

QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定结球甘蓝中 甲基毒死蜱农药残留不确定度评估

阳曦¹, 陈慧斐¹, 向世杰^{2*}

(1. 绵阳市食品药品检验所, 绵阳 621000; 2. 四川省农产品质量安全中心, 成都 610000)

摘要: 目的 对 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定结球甘蓝中甲基毒死蜱农药残留进行不确定度评估。

方法 运用气相色谱-串联质谱法对结球甘蓝中甲基毒死蜱残留量进行测定, 通过建立数学模型, 分析测定过程的主要不确定度来源, 对各个分量进行评估。**结果** 不确定性的主要来源是标准溶液的配制、工作曲线的拟合及加标回收率引入。当甲基毒死蜱的残留量为 0.041 mg/kg 时, 扩展不确定度为 0.003 mg/kg ($k=2$)。**结论** 该方法适用于气相色谱-串联质谱法测定甲基毒死蜱残留量的不确定度分析, 可为农药残留测量结果的准确性提供科学可靠的依据。

关键词: QuEChERS-气相色谱-串联质谱法; 不确定度; 甲基毒死蜱; 结球甘蓝

Uncertainty evaluation for determination of chlorpyrifos-methyl residues in cabbage by QuEChERS-gas chromatography- tandem mass spectrometry

YANG Xi¹, CHEN Hui-Fei¹, XIANG Shi-Jie^{2*}

(1. Mianyang Institute for Food and Drug Control, Mianyang 621000, China;
2. Sichuan Agricultural Product Quality and Safety Center, Chengdu 610000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of methyl chlorpyrifos pesticide residue in Cabbage determination by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The residue of chlorpyrifos methyl in cabbage was determined by gas chromatography tandem mass spectrometry. Through the establishment of mathematical model, the main sources of uncertainty in the measurement process were analyzed, and each component was evaluated. **Results** The main sources of uncertainty were the preparation of standard solution, the fitting of working curve and the recoveries of standard addition. When the residue of chlorpyrifos-methyl was 0.041 mg/kg, the expanded uncertainty was 0.003 mg/kg ($k=2$). **Conclusion** This method is suitable for the uncertainty analysis of chlorpyrifos methyl residue by gas chromatography tandem mass spectrometry, and can provide scientific and reliable basis for the accuracy of pesticide residue measurement results.

KEY WORDS: QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry; uncertainty; chlorpyrifos-methyl; cabbage

0 引言

甲基毒死蜱又名 O,O-二甲基-O-3,5,6-三氯-2-吡啶

基硫逐磷酸酯, 是一种广谱有机磷杀虫剂。用于防治叶类作物上的害虫, 通过触杀、胃毒和熏蒸作用。基于现有数据, 无法排除甲基毒死蜱潜在的基因毒性。2019 年,

*通信作者: 向世杰, 硕士, 高级农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。E-mail: 191741623@qq.com

*Corresponding author: XIANG Shi-Jie, Master, Senior Agronomist, Sichuan agricultural product quality and Safety Center, Chengdu 610000, China. E-mail: 191741623@qq.com

欧盟向世界贸易组织通报, 建议不再批准甲基毒死蜱的再评审申请。在 GB 2763—2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[1]中, 要求甲基毒死蜱在结球甘蓝中的最大残留限量为 0.1 mg/kg。近年来, 蔬菜中农药残留超标问题层出不穷, 特别是当检测结果数据在国家规定限量值附近时, 其数据的准确性可信度尤为重要, 检测结果直接影响到样品是否合格的判定。1993 年, 在 ISO 首次提出了化学实验室不确定的概念后^[2-3], 我国的检测机构开始持续关注测量结果的不确定度。在 RB/T 214-2017《检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求》^[4]中规定, 需要报告测量不确定度的情况包括检验检测数据出现临界值、采取内部质量控制措施及客服有要求时。CNAS-CL01:2018《检验和校准实验室能力认可准则》^[5]中规定, 开展检测的实验室应当评定测量不确定度。

