

气相色谱法测定茶鲜叶中4种有机磷农药残留量的不确定度分析

刘腾飞, 张丽, 杨代凤, 朱松, 周锋杰

Evaluation of Uncertainty in Determination of Four Organophosphorus Pesticide Residues in Fresh Tea Leaves by Gas Chromatography

LIU Tengfei, ZHANG Li, YANG Daifeng, ZHU Song, and ZHOU Fengjie

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022040006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

气相色谱法测定蔬菜中16种有机磷农药残留量的测量不确定度评定

Evaluation of Measurement Uncertainty in the Determination of 16 Kinds of Organophosphorus Pesticide Residues in Vegetables by Gas Chromatography

食品工业科技. 2020, 41(3): 239-245

茶基质对气相色谱法定量分析有机磷农药的影响

Effect of Tea Substrate on Quantitative Analysis of Organophosphorus Pesticides by GC Chromatography

食品工业科技. 2019, 40(13): 211-214,220

气相色谱-质谱法测定黄瓜中毒死蜱残留量的测量不确定度评定

Uncertainty Evaluation of Chlorpyrifos Residues in Cucumber Determination by Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2021, 42(15): 204-210

气相色谱法测定黄瓜中丙溴磷农药残留量的测量不确定度评定

Measurement Uncertainty of Determination of Profenofos (PFF) Residues in Cucumber Evaluated by Gas Chromatography (GC)

食品工业科技. 2020, 41(12): 238-244

气相色谱检测啤酒中十六种有机磷农药残留方法的建立

Establishment of Gas Chromatographic (GC) Method for the Detection of 16 Kinds of Organophosphorus (OPs) Pesticide Residues in Beer

食品工业科技. 2020, 41(14): 204-209

浊点萃取-气相色谱-质谱法测定苹果汁中的有机磷农药残留

Determination of organophosphorous pesticides in cider by GC-MS coupled with cloud point extraction

食品工业科技. 2017(23): 225-231



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘腾飞, 张丽, 杨代凤, 等. 气相色谱法测定茶鲜叶中 4 种有机磷农药残留量的不确定度分析 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(1): 323–331. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040006

LIU Tengfei, ZHANG Li, YANG Daifeng, et al. Evaluation of Uncertainty in Determination of Four Organophosphorus Pesticide Residues in Fresh Tea Leaves by Gas Chromatography[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(1): 323–331. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040006

· 分析检测 ·

气相色谱法测定茶鲜叶中 4 种有机磷农药残留量的不确定度分析

刘腾飞¹, 张 丽², 杨代凤^{1,*}, 朱 松³, 周锋杰⁴

(1. 江苏太湖地区农业科学研究所, 江苏苏州 215105;

2. 苏州市职业大学食品安全与营养研究中心, 江苏苏州 215104;

3. 江南大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214122;

4. 苏州市农产品质量安全监测中心, 江苏苏州 215128)

摘 要: 采用气相色谱外标法对茶鲜叶中敌敌畏、乐果、马拉硫磷和杀螟硫磷 4 种农药残留量进行测定, 依据不确定度评定的相关标准及规范, 建立不确定度评定的数学模型, 对整个检测过程中不确定度进行系统性评价, 包括样品测定重复性、标准曲线拟合、添加回收率 3 个 A 类评定分量, 以及标准溶液配制、样品称量和前处理、仪器测定 4 个 B 类评定分量。结果显示: 当茶鲜叶中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、杀螟硫磷的残留量分别为 0.096、0.39、0.19、0.19 mg/kg 时, 其扩展不确定度分别为 0.021、0.073、0.036、0.023 mg/kg ($k=2$, 置信概率 $P=95\%$)。标准溶液配制及标准曲线拟合是引入不确定度的主要因素, 在今后的检测过程中应加以重点关注。该评定结果为客观评价茶鲜叶中 4 种有机磷农药残留检测结果的准确性提供了参考。

关键词: 气相色谱法, 茶鲜叶, 有机磷农药, 不确定度

中图分类号: S481.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)01-0323-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040006

本文网刊:



Evaluation of Uncertainty in Determination of Four Organophosphorus Pesticide Residues in Fresh Tea Leaves by Gas Chromatography

LIU Tengfei¹, ZHANG Li², YANG Daifeng^{1,*}, ZHU Song³, ZHOU Fengjie⁴

(1. Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou 215105, China;

2. Center for Food Safety and Nutrition, Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, China;

3. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

4. Suzhou Agricultural Products Safety and Quality Inspection Center, Suzhou 215128, China)

Abstract: Aim to evaluate the uncertain factors which may influence the accuracy of detection of pesticide residues in fresh tea leaves, a case study of dichlorvos, dimethoate, malathion and fenitrothion residues in fresh tea leaves was carried out using gas chromatography with external standard method. According to the relevant standard and protocol, a mathematical model has been studied. The uncertainties created by the entire experimental process were evaluated systematically. Three A-type evaluation components, including reproducibility of determination, fitness of standard curve and recovery rate, and four B-type evaluation components, including preparation of standard solution, sample weighing and pretreatment, and the measurement of instrument were investigated. The results revealed that the expanded uncertainty of measured values of

收稿日期: 2022-04-02

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金项目 [CX(21)3055]; 浙江省农药残留检测与控制研究重点实验室开放课题 (2021PRG007)。

作者简介: 刘腾飞 (1985-), 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: liutengfei@jaas.ac.cn。

* 通信作者: 杨代凤 (1968-), 女, 硕士, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: saasydf@163.com。

dichlorvos, dimethoate, malathion and fenitrothion in the spiked tea leaves were 0.021, 0.073, 0.036 and 0.023 mg/kg ($k=2$, confidence interval $P=95\%$), while the theoretical content were 0.096, 0.39, 0.19 and 0.19 mg/kg, respectively. Preparation of standard solution and fitness of standard curve contributed to the major effect on uncertainty, which should be paid more attention for future determination. Our study provides a reference for the accuracy assessment of method in detection of four organophosphorus pesticide residues in fresh tea leaves.

