOI: 10.16569/j.cnki.cn11-3720/t.2015.09.057.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局. 电子天平检定规程: JJG 1036–2008[S]. 北京: 中国质检出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Verification Regulation for Electronic Balance: JJG 1036–2008 [S]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2008.
- [19] 赵春月, 任玲玲, 蒲成, 等. 基于紫外可见分光光度法的富勒烯纯度测量不确定度评定[J]. *计量学报*, 2023, **44**(12): 1904–1911. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1158.2023.12.17.
- ZHAO C Y, REN L L, PU C, *et al.* Measurement and Uncertainty Evaluation of Fullerene Purity Based on Ultraviolet-visible Spectrophotometer[J]. *Acta Metrol Sin*, 2023, **44**(12): 1904–1911. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1158.2023.12.17.
- [20] 梁洁怡, 张志舟, 梁柳泳, 等. 高效液相色谱法测定果皮丹中苯甲酸和山梨酸的不确定度评估[J]. *云南化工*, 2022, **49**(11): 56–61. DOI: 10.3969/j.issn.1004-275X.2022.11.15.
- LIANG J Y, ZHANG Z Z, LIANG L Y, *et al.* Uncertainty Evaluation for Determination of Benzoic Acid and

- Sorbic Acid in Fruit Leather by HPLC[J]. *Yunnan Chem Technol*, 2022, **49**(11): 56-61. DOI: 10.3969/j.issn.1004-275X.2022.11.15.
- [21] 丁少曼, 蔡群娣, 夏冰. UHPLC-MS/MS 皖鱼中氯霉素类药物残留量测定[J]. *山东化工*, 2021, **50**(12): 96-99. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2021.12.031. DING S M, CAI Q D, XIA B. Evaluation of the Uncertainty in Determination of Chloramphenicol in Fish by UPLC-MS/MS[J]. *Shandong Chem Ind*, 2021, **50**(12): 96-99. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2021.12.031.
- [22] 国家市场监督管理总局. 常用玻璃量器检定规程: JJG 196-2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Verification Regulation of Working Glass Container: JJG 196-2006[S]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2007.
- [23] 吴坤, 刘李婷, 魏宁果, 等. 液相色谱-质谱法测定茶叶中氧乐果农药残留量的不确定度评定[J]. *农产品加工*, 2023(13): 64-67. DOI: 10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2023.07.016. WU K, LIU L T, WEI N G, *et al.* Evaluation of Uncertainty in Determination of Omethoate Pesticide Residues in Tea by Liquid Chromatography-mass Spectrometry[J]. *Farm Prod Process*, 2023(13): 64-67. DOI: 10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2023.07.016.
- [24] 于婷婷, 邱鹏程, 陈强, 等. 气相色谱法测定蔬菜和水果中有机磷及拟除虫菊酯类农药残留不确定度分析[J]. *中国农学通报*, 2021, **37**(17): 129-136. YU T T, QIU P C, CHEN Q, *et al.* Evaluation of the Uncertainty in Determining Organophosphorus and Pyrethroid Pesticides Residue in Vegetables and Fruits by Gas Chromatography[J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2021, **37**(17): 129-136.
- [25] 国家市场监督管理总局. 移液器检定规程: JJG 646-2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Verification Regulation of Locomotive Pipette: JJG 646-2006[S]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2007.
- [26] 李静, 张居舟, 余晓娟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中植物生长调节剂残留量的不确定度评定[J]. *食品科学*, 2019, **40**(10): 292-297. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20180323-304. LI J, ZHANG J Z, YU X J, *et al.* Evaluation of Uncertainty in Determination of Plant Growth Regulator Residues in Bean Sprouts by Ultra Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. *Food Sci*, 2019, **40**(10): 292-297. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20180323-304.
- [27] 赵君楠, 赵毅, 王小瑀, 等. LC-MS 测定丙溴磷含量的不确定度评定[J]. *盐科学与化工*, 2022, **51**(10): 38-42. DOI: 10.16570/j.cnki.issn1673-6850.2022.10.007. ZHAO J N, ZHAO Y, WANG X Y, *et al.* Evaluation of Uncertainty in Determination of Profenofos by LC-MS[J]. *J Salt Sci Chem Ind*, 2022, **51**(10): 38-42. DOI: 10.16570/j.cnki.issn1673-6850.2022.10.007.
- [28] 杨嘉丽, 林诗婷. 液相色谱-串联质谱法测定样品中地西洋残留量的不确定度分析[J]. *食品安全导刊*, 2023(1): 114-117. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2023.01.066. YANG J L, LIN S T. Uncertainty Analysis of Diazepam Residues by Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. *China Food Saf Mag*, 2023(1): 114-117. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2023.01.066.
- [29] 高云慨, 陈小妹, 陈春泉, 等. HPLC-MS/MS 法测定罗非鱼中 4 种四环素类抗生素残留量及不确定度评定[J]. *食品安全导刊*, 2022(32): 97-101. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2022.32.041. GAO Y K, CHEN X M, CHEN C Q, *et al.* Uncertainty Evaluation of Determination of 4 Kinds of Tetracyclines Antibiotics in *Tilapia* by HPLC-MS/MS[J]. *China Food Saf Mag*, 2022(32): 97-101. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2022.32.041.
- [30] 周锋杰, 胡仁莉, 黄芳, 等. GC-MS 法测定蔬菜中毒死蜱的不确定度评定及应用[J]. *种子科技*, 2022, **40**(23): 18-21. DOI: 10.19904/j.cnki.cn14-1160/s.2022.23.006. ZHOU F J, HU R L, HUANG F, *et al.* Uncertainty Evaluation and Application of Determination of Chlorpyrifos in Vegetables by GC-MS[J]. *Seed Sci Technol*, 2022, **40**(23): 18-21. DOI: 10.19904/j.cnki.cn14-1160/s.2022.23.006.
- [31] 孙晶玮. GC-MS/MS 法测定芹菜中联苯菊酯残留量的不确定度评定[J]. *食品安全导刊*, 2022(34): 55-57. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2022.34.063. SUN J W. Uncertainty Evaluation for the Determination of Bifenthrin Residues in Celery by GC-MS/MS[J]. *China Food Saf Mag*, 2022(34): 55-57. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2022.34.063.