常见的农药残留测定方法为气相色谱法^[6-8]、气相色谱-质谱法^[9-11]、液相色谱-质谱法^[12-14]。本研究采用 GB 23200.113-2018《植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法》^[15], 是首次将 QuEChERS 前处理方法及气相色谱-串联质谱测定法纳入农药残留检测的国家标准。该方法优化了前处理步骤, 节省了提取时间^[16]。本研究根据该方法技术要求, 参照 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》^[17]和 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》的要求^[18], 对结球甘蓝中甲基毒死蜱残留的测定进行不确定度评估分析, 确定影响结果的主要因素, 为检验检测数据结果的可信性提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GCMS-TQ8040 气相色谱-质谱/质谱联用仪(日本岛津公司); MS603S 电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 乙酸乙酯(色谱纯, 成都市科龙化工试剂厂); 4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠试剂包、900 mg 硫酸镁、150 mg PSA 净化管、甲基毒死蜱标准溶液(10 μg/mL, 99.3%, 溶剂为乙酸乙酯)、环氧七氯 B 标准溶液(100 μg/mL, 溶剂为乙酸乙酯, 99.8%)(日本岛津公司)。

样品均为市售结球甘蓝。

1.2 标准溶液的配制

精密取甲基毒死蜱标准溶液 0.25 mL 置 5 mL 容量瓶中, 加乙酸乙酯稀释至刻度, 即得 0.5 μg/mL 的标准溶液。

分别取上述 0.5 μg/mL 的标准溶液 0.05、0.1、0.5、1.0 mL 置于 5 mL 容量瓶中, 加乙酸乙酯稀释至刻度, 即得 0.005、0.01、0.05、0.1 μg/mL 的标准溶液。

1.3 内标使用溶液

取内标溶液 0.25 mL 置 5 mL 量瓶中, 加乙酸乙酯稀释至刻度, 即得 5 μg/mL。

1.4 基质工作溶液

空白基质溶液氮气吹干, 加入 20 μL 内标使用溶液, 分别加 1 mL 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 μg/mL 的标准溶液对空白基质样品复溶, 过 0.22 μm 滤膜, 即得(现用现配)。

1.5 供试品溶液的制备

精密称取 10.000 g 匀浆试样于 50 mL 离心管中, 精密加入 10 mL 乙腈, 再加入 4 g 硫酸镁、1 g 柠檬酸钠、1 g 氯化钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠及 1 颗陶瓷均质子, 盖上离心管盖, 涡旋 1 min 后于 4200 r/min 离心 5 min。精密取上清液 6 mL 置内含 900 mg 硫酸镁及 150 mg PSA 的离心管中, 涡旋混匀 1 min 后于 4200 r/min 离心 5 min, 精密取 2 mL 上清液于试管中, 于 40 °C 水浴中氮气吹至近干。精密加入 1 mL 乙酸乙酯复溶, 加入 20 μL 内标使用溶液, 混匀, 过 0.22 μm 滤膜, 待测定。同时进行空白实验。

1.6 气相色谱条件

色谱柱: 岛津 SH-Rtx-1701, (0.25 mm×30 m, 0.25 μm); 色谱柱温度: 40 °C 保持 1 min, 后以 40 °C/min 程序升温至 120 °C, 再以 5 °C/min 升温至 240 °C, 再以 12 °C/min 升温至 300 °C, 保持 6 min; 载气: 氦气, 流速 1.0 mL/min; 进样口温度: 280 °C; 进样量: 1 μL; 进样方式: 不分流进样。

1.7 质谱条件

离子源: 电子轰击源(electron impact ion source, EI); 离子源温度: 230 °C; 接口温度: 280 °C; 溶剂延迟时间: 2 min; 扫描方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 定性定量离子对见表 1。