Key words: gas chromatography; fresh tea leaves; organophosphorus pesticides; uncertainty

茶叶是我国重要的经济作物之一,也是我国传统的特色农产品,具有悠久的历史和文化底蕴^[1-2]。茶叶质量是保障茶产业高质量发展的重要基础,而茶鲜叶作为茶叶加工的原材料,其安全性决定了茶叶的质量安全。在茶叶生产中,病虫害的发生严重影响茶叶的产量和品质^[3-4]。为保障茶叶优质高产,农药的使用不可避免。其中,有机磷农药具有价廉、高效、残留期短等优点,是我国茶叶种植过程中使用的主要农药种类之一^[5],但由于长期使用或使用不当,造成其在茶叶及茶鲜叶中的残留问题时有发生^[6-11],由于此类农药高毒,可引起神经系统中毒^[12],从而给消费者健康带来安全隐患,因此采取灵敏、可靠的检测技术对有机磷农药残留进行分析十分重要。

目前,在检测茶叶中有机磷农药残留时,国家已制定了相应的检验标准,例如 GB/T 23204-2008^[13]、GB 23200.13-2016^[14] 和 GB 23200.121-2021^[15] 等,但针对茶鲜叶中有机磷残留检测的标准却仍为空白,但相关的非标准方法报道较多^[11, 16-19]。在使用标准方法或某些非标准方法检测有机磷残留时,样品的称量和前处理、溶液的配制等过程,都会对检测结果产生一定的影响。由于检测结果直接反映了茶产品质量的好坏,当使用这些结果作为决策依据时,科学评价结果的准确性尤为重要。测量不确定度是用于表征测量值分散性的参数,它定量地描述了测量值的可信区间,是评价检测数据质量高低的一项重要指标,检测结果的可靠性极大程度上取决于其不确定度的大小^[20-21]。通过对分析方法中不确定度的评定,可以量化影响检测结果的主要因素,便于改进实验方案,使检测结果更加准确可信^[22-24]。近年来,很多分析工作者对茶叶中有机磷农药检测的不确定度开展了研究。例如,罗发美^[25]、李建珍^[26]、李志^[27] 等分别对茶叶中草甘膦、乙酰甲胺磷、敌敌畏残留量检测的不确定度进行了评定,得出了影响不确定度的主要因素,为实验室改进和提高检测质量提供了依据。但是,对于茶鲜叶中有机磷残留检测的不确定度分析,目前国内尚未见研究报道。

本研究在实验室前期建立的气相色谱-火焰光度检测器测定茶鲜叶中有机磷农药残留方法^[16]的基础上,选择在我国茶树上登记使用及在茶叶中具有最大残留限量的有机磷农药^[5, 28] 敌敌畏、乐果、马拉硫磷和杀螟硫磷为研究对象,依据《化学分析中测量不确定度评估指南》^[29] 和《测量不确定度评定与表示》^[30], 对该方法测定茶鲜叶中 4 种有机磷农药残留量的不

确定度进行评定,分析测定过程中不确定的来源,找出影响不确定度的主要因素,并提出针对性的控制方法,为正确评价和使用检测结果提供依据,同时也为茶鲜叶中其他农药残留检测的不确定度评定提供参考范例。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

茶鲜叶 按一芽二、三叶标准取自苏州东洞庭山碧螺春茶园,取样时间为 2022 年 4 月份,将样品充分粉碎、混匀,装入聚乙烯塑料袋, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 贮存,备用;有机磷农药标准品包括:敌敌畏、乐果、马拉硫磷和杀螟硫磷 质量浓度均为 $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$,农业部环境保护科研监测所(天津);PSA 吸附剂、GCB 吸附剂 天津博纳艾杰尔公司; C_{18} 吸附剂 美国赛分公司;乙腈、丙酮、乙酸、无水乙酸钠、无水 MgSO_4 分析纯,上海国药集团。

7890A 气相色谱仪(配火焰光度检测器) 美国 Agilent 公司;JY20002 电子天平 上海舜宇恒平科学仪器;KQ-500DE 超声波清洗器 昆山超声仪器有限公司;CenLee16R 高速离心机 湖南湘立公司;HSC-24 B 氮吹仪 天津恒奥公司。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器检测条件 色谱柱:DB-1701 毛细管柱($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);载气为高纯氮气,流速 3.0 mL/min ;氢气流速 75 mL/min ;空气流速 100 mL/min ;升温程序: $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min ,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 9 min ,再以 $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 8 min ;进样口温度 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$;检测器温度 $245\text{ }^{\circ}\text{C}$;进样量 $1.0\text{ }\mu\text{L}$,不分流进样。

1.2.2 标准溶液配制 准确吸取 4 种有机磷农药标准品各 1.0 mL 于 25 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,配成浓度为 $40\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的单标溶液。根据各农药在检测器上的响应,取单标溶液敌敌畏 0.5 mL 、乐果 2.0 mL 、马拉硫磷和杀螟硫磷各 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,得混合标准中间液。然后用空白茶鲜叶基质溶液将该中间液逐级稀释成标准系列工作溶液,其中敌敌畏浓度为 0.01 、 0.025 、 0.05 、 0.25 、 0.5 、 $1.0\text{ }\mu\text{g/mL}$,乐果浓度为 0.04 、 0.1 、 0.2 、 1.0 、 2.0 、 $4.0\text{ }\mu\text{g/mL}$,马拉硫磷和杀螟硫磷浓度为 0.02 、 0.05 、 0.1 、 0.5 、 1.0 、 $2.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

1.2.3 样品处理 称取 5.0 g 茶鲜叶试样于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 1% 乙酸的乙腈溶液和 2 g 无

水乙酸钠,混匀,超声提取 15 min,然后加入 1 g 无水 MgSO_4 ,涡旋 2 min,9000 r/min 离心 4 min。移取 4.0 mL 提取液至装有 0.15 g C_{18} 、0.15 g PSA、0.12 g GCB 和 0.3 g 无水 MgSO_4 的离心管中,涡旋 2 min,9000 r/min 离心 5 min。移取 2.0 mL 净化液,在 50 ℃ 水浴下氮吹近干,准确加入 1.0 mL 丙酮溶解残渣,经 0.22 μm 滤膜过滤后,滤液作为待测溶液,备用。

1.2.4 样品检测 用气相色谱-火焰光度检测器分析基质标准溶液,以农药的峰面积对其相应的质量浓度做标准曲线。采用同样的方法分析待测溶液,将测得的峰面积代入标准曲线,计算得到待测溶液的浓度,最后计算得到样品中农药的含量。

1.3 数据处理

采用 Agilent Chemstation B.04.03[54] 进行数据采集与处理,Microsoft Excel 2016 和 Origin 2019b 进行数据统计、绘制图表。

2 结果与分析

2.1 不确定度测定数学模型

根据方法测定原理和过程,茶鲜叶中 4 种被测农药残留含量按公式(1)计算^[18]:

$$X = \frac{\rho \times V}{m} \times f$$
式 (1)

式中: X 为茶鲜叶中农药的含量,mg/kg; ρ 为由标准曲线计算得到的样品溶液中农药的浓度,mg/L; V 为试样溶液的定容体积,mL; m 为称取试样的质量,g; f 为样品溶液的稀释因子, $f=1$ 。

2.2 不确定度来源分析

测量结果的不确定度由若干个分量组成,按其数值评定方法,分为 A 类和 B 类。A 类评定是指采用统计方法对在规定测量条件下测得的量值进行的不确定度分量的评定,由重复性检测引入的不确定度属于 A 类不确定度。B 类评定是指采用不同于 A 类评定方法进行的不确定度分量的评定,其信息来源一般包括生产厂的说明书、检定规程、校准规范、检定或校准证书提供的数据等^[29-30]。

根据数学模型,茶鲜叶中 4 种有机磷农药残留量测定的不确定度来源包括:样品测定重复性引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(X)$;标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$;标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{Cur})$;样品称量引入的相对标准不确定

度 $u_{\text{rel}}(m)$;样品提取、净化和定容等前处理过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$;样品中农药添加回收率引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(R)$;仪器测定引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{GC})$ 。

2.3 不确定度分量的评定

2.3.1 样品测定重复性引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(X)$ 在重复性条件下,对已添加 4 种有机磷农药标准品的阳性茶鲜叶样品(敌敌畏、乐果的理论浓度分别为 0.1 mg/kg 和 0.4 mg/kg,马拉硫磷和杀螟硫磷的理论浓度为 0.2 mg/kg)进行前处理,平行测定 6 次。根据测得数据,采用 A 类评定,计算样品测定重复性引入的标准不确定度 $u(X)$ 和相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(X)$,计算式分别为公式(2)和公式(3),结果见表 1。由结果可知,茶鲜叶中 4 种被测农药由测定重复性引入的相对标准不确定度较小,其值在 $1.20 \times 10^{-3} \sim 9.90 \times 10^{-3}$ 之间,表明方法测定得到的数据具有良好的重复性,而在 4 种被测农药中,乐果测定重复性引入的不确定度最大,这主要是由于乐果在气相色谱检测过程中,在仪器进样口较容易发生吸附降解,从而增加了不确定的引入。

$$u(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$
式 (2)

$$u_{\text{rel}}(X) = \frac{u(X)}{\bar{X}}$$
式 (3)

式中: X_i 为第 i 次测定获得的样品溶液中农药的浓度; \bar{X} 为 n 次测定获得的样品溶液中农药浓度的平均值; n 为测定次数。

2.3.2 标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$

通过逐级稀释的方法将 4 种有机磷农药标准品稀释至工作浓度,该过程引入的不确定度主要来源于标准品质量浓度、标准中间液及标准工作溶液的稀释定容 3 个方面。

2.3.2.1 标准品质量浓度引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_c)$ 根据标准物质证书,敌敌畏、乐果、马拉硫磷和杀螟硫磷标准品的质量浓度(C)均为 1000 $\mu\text{g/mL}$,扩展不确定度(U_{rel})分别为 0.6、1.0、1.3 和 1.0 $\mu\text{g/mL}$,包含因子 $k=2$,根据公式(4)计算 4 种农药标准品质量浓度引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_c)$ 依次为:敌敌畏 $u_{\text{rel}}(S_{c,1})=3.00 \times 10^{-4}$,乐果 $u_{\text{rel}}(S_{c,2})=5.00 \times 10^{-4}$,马拉硫

表 1 茶鲜叶中 4 种有机磷农药重复测定结果和不确定度
Table 1 Repeatability test result and uncertainty of 4 organophosphorus pesticides in fresh tea leaves

农药	农药含量 $X(\text{mg/kg})$						平均值 \bar{X} (mg/kg)	标准不确定度 $u(X)$ (mg/kg)	相对标准 不确定度 $u_{\text{rel}}(X)$
	1	2	3	4	5	6			
敌敌畏	0.0988	0.0955	0.0979	0.0930	0.0969	0.0948	0.096	8.72×10^{-4}	9.07×10^{-3}
乐果	0.404	0.384	0.392	0.403	0.385	0.383	0.39	3.88×10^{-3}	9.90×10^{-3}
马拉硫磷	0.193	0.196	0.188	0.197	0.187	0.189	0.19	1.77×10^{-3}	9.26×10^{-3}
杀螟硫磷	0.185	0.200	0.195	0.197	0.198	0.191	0.19	2.33×10^{-3}	1.20×10^{-3}

磷 $u_{\text{rel}}(S_{c,3})=6.50\times 10^{-4}$, 杀螟硫磷 $u_{\text{rel}}(S_{c,4})=5.00\times 10^{-4}$ 。

$$u_{\text{rel}}(S_c) = \frac{U_{\text{rel}}}{k \times C} \quad \text{式(4)}$$

2.3.2.2 标准中间液稀释定容引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_s)$ 根据 1.2.2 节标准中间液的配制方法, 该部分使用的量器为 1 mL 可调移液器及 10 mL 和 25 mL A 级容量瓶, 产生的不确定度主要由移液器、容量瓶及温度变化对丙酮体积的影响共同引入。1 mL 移液器移取 0.5 mL 和 1 mL 的容量允差分别为 ± 0.005 mL 和 ± 0.01 mL^[31], 按矩形分布($k=\sqrt{3}$); 10 mL 和 25 mL A 级容量瓶的容量允差分别为 ± 0.02 mL 和 ± 0.03 mL^[32], 按三角形分布($k=\sqrt{6}$); 实验室环境温度为 $(20\pm 5)^\circ\text{C}$, 丙酮的膨胀系数为 $1.49\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 按矩形分布($k=\sqrt{3}$), 计算各分量的相对标准不确定度, 结果见表 2。