表 1 质谱分析参数
Table 1 Mass spectrometric analysis parameters

目标化合物	定量离子对(<i>m/z</i>)	碰撞电压 1/V	定性离子对(<i>m/z</i>)	碰撞电压 2/V
甲基毒死蜱	285.9>92.9	20	287.9>92.9	20
环氧七氯 B	352.8>262.9	15	354.8>264.9	15

2 结果与分析

2.1 数学模型的建立

依照上述方法进行测定,采用内标法定量,样品中甲基毒死蜱的含量计算公式为:

$$X = \frac{c \times V}{m} \times f$$

式中: X —甲基毒死蜱的含量, mg/kg;

c —试样中甲基毒死蜱的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V —样液最终定容体积, mL;

m —称取试样的质量, g;

f —试样稀释倍数。

2.2 不确定度分量来源分析

根据建立的数学模型及样品的测定过程,分析影响结球甘蓝中甲基毒死蜱的不确定度的分量,其不确定度引入来源主要为:(1)标准溶液的配制过程;(2)工作曲线的拟合;(3)样品的前处理过程;(4)仪器的重复性;(5)样品的加标回收率。

2.3 各不确定度分量评定

2.3.1 甲基毒死蜱标准溶液的配制产生的相对标准不确定度 $u_{\text{cr}}(S)$

2.3.1.1 标准物质本身的相对标准不确定度 $u_{\text{r}}(s_1)$

根据甲基毒死蜱标准物质证书可知,甲基毒死蜱标准物质的纯度为 99.3%,扩展不确定度为 5%,按照均匀分布,其相对标准不确定度为:

$$u_{\text{r}}(S_1) = \frac{5\%}{\sqrt{3} \times 99.3\%} = 0.0291。$$

2.3.1.2 配制过程带来的相对标准不确定度 $u_{\text{cr}}(s_2)$

配制标准溶液过程中用到 5 mL 容量瓶 5 次, 200 μL 移液器 2 次, 1000 μL 移液器 3 次。

(1)配制标准溶液所用玻璃量具经检定均为 A 级,根据 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[19]中的规定:容量为 5 mL 的单标线容量瓶的容量允差为 ± 0.020 mL。按照均匀分布,包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。则:

$$u_{\text{r}}(V_1) = \frac{0.020 \text{ mL}}{\sqrt{3} \times 5 \text{ mL}} = 2.31 \times 10^{-3}。$$

实验室的温度为 (20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$,乙酸乙酯的体积膨胀系

数为 0.00138/ $^{\circ}\text{C}$,按照均匀分布,则配制标准溶液过程中温度系数引起的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{r}}(V_2) = \frac{5 \text{ mL} \times 5 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 0.00138 / ^{\circ}\text{C}}{\sqrt{3} \times 5 \text{ mL}} = 3.98 \times 10^{-3}。$$

在标准溶液配制过程中,由 5 mL A 级容量瓶带来的合成相对标准不确定度为:

$$u_{\text{cr 容量}}(V) = \sqrt{5 \times u_{\text{r}}^2(V_1) + 5 \times u_{\text{r}}^2(V_2)} = 0.0103。$$

(2)移液器引入的标准不确定度 $u_{\text{c 移液}}(V_1)$ 由移液器的容量允差 $u_{\text{允差}}(V_1)$ 和测量重复性 $u_{\text{重复性}}(V_1)$ 两者合成。根据下式计算:

$$u_{\text{c 移液}}(V_1) = \sqrt{u_{\text{允差}}^2(V_1) + u_{\text{重复性}}^2(V_1)}。$$

参照 JJG 646-2006《移液器检定规程》^[20],移液器的容量允许误差以及测量的重复性引入的标准不确定度,按照均匀分布,移液器引入的不确定度见表 2。

移液器引入的合成相对标准不确定度为:

$$u_{\text{cr 移液}}(V_1) = \sqrt{2 \times (1.04 \times 10^{-2})^2 + 3 \times (6.46 \times 10^{-3})^2} = 0.0185。$$