敌敌畏标准中间液稀释定容过程中, 使用 1 mL 移液器移取 0.5 mL 和 1 mL 各 1 次, 10 mL 和 25 mL A 级容量瓶各 1 次; 乐果标准中间液稀释定容过程中, 使用 1 mL 移液器移取 1 mL 2 次, 10 mL 和 25 mL A 级容量瓶各 1 次; 马拉硫磷和杀螟硫磷标准中间液稀释定容过程中, 使用 1 mL 移液器移取 1 mL 1 次, 10 mL 和 25 mL A 级容量瓶各 1 次。根据量器的使用次数, 计算 4 种农药标准中间液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_s)$ 依次为: 敌敌畏 $u_{\text{rel}}(S_{s,1})=1.19\times 10^{-2}$, 乐果 $u_{\text{rel}}(S_{s,2})=1.19\times 10^{-2}$, 马拉硫磷 $u_{\text{rel}}(S_{s,3})=9.48\times 10^{-3}$, 杀螟硫磷 $u_{\text{rel}}(S_{s,4})=9.48\times 10^{-3}$ 。

2.3.2.3 标准工作溶液稀释定容引入的相对标准不确定度 $u(S_w)$ 用空白茶鲜叶基质溶液将标准中间液逐级稀释定容至 2 mL, 得 4 种农药的不同浓度的标准工作溶液。此过程产生的不确定度主要由容量

瓶、移液器的体积及温度变化所引入, 均为 B 类评定。实验室环境温度为 $(20\pm 5)^\circ\text{C}$, 20°C 时丙酮的膨胀系数为 $1.49\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 按矩形分布($k=\sqrt{3}$), 容量瓶按三角形分布($k=\sqrt{6}$), 移液器按矩形分布($k=\sqrt{3}$), 依据检定规程^[31-32]规定的容量误差, 计算各分量的相对标准不确定度, 结果见表 3。

在标准工作溶液的稀释定容过程中, 使用 2 mL A 级容量瓶 6 次, 1 mL 移液器移取 1 mL 4 次, 200 μL 移液器移取 0.2 mL 6 次, 则 4 种农药标准工作溶液稀释定容引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_w)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(S_w) = \sqrt{5.28^2 \times 6 + 7.20^2 \times 4 + 9.67^2 \times 6} \times 10^{-3} = 3.06 \times 10^{-2} \quad \text{式(5)}$$

将 $u_{\text{rel}}(S_c)$ 、 $u_{\text{rel}}(S_s)$ 及 $u(S_w)$ 按公式(6)进行合成, 计算 4 种农药标准溶液配制过程中的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$ 依次为: 敌敌畏 $u_{\text{rel}}(S_{,1})=3.28\times 10^{-2}$, 乐果 $u_{\text{rel}}(S_{,2})=3.28\times 10^{-2}$, 马拉硫磷 $u_{\text{rel}}(S_{,3})=3.20\times 10^{-2}$, 杀螟硫磷 $u_{\text{rel}}(S_{,4})=3.20\times 10^{-2}$ 。

$$u_{\text{rel}}(S) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(S_c) + u_{\text{rel}}^2(S_s) + u_{\text{rel}}^2(S_w)} \quad \text{式(6)}$$

2.3.3 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{Cur})$ 取 1.2.2 中配制的 6 个不同浓度水平的标准工作溶液上机测定, 每个浓度测定 2 次, 以标准溶液浓度 X 为横坐标, 以色谱峰面积 Y 为纵坐标, 采用最小二乘法拟合, 得到 4 种有机磷农药的线性回归方程 $Y=AX+B$ (A 为斜率, B 为截距) 和决定系数 (R^2)。根据测得的数据, 按公式(7)和公式(8)计算由标准曲线拟合引入的标准不确定度 $u(\text{Cur})$ 和相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{Cur})$, 结果见表 4。从中可知, 4 种有机磷农药标准曲线拟合引入的相对标准不确定度均较大, 在 $4.67\times 10^{-2}\sim 9.89\times 10^{-2}$ 之间, 对合成不确定度的

表 2 标准中间液配制过程中引入的不确定度

Table 2 Uncertainty introduced by the preparation of standard intermediate solution

量器	使用体积 V/mL	容量允差 a/mL	丙酮膨胀系数 $\beta(^\circ\text{C}^{-1})$	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	1.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	4.30×10^{-2}	4.38×10^{-3}
25 mL 容量瓶	25	± 0.03	1.49×10^{-3}	1.22×10^{-2}	1.08×10^{-1}	4.35×10^{-3}
1 mL 移液器	0.5	± 0.005	1.49×10^{-3}	2.89×10^{-3}	2.15×10^{-3}	7.20×10^{-3}
1 mL 移液器	1	± 0.01	1.49×10^{-3}	5.77×10^{-3}	4.30×10^{-3}	7.20×10^{-3}

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

表 3 标准工作溶液配制过程中引入的不确定度

Table 3 Uncertainty introduced by the preparation of standard working solution

量器	使用体积 V/mL	容量允差 a/mL	丙酮膨胀系数 $\beta(^\circ\text{C}^{-1})$	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	1.49×10^{-3}	6.12×10^{-3}	8.60×10^{-3}	5.28×10^{-3}
1 mL 移液器	1	± 0.01	1.49×10^{-3}	5.77×10^{-3}	4.30×10^{-3}	7.20×10^{-3}
200 μL 移液器	0.2	± 0.003	1.49×10^{-3}	1.73×10^{-3}	8.60×10^{-4}	9.67×10^{-3}

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

表 4 标准曲线拟合引入的不确定度
Table 4 Uncertainties resulting from standard curve fitting

项目	敌敌畏	乐果	马拉硫磷	杀螟硫磷
标准溶液浓度级别	色谱峰面积			
1	84.6	243.9	111.6	77.2
2	233.9	573.2	296.9	182.2
3	406.2	1069.6	641.8	374.4
4	1992.4	4836.3	3243.4	1837.4
5	3622.8	8215.3	5632.9	3339.8
6	6567.5	15631.7	10713.5	6531.6
$Y=AX+B$	$Y=6569.0X+142.2$	$Y=3866.5X+365.0$	$Y=5347.1X+169.4$	$Y=3253.8X+66.8$
R^2	0.9961	0.9971	0.9991	0.9971
S_R	112.7	230.6	157.2	53.3
\bar{X} (mg/kg)	0.096	0.39	0.19	0.19
$(\bar{X}-\bar{X}_{Std})^2$ ($\mu\text{g/mL}$)	0.0439	0.691	0.176	0.174
$\sum_{i=1}^n (X_{i,Std}-\bar{X}_{Std})^2$ ($\mu\text{g/mL}$)	0.755	12.072	3.018	3.018
$u(\text{Cur})$ ($\mu\text{g/mL}$)	9.52×10^{-3}	3.31×10^{-3}	1.63×10^{-2}	9.08×10^{-3}
$u_{\text{rel}}(\text{Cur})$	9.89×10^{-2}	8.43×10^{-2}	8.50×10^{-2}	4.67×10^{-2}

贡献率达到 62.0%~86.7%(图 1), 是引起本方法测定时不确定度的主要因素, 在实际测定工作中应进行重点控制。

$$u(\text{Cur}) = \frac{S_R}{A} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{X} - \bar{X}_{Std})^2}{\sum_{i=1}^n (X_{i,Std} - \bar{X}_{Std})^2}} \quad \text{式 (7)}$$

$$u_{\text{rel}}(\text{Cur}) = \frac{u(\text{Cur})}{\bar{X}} \quad \text{式 (8)}$$

式中: S_R 为标准溶液中农药峰面积残差的标准差, 按公式(9)计算; A 为拟合曲线的斜率; p 为样品平行测定次数, $p=6$; n 为标准溶液测定总次数, 本实验中 6 个质量浓度重复测定 2 次, $n=12$; \bar{X} 为样品溶液中农药的平均浓度, $\mu\text{g/mL}$; \bar{X}_{Std} 为标准溶液浓度的平均值; $X_{i,Std}$ 为标准溶液中农药浓度的测定值, $\mu\text{g/mL}$ 。

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_{i,Std} - (B + A \times X_{i,Std})]^2}{n - 2}} \quad \text{式 (9)}$$

式中: B 为拟合曲线的截距; A 为拟合曲线的斜率; $Y_{i,Std}$ 为标准溶液各浓度点对应农药的峰面积。

2.3.4 样品称量引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{m})$ 称取茶鲜叶样品 5.0 g, 所用电子天平检定证书上标明其称量 50 g 以下质量范围的最大允差 a 为 ± 0.05 g, 天平去皮归零后再称量, 操作两次得到样品的质量, 采用 B 类评定, 按矩形分布, 取包含因子(k)为 $\sqrt{3}$, 则由样品称量引入的标准不确定 $u(\text{m})$ 和相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{m})$ 为:

$$u(\text{m}) = \sqrt{2 \times \left(\frac{a}{k}\right)^2} = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.05}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.0408 \text{ g} \quad \text{式 (10)}$$

$$u_{\text{rel}}(\text{m}) = \frac{u(\text{m})}{m} = \frac{0.0408 \text{ g}}{5.0 \text{ g}} = 8.17 \times 10^{-3} \quad \text{式 (11)}$$

2.3.5 样品前处理引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{V})$ 茶鲜叶在提取、净化及浓缩定容过程中, 影响定量的步骤有提取液的量取和分取, 净化液的移取及试样溶液的定容, 期间使用了 10 mL A 级单标线吸量管 1 次, 用于吸取 10 mL 1% 乙酸乙腈溶液; 2 mL A 级单标线吸量管 3 次, 用于移取 4 mL 提取液和 2 mL 净化液; 1 mL 可调移液器 1 次, 用于吸取 1 mL 丙酮定容液。上述步骤产生的不确定度主要由吸量管、移液器的体积及温度变化所引入, 均为 B 类评定。

依据检定规程^[31-32]对容量允差的规定, 吸量管按三角形分布($k=\sqrt{6}$), 移液器按矩形分布($k=\sqrt{3}$)。实验室的温度为 20 $^{\circ}\text{C}$, 乙腈和丙酮的膨胀系数分别为 $1.37\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 和 $1.49\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$, 室温在 ± 5 $^{\circ}\text{C}$ 范围内波动, 按矩形分布($k=\sqrt{3}$)。计算各分量的相对标准不确定度, 结果见表 5。

根据吸量管和移液器的使用次数, 样品前处理引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{V})$ 为:

$$u_{\text{rel}}(\text{V}) = \sqrt{4.04^2 + 4.45^2 \times 3 + 7.20^2} \times 10^{-3} = 1.12 \times 10^{-2} \quad \text{式 (12)}$$

2.3.6 回收率引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{R})$ 回收率作为衡量分析方法准确度的重要指标, 无论检测结果是否折算回收率, 其对检测结果的不确定度均存在显著影响^[33]。在茶鲜叶阴性样品中加入 4 种有机磷农药混合标准溶液, 进行 6 次添加回收试验。采用 A 类评定, 分别按公式(13)和公式(14)计算回收率引入的标准不确定度 $u(\text{R})$ 和相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{R})$, 结果见表 6。从表中可知: 本文所用方法对茶鲜叶中 4 种有机磷农药测定的回收率在 95.8%~100.5% 之间, 具有较好的准确度。由 4 种农药回收率引入的相对标准不确定度在 7.31×10^{-3} ~ 9.90×10^{-3} 之间, 其