配制过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{cr}}(S_2)$:

$$u_{\text{cr}}(S_2) = \sqrt{u_{\text{cr 容量}}^2(V) + u_{\text{cr 移液}}^2(V_1)} = 0.0212。$$

2.3.1.3 配制甲基毒死蜱标准溶液产生的相对标准不确定度 $u_{\text{cr}}(S)$

标准溶液产生的相对标准不确定度 $u_{\text{cr}}(S)$:

$$u_{\text{cr}}(S) = \sqrt{u_{\text{r}}^2(S_1) + u_{\text{cr}}^2(S_2)} = 0.0360。$$

2.3.2 标准工作曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{\text{r}}(A)$

以标准溶液峰面积与内标物峰面积比值的平均值作为纵坐标,浓度比作为横坐标,采用最小二乘法拟合线性回归方程 $A = kc + b$,峰面积测量的标准偏差 S_{R} :

$$S_{\text{R}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (k \cdot c_j + b)]^2}{n - 2}}$$

A_j —标准溶液各个峰面积与内标物峰面积比值;

k —标准曲线斜率;

c_j —标准溶液各个峰面积与内标物浓度比值;

b —截距;

n —标准溶液测定次数。

表 2 移液器引入的不确定度
Table 2 Uncertainty introduced by pipettes

规格/ μL	最大允差/ μL	测量重复性/ μL	$u_{\text{允差}}(V)/\mu\text{L}$	$u_{\text{重复性}}(V)/\mu\text{L}$	$u_{\text{c 移液}}(V)/\mu\text{L}$	$u_{\text{cr 移液}}(V)$
200	± 3	≤ 2	1.732	1.155	2.082	1.04×10^{-2}
1000	± 10	≤ 5	5.774	2.887	6.456	6.46×10^{-3}
5000	± 30	≤ 10	17.321	5.774	18.258	3.65×10^{-3}
10000	± 60	≤ 20	34.641	11.547	36.515	3.65×10^{-3}

本研究用内标法定量, 将标准曲线每个浓度点进样 2 次, 得到相应峰面积之比, 见表 3。得到标准曲线 $A=27.9344c-0.017052$, 相关系数 $r=0.999$, 将表 3 中数据代入上式, 得 $S_R=0.0647$ 。

表 3 标准曲线数据及处理
Table 3 Standard curve data and processing

序号	1	2	3	4	5
浓度之比	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
峰面积之比	0.1140	0.2363	1.2828	2.9279	13.9301

将某阳性样品连续测定 6 次, 得到平均浓度为: $0.08127 \mu\text{g/mL}$ 。由标准曲线拟合产生的标准不确定度:

$$u(A) = \frac{S_R}{k} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c-\bar{c})^2}{\sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2}} = 1.23 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}。$$

p —试样连续测定的次数;

n —标准溶液测定次数;

k —回归系数;

c —试样平均浓度;

$\bar{c}$ —标准溶液浓度平均值;

c_j —标准溶液各个工作液浓度。

则相对标准不确定度为:

$$u_r(A) = \frac{u(A)}{c} = \frac{1.23 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}}{0.08127 \mu\text{g/mL}} = 0.0151。$$

2.3.3 样品前处理过程中引入的相对标准不确定度 $u_{cr}(Q)$

2.3.3.1 来自样品称量的相对标准不确定度 $u_{cr}(m)$

对于天平称量的质量 m 的标准不确定度 $u_c(m)$ 由天平偏载误差引入的测量不确定度 $u_{\text{偏载}}(m)$ 、测量重复性引入的不确定度 $u_{\text{重复性}}(m)$ 以及天平示值误差引入的测量不确定度 $u_{\text{示值}}(m)$ 合成。