表5 前处理过程引入的不确定度

Table 5 Uncertainty caused in sample pretreatment

量器	使用体积 V/mL	容量允差 a/mL	膨胀系数 β (°C ⁻¹)	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 $u_{\text{rel}}(V_{\text{vt}})$
10 mL吸量管	10	±0.02	1.37×10^{-3}	8.17×10^{-3}	3.96×10^{-2}	4.04×10^{-3}
2 mL吸量管	2	±0.01	1.37×10^{-3}	4.08×10^{-3}	7.91×10^{-3}	4.45×10^{-3}
1 mL移液器	1	±0.01	1.49×10^{-3}	5.77×10^{-3}	4.30×10^{-3}	7.20×10^{-3}

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

表6 茶鲜叶中4种有机磷农药的添加回收率和不确定度

Table 6 Recovery and uncertainty of 4 organophosphorus pesticides spiked fresh tea leaves

农药	加标浓度 (mg/kg)	回收率(%)						平均值 \bar{R} (%)	标准不确定度 $u(R)$ (mg/kg)	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(R)$
		1	2	3	4	5	6			
敌敌畏	0.1	98.8	95.5	97.9	93.0	96.9	94.8	96.2	8.72×10^{-3}	9.07×10^{-3}
乐果	0.4	101.1	96.1	98.0	100.7	96.3	95.8	98.0	9.70×10^{-3}	9.90×10^{-3}
马拉硫磷	0.2	96.5	97.8	93.8	98.6	93.5	94.4	95.8	8.87×10^{-3}	9.26×10^{-3}
杀螟硫磷	0.2	102.4	100.2	103.1	98.7	99.2	99.6	100.5	7.35×10^{-3}	7.31×10^{-3}

中乐果回收率引入的不确定度最大,不同农药回收率引入的不确定存在差异,这与测定方法中农药的提取净化效率、样品基质及仪器测量状态等影响因素有关。

$$u(R) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n(n-1)}} \quad \text{式 (13)}$$

$$u_{\text{rel}}(R) = \frac{u(R)}{\bar{R}} \quad \text{式 (14)}$$

式中: R_i 为第 i 次测得农药的回收率; \bar{R} 为 n 次测得农药回收率的平均值; n 为平行测定次数。

2.3.7 仪器测定引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{GC})$

利用气相色谱仪测定茶鲜叶中4种有机磷农药的含量,根据仪器检定证书,其定量重复性的相对标准偏差(RSD)为1.4%,采用B类评定,按矩形分布($k=\sqrt{3}$),则气相色谱仪测定引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{GC})$ 为:

$$u_{\text{rel}}(\text{GC}) = \frac{\text{RSD}}{k} = \frac{1.4\%}{\sqrt{3}} = 8.08 \times 10^{-3} \quad \text{式 (15)}$$

2.4 相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\omega)$

对上述各个相对标准不确定度分量进行汇总,结果见表7。由表7结果可见:A类评定时4种有机磷农药的不确定度分量存在差异,而B类评定时不确定度分量对所评定的4种农药基本一致,这是由于A类不确定度来自于系列测量结果的统计评定,而B类不确定度由仪器和设备的水平决定,与分析人员和测量次数无关。

将各分量的相对标准不确定度代入公式(16)计算,则茶鲜叶中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、杀螟硫磷的相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\omega)$ 分别为0.106、0.0929、0.0932、0.0593。

表7 各分量的相对标准不确定度

Table 7 The relative standard uncertainty of each component

分量类型	来源	评定类别	相对标准不确定度($\times 10^{-3}$)			
			敌敌畏	乐果	马拉硫磷	杀螟硫磷
$u_{\text{rel}}(X)$	测定重复性	A	9.07	9.90	9.26	1.20
$u_{\text{rel}}(S)$	标准液配制	B	32.8	32.8	32.0	32.0
$u_{\text{rel}}(\text{Cur})$	标准曲线拟合	A	98.9	84.3	85.0	46.7
$u_{\text{rel}}(m)$	样品称量	B	8.17	8.17	8.17	8.17
$u_{\text{rel}}(V)$	样品前处理	B	11.2	11.2	11.2	11.2
$u_{\text{rel}}(R)$	添加回收率	A	9.07	9.90	9.26	7.31
$u_{\text{rel}}(\text{GC})$	仪器测定	B	8.08	8.08	8.08	8.08

$$u_{\text{rel}}(\omega) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(X) + u_{\text{rel}}^2(S) + u_{\text{rel}}^2(\text{Cur}) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(\text{GC})} \quad \text{式 (16)}$$

图1为4种有机磷农药的不确定度分量在合成不确定度中的占比情况。从图中可以看出,7种不确定分量对合成不确定度的贡献存在较大差异,其中标准溶液配制、标准曲线拟合的不确定度占比总计达

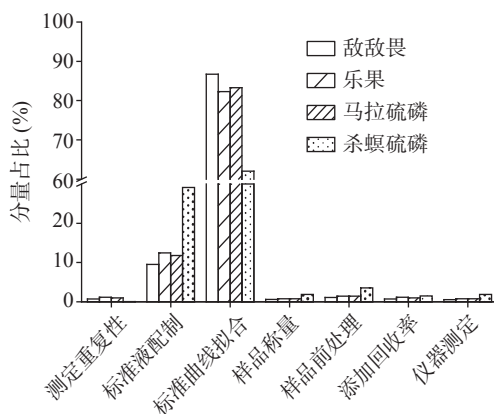


图1 4种有机磷农药不确定度分量在合成不确定度中的占比

Fig.1 The proportion of uncertainties of 4 organophosphorus pesticides in combined uncertainties

到 90% 以上, 是合成不确定度的主要贡献因子, 而其它分量的不确定度贡献较小可以忽略不计^[34]。可见采用本方法测定茶鲜中 4 种有机磷农药时, 标准溶液配制及标准曲线拟合是测定结果准确与否的关键。在实际检测分析中, 可采取使用精度更高的量器、简化标准溶液的配制步骤、增加标准溶液的测定次数、选择合适的标准曲线浓度范围等措施, 规避或减少由此引入的不确定度, 从而提高结果的准确性。