本研究所用梅特勒-托利多 MS603S, 查询电子天平的检定证书可知该天平的最大称量值为 620 g ; 其实际分度值 d 为 1 mg ; 检定的分度值为: $e=10 \text{ mg}$; 天平偏载最大允许误差为 $\pm 1.0e$; 天平重复性最大允许误差为 $1.5e$; 当 $0 \leq m \leq 50 \text{ g}$, 天平示值最大允许误差为 $\pm 0.5e$ 。使用次数为 1 次, 用均匀分布计算可得:

$$u_{\text{偏载}}(m) = \frac{0.01 \text{ g}}{\sqrt{3}} = 5.774 \times 10^{-3} \text{ g}。$$

$$u_{\text{重复性}}(m) = \frac{0.015 \text{ g}}{\sqrt{3}} = 8.660 \times 10^{-3} \text{ g}。$$

$$u_{\text{示值}}(m) = \frac{0.005 \text{ g}}{\sqrt{3}} = 2.887 \times 10^{-3} \text{ g}。$$

$$u_c(m) = \sqrt{u_{\text{偏载}}^2(m) + u_{\text{重复性}}^2(m) + u_{\text{示值}}^2(m)} = 0.0108 \text{ g}。$$

样品的称量质量为 10.000 g , 按照均匀分布, 则来自称量过程的相对标准不确定度 $u_{cr}(m)$:

$$u_{cr}(m) = \frac{0.0108 \text{ g}}{10.000 \text{ g}} = 1.08 \times 10^{-3}。$$

2.3.3.2 样品前处理过程中所用量器带来的相对标准不确定度 $u_{cr \text{ 移液}}(V_2)$

移液器引入的标准不确定度 $u_{c \text{ 移液}}(V_2)$ 由移液器的容量允差 $u_{\text{允差}}(V_2)$ 以及测量的重复性 $u_{\text{重复性}}(V_2)$ 两者平方和的根合成。根据下式计算:

$$u_{c \text{ 移液}}(V_2) = \sqrt{u_{\text{允差}}^2(V_2) + u_{\text{重复性}}^2(V_2)}$$

样品先加入 10 mL 乙腈提取, 离心后移取 6 mL 上清液净化, 取净化液 2 mL 氮吹至近干, 用 1 mL 乙酸乙酯复溶。此过程使用 $10000 \mu\text{L}$ 移液器 1 次, $5000 \mu\text{L}$ 移液器 1 次, $1000 \mu\text{L}$ 移液器 1 次。参照 JJG 646-2006《移液器检定规程》, 移液器的容量允许误差以及测量的重复性引入的标准不确定度, 按照均匀分布, 移液器引入的不确定度见表 2。

移液器引起的合成相对标准不确定度为:

$$u_{cr \text{ 移液}}(V_2) = \sqrt{(6.46 \times 10^{-3})^2 + (3.65 \times 10^{-3})^2 + (3.65 \times 10^{-3})^2} = 8.27 \times 10^{-3}。$$

则来的样品前处理过程中产生的相对标准不确定度 $u_{cr}(Q)$:

$$u_{cr}(Q) = \sqrt{u_{cr}^2(m) + u_{cr \text{ 移液}}^2(V_2)} = 8.34 \times 10^{-3}。$$

2.3.4 仪器测量结果的重复性偏差引入的相对标准不确定度 $u_r(X)$

相同条件下, 对 $0.01 \mu\text{g/mL}$ 连续测定 6 次, 测定结果见表 4。

表 4 重复性测定结果
Table 4 Repeatability test results

序号	浓度/ $(\mu\text{g/mL})$
1	0.009733
2	0.009907
3	0.01032
4	0.009960
5	0.01012
6	0.009966
平均值	0.01000

测量结果的标准偏差 s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [x_i - \bar{x}]^2}{n-1}} = 1.997 \times 10^{-4} \mu\text{g/mL}。$$