2.5 扩展不确定度与检测结果表示

依据 JJF 1059.1-2012^[30], 在置信概率 $P=95\%$ 时, 取包含因子 $k=2$, 根据表 1 中 4 种有机磷农药含量测定的平均值 \bar{x} , 按公式 (17) 计算扩展不确定度 U , 4 种有机磷农药在茶鲜叶中的扩展不确定度见表 8。

$$U = k \times u_{\text{rel}}(\omega) \times \bar{x} \quad \text{式 (17)}$$

从表中可知, 4 种有机磷农药的扩展不确定度在 0.021~0.073 mg/kg 之间, 从高到低依次为乐果>马拉硫磷>杀螟硫磷>敌敌畏, 其中乐果的扩展不确定度最大, 这与其残留含量最高有关。茶鲜叶中 4 种有机磷农药残留量的检测结果可表示为: 敌敌畏: 0.096 ± 0.021 mg/kg, $k=2$; 乐果: 0.39 ± 0.073 mg/kg, $k=2$; 马拉硫磷: 0.19 ± 0.036 mg/kg, $k=2$; 杀螟硫磷: 0.19 ± 0.023 mg/kg, $k=2$ 。

表 8 茶鲜叶中 4 种有机磷农药的扩展不确定度
Table 8 The expanded uncertainties of four organophosphorus pesticides in fresh tea leaves

项目	农药			
	敌敌畏	乐果	马拉硫磷	杀螟硫磷
平均含量 \bar{x} (mg/kg)	0.096	0.39	0.19	0.19
相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\omega)$	0.106	0.0929	0.0932	0.0593
扩展不确定度 U (mg/kg)	0.021	0.073	0.036	0.023

3 结论

本文采用气相色谱外标法测定茶鲜叶中 4 种有机磷农药残留的含量, 分析了该方法不确定度各个分量, 对不确定度评定中的数学建模、分量计算及其合成与扩展等进行了研究。通过测定模拟阳性茶鲜叶样品, 当置信概率为 95% ($k=2$) 时, 检测结果可表示为: 敌敌畏, 0.096 ± 0.021 mg/kg; 乐果: 0.39 ± 0.073 mg/kg; 马拉硫磷: 0.19 ± 0.036 mg/kg; 杀螟硫磷: 0.19 ± 0.023 mg/kg。

从评估结果可以看出, 标准溶液的配制及标准曲线的拟合是该方法不确定度的主要影响因素, 其他因素的影响较小, 可以不予考虑。依据本研究结果, 建议在采用该方法检测茶鲜叶中有机磷农药时, 应重点关注标准溶液的相关操作过程, 通过使用精度更高的量器、简化标准溶液的配制步骤、增加标准溶液的测定次数、选择合适的标准曲线浓度范围等措施降低检测结果的不确定度。该评定结果为客观评价检测方法和结果的可靠性与准确性提供了参考。

参考文献

- [1] DREW L. The growth of tea[J]. *Nature*, 2019, 566: S2-S4.
- [2] 孔雪劲. 历史背景下的茶叶中国[J]. *中国茶叶*, 2017, 39(9): 42-43, 46. [KONG X J. Tea in China under historical background[J]. *China Tea*, 2017, 39(9): 42-43, 46.]
- [3] 马林龙, 卢素芳, 金孝芳, 等. 4 种植物生长调节剂对茶叶芽生长及茶叶品质的影响[J]. *茶叶通讯*, 2019, 46(1): 43-47. [M A L L, LU S F, JIN X F, et al. Effects of four kinds of plant growth regulators on the shoot growth and quality of *Camellia sinensis*[J]. *Tea Communication*, 2019, 46(1): 43-47.]
- [4] 林馥茗, 孙威江, 陈志丹. 敌敌畏和天王星对茶叶生化品质的影响[J]. *福建农林大学学报 (自然科学版)*, 2011, 40(5): 467-473. [LIN F M, SUN W J, CHEN Z D. The effect of bifenthrin and dichlorvos on tea biochemical composition and quality[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2011, 40(5): 467-473.]
- [5] 中国农药信息网. 农药登记数据 [DB/OL]. [2022-05-18]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>. [China Pesticide Information Network. Pesticide registration data[DB/OL]. [2022-05-18]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.]
- [6] 王微, 郝人雨, 兰吉玉, 等. 黔东南州茶叶农药残留膳食摄入风险评估[J]. *茶叶科学*, 2019, 39(5): 567-575. [WANG W, YAN R Y, LAN J Y, et al. Dietary intake risk assessment of pesticide residues in tea in Qiandongnan Prefecture[J]. *Journal of Tea Science*, 2019, 39(5): 567-575.]
- [7] 伊黎, 杨明, 聂懿, 等. 市售茶叶中 30 种农药残留与风险评估[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(4): 250-257. [YI J, YANG M, NIE Y, et al. Monitoring and risk assessment of 30 kinds of pesticide residues in tea samples[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2019, 35(4): 250-257.]
- [8] 王艳丽, 李洁, 李海霞, 等. 固相萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定茶叶中 45 种有机磷农药残留[J]. *农药学报*, 2020, 22(4): 675-684. [WANG Y L, LI J, LI H X, et al. Determination of 45 organophosphorus pesticide residues in tea by solid-phase extraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2020, 22(4): 675-684.]
- [9] 刘华文, 苏海雁, 陆小康, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 28 种农药残留[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(2): 223-229, 236. [LIU H W, SU H Y, LU X K, et al. Determination of 28 kinds of pesticide residues in tea by QuEChERS/ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(2): 223-229, 236.]
- [10] 武源, 覃慧丽, 黄焯焱, 等. PRiME HLB 固相萃取柱结合气相色谱-串联质谱法快速测定茶叶中 200 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(2): 650-656. [WU Y, QIN H L, HUANG X Y, et al. Rapid determination of 200 kinds of pesticide residues in tea by PRiME HLB solid phase extraction column combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2022, 13(2): 650-656.]
- [11] 李俊, 蔡滔, 杜楠, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定茶青中 28 种农药残留[J]. *农药学报*, 2017, 19(3): 366-373.

- [LI J, CAO T, DU N, et al. Determination of 28 pesticide residues in fresh tea leaves using QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2017, 19(3): 366–373.]
- [12] JOKANOVIĆ M. Neurotoxic effects of organophosphorus pesticides and possible association with neurodegenerative diseases in man: A review[J]. *Toxicology*, 2018, 410: 125–131.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 23204-2008 茶叶中 519 种农药及相关化学品的残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1–7. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 23204-2008 Determination of 519 kinds of pesticides and related chemicals residues in teas—GC-MS method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008: 1–7.]
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. GB 23200.13-2016 食品安全国家标准 茶叶中 448 种农药及相关化学品的残留量的测定 液相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–4. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. GB 23200.13-2016 National food safety standard—Determination of 448 pesticides residues in tea—Liquid chromatography-mass spectrometry[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1–4.]
- [15] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 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[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021: 1–5. [National Health Commission of the People's Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. GB 23200.121-2021 National food safety standard—Determination of 331 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin—Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2021: 1–5.]
- [16] 刘腾飞, 董明辉, 张丽, 等. 茶鲜叶中有机磷农药残留分析[J]. *食品科学技术学报*, 2016, 34(4): 66–72. [LIU T F, DONG M H, ZHANG L, et al. Determination of organophosphorus pesticide residues in fresh tea leaves[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2016, 34(4): 66–72.]
- [17] 黄敏. 茶叶或茶青中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留快速检测方法[J]. *福建分析测试*, 2018, 27(3): 1–5. [HUANG M. Method for rapid determination of organophosphorus and carbamate pesticide residues in fresh and processed tea leaves[J]. *Fujian Analysis & Testing*, 2018, 27(3): 1–5.]
- [18] 祝愿, 李俊, 蔡滔, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测茶青中 124 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(8): 2317–2329. [ZHU Y, LI J, CAO T, et al. Determination of 124 pesticide residues in tea green by high performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2019, 10(8): 2317–2329.]
- [19] 肖文敏, 唐小燕, 任志红, 等. 基于电子鼻技术的茶鲜叶农残快速诊断[J]. *茶叶通讯*, 2021, 48(3): 484–493. [XIAO W M, TANG X Y, REN Z H, et al. Rapid diagnosis of pesticide residues in fresh tea leaves based on electronic nose technology[J]. *Journal of Tea Communication*, 2021, 48(3): 484–493.]
- [20] 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. [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 Science*, 2021, 42(5): 314–320.]
- [21] 肖亭, 王晨, 姚尚辰, 等. 测量结果不确定度评定在我国药物分析领域中的应用[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(11): 1851–1859. [XIAO T, WANG C, YAO S C, et al. Application of measurement uncertainty evaluation in the field of pharmaceutical analysis in China[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2021, 41(11): 1851–1859.]
- [22] NAIK R H, PALLAVI M S, KUMAR K P, et al. Determination of 72 chemical pesticides and estimation of measurement of uncertainty in rice using LC-MS/MS and GC-MS/MS[J]. *Food Analytical Methods*, 2021, 14: 1788–1805.
- [23] SCHWANZ T G, CARPILOVSKY C K, WEIS G C C, et al. Validation of a multi-residue method and estimation of measurement uncertainty of pesticides in drinking water using gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1585: 10–18.
- [24] PANO-FARIAS N S, CEBALLOS-MAGAÑA S G, MUÑIZ-VALENCIA R, et al. Validation and assessment of matrix effect and uncertainty of a gas chromatography coupled to mass spectrometry method for pesticides in papaya and avocado samples[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2017, 25(3): 501–509.
- [25] 罗发美, 伍旭东, 刘新月. 高效液相色谱串联质谱法测定普洱茶中草甘膦残留的不确定度评定[J]. *现代食品*, 2019(22): 144–148. [LUO M F, WU X D, LIU X Y, et al. Determination of Pu'er tea by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry uncertainty evaluation of glyphosate residues[J]. *Modern Food*, 2019(22): 144–148.]
- [26] 李建珍. 气相色谱法测定茶叶中乙酰甲胺磷的不确定度分析[J]. *农业技术与装备*, 2021(11): 48–50. [LI J Z. Analysis of uncertainty in the determination of acephate in tea by gas chromatography[J]. *Agricultural Technology & Equipment*, 2021(11): 48–50.]
- [27] 李志. 气相色谱-质谱法测定茶叶中敌敌畏残留量的不确定度评定[J]. *包装与食品机械*, 2018, 36(5): 55–60. [LI Z. Evaluation of uncertainty in determination of dichlorvos residue in tea by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2018, 36(5): 55–60.]
- [28] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021: 193, 289. [National Health Commission of the People's Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. GB

2763-2021 National food safety standard—Maximum residue limits of pesticides in food[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2021: 193, 289.]

[29] 国家认证认可监督管理委员会. RB/T 030-2020 化学分析中测量不确定度评估指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 3-17.

[Certification and Accreditation Administration of the People's Republic of China. RB/T 030-2020 Guidance of quantifying measurement uncertainty chemical analysis[S]. China Standard Press, 2021: 3-17.]

[30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 2012: 9-26. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement[S]. Beijing: China Metrology Press, 2012: 9-26.]

[31] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 646-2006 移液器[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007: 2-3. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Re-

public of China. JJG 646-2006 Locomotive pipette[S]. Beijing: China Metrology Press, 2007: 2-3.]

[32] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196-2006 常用玻璃量器[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007: 7-8. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. JJG 196-2006 Working glass container[S]. Beijing: China Metrology Press, 2007: 7-8.]

[33] 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.

[ZHAN Y G, GONG J, HUANG X Y. Thinking on the formulas for uncertainty evaluation of recovery percentage in chemical analysis[J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition), 2014, 13(3): 40-46.]

[34] 范巧成, 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. [FAN Q C, FAN J. Simplification of the method of evaluation of uncertainty in measurements of testing results[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2007, 43(11): 974-975.]