平均值的标准偏差为 $s_{\bar{x}}$:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 8.153 \times 10^{-5} \mu\text{g/mL}。$$

相对标准不确定度 $u_r(X)$ 为:

$$u_r(X) = \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}} = 8.15 \times 10^{-3}。$$

2.3.5 样品加标回收率引入的相对标准不确定度 $u_r(R)$

在 6 份样品中加入两水平的甲基毒死蜱标准溶液, 按

照该实验方法，经测定得到甲基毒死蜱的加标回收率，结果见表 5。

表 5 甲基毒死蜱加标回收率
Table 5 Results of recovery of added standards of methyl-chlorpyrifos

样品编号	添加水平 /(mg/kg)	测得值 /(mg/kg)	回收率 /%	平均回 收率/%
1	0.025	0.0213	85.2	83.3
2	0.025	0.0211	84.4	
3	0.025	0.0216	86.4	
4	0.05	0.0409	81.8	
5	0.05	0.0404	80.8	
6	0.05	0.0406	81.2	

回收率的标准偏差 s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [X_i - \bar{X}]^2}{n-1}} = 2.338\%$$

回收率平均值的标准不确定度为:

$$u(R) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.954\%$$

回收率引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(R) = \frac{u(R)}{\bar{x}} = 0.0115\%$$

2.4 合成标准不确定度 u_{cr}

上述各测量不确定度分量独立，使用下列公式计算方法的标准不确定度 u_{cr} 为:

$$u_{cr} = \sqrt{u_{cr}^2(S) + u_r^2(A) + u_{cr}^2(Q) + u_r^2(X) + u_r^2(R)}$$

$$= \sqrt{0.0360^2 + 0.0151^2 + 0.00834^2 + 0.00815^2 + 0.0115^2}$$

$$= 0.0423。$$

2.5 扩展不确定度 U 及结果表示

当测试样品中甲基毒死蜱含量为 0.041 mg/kg 时，其合成标准不确定度为: 0.041 mg/kg×0.0423=0.00173 mg/kg。

依据 JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》，在 95%的置信水平下，取包含因子 $k=2$ ，则扩展不确定度 $U=0.00173\times2=0.00346$ mg/kg。结果表示，用 QuEChERS-气相色谱-质谱联用法测定结球甘蓝中甲基毒死蜱的残留量，结果为: (0.041±0.003) mg/kg, $k=2$ 。

3 结 论

实验采用 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定结球甘蓝中甲基毒死蜱残留，在标准溶液配制、样品前处理过程、仪器测定等方面均会引入不确定度。本文通过对标准溶液的配制、样品称量、玻璃器皿、移液器、标准工作曲线的拟合、样品重复性测定及加标回收率等不确定度分量进行考察，结果表明，QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测

定结球甘蓝中甲基毒死蜱残留的方法中，标准溶液的配制、工作曲线的拟合及加标回收率引入的不确定度较大。因此，可采取增加标准溶液的测定次数，增加标准溶液配制过程的移取体积和定容体积，根据样品实际浓度选择合适的工作曲线范围，加强对试验操作过程中的质量控制，提高检验检测人员实验水平等方面减少测量结果的不确定度，提高检测结果的准确性。

参考文献

[1] GB 2763—2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留量限量[S].
GB 2763—2019 National food safety standard—Maximum residue limits for pesticides in food [S].

[2] ISO. Guide to the expression of uncertainty in measurement [S].

[3] ISO/IEC 17025: 1999. General requirements for the competence of calibration and testing laboratories [S].

[4] RB/T 214—2017 检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求[S].
RB/T 214—2017 Competence assessment for inspection body and laboratory mandatory approval—General requirements for inspection body and laboratory [S].

[5] CNAS—CL01: 2018 检验和校准实验室能力认可准则[S].
CNAS—CL01: 2018 Accreditation criteria for the competence of testing and calibration laboratories [S].

[6] 许晓霞, 高艳, 沈钗英. 气相色谱法测定中药材中菊酯类农药残留的研究[J]. 中国公共卫生管理, 2020, 36(1): 138–141.
XU XX, GAO Y, SHEN CY. Study of the determination of pyrethroid pesticide residues in traditional Chinese medicine by gas chromatography [J]. Chin J Public Health Mang, 2020, 36(1): 138–141.

[7] 李志, 焦彦朝, 王兴宁. 气相色谱法测定茶叶中 14 种农药残留[J]. 农产品质量与安全, 2019, (2): 57–61.
LI Z, JIAO YC, WANG XN. Determination of 14 pesticide residues in tea by gas chromatography [J]. Qual Saf Agro-Prod, 2019, (2): 57–61.

[8] 李小丽, 李峰, 郭爱华, 等. 固相萃取-气相色谱法测定生活饮用水中 9 种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(23): 3377–3378.
LI XL, LI Y, GUO AH, et al. Determination of 9 pesticide residues in drinking water by solid phase extraction-gas chromatography [J]. China J Health Lab Technol, 2017, 27(23): 3377–3378.

[9] 赖添财, 蔡恩兴. GC-MS 内标法测定苹果中哒螨灵残留量不确定度的评定[J]. 山西农业科学, 2013, 41(9): 959–962.
LAI TC, CAI EC. Uncertainty evaluation of the pyridaben residues in apples by correction factors of internal standard method in GC-MS [J]. J Shanxi Agric Sci, 2013, 41(9): 959–962.

[10] 张煜卓, 于湛, 李硕, 等. 应用 QuEChERS 技术与气相色谱-串联质谱法同时检测南果梨中 16 种农药残留[J]. 现代预防医学, 2019, 46(2): 327–331.
ZHANG YZ, YU Z, LI S, et al. Simultaneous determination of 16 pesticide residues in Nanguo pear by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mod Prev Med, 2019, 46(2): 327–331.

[11] 郁欢欢, 杨奕, 张晶, 等. 大气压气相色谱电离源-串联质谱法测定蔬菜中 23 种农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(1): 31–38.
YU HH, YANG Y, ZHANG J, et al. Determination of 23 pesticide residues

- in vegetable by atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2020, 32(1): 31-38.
- [12] 刘文静, 黄彪, 傅建炜, 等. QuEChERS 前处理法-超高效液相色谱-串联质谱法测定荔枝和葡萄中 18 种三唑类农药残留[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (2): 44-48.
- LIU WJ, HUANG B, FU JW, *et al.* Detection of 18 triazole pesticide residues in lychees and grapes by QuEChERS method coupled with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2019, (2): 44-48.
- [13] 苗水, 李雯婷, 陈铭, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定三七中 508 种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(7): 761-774.
- MIAO S, LI WT, CHEN M, *et al.* Simultaneous determination of 508 pesticide residues in *Panax notoginseng* by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 38(7): 761-774.
- [14] GB 23200. 113-2018 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法[S].
- GB 23200. 113-2018 National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [15] BRUZZONITI MC, CHECCHINI L, DE CARLO RM, *et al.* QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: A critical review [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406(17): 4089-4116.
- [16] JJF 1059. 1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
- JJF 1059. 1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [17] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].
- JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement [S].
- [18] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].
- JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].
- [19] JJG 646-2006 移液器检定规程[S].
- JJG 646-2006 Verification regulation of locomotive pipette [S].
- [20] 姚恬恬. 液相色谱及其联用技术在食品和环境中药残留分析中应用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- YAO TT. Application of liquid chromatography and its hyphenated techniques in the analysis of pesticide residues in food and environment [D]. Nanchang: Nanchang University, 2019.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



阳 曦, 工程师, 主要研究方向为食品安全质量检测。

E-mail: 381830470@qq.com



向世杰, 高级农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。

E-mail: 191741623@qq.com