

◆ 残留与环境 ◆

# 基于QuEChERS液相色谱-串联质谱法测定茶叶中除虫脲残留量的不确定度评定

武源, 覃慧丽\*

(柳州市食品药品检验所, 广西柳州 545006)

**摘要:**对茶叶中除虫脲残留量的液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)检测过程进行了研究,根据JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》中有关规定,归纳测定过程中不确定度来源,并且对不确定度的各个分量进行了分析和合成。茶叶中除虫脲含量为0.503 mg/kg时,其扩展不确定度为0.028 mg/kg( $k=2, P=95\%$ )。评定结果显示,标准物质及配制基质标准曲线时产生的不确定度是不确定度的主要来源。

**关键词:**液相色谱-串联质谱;茶叶;除虫脲;不确定度;内标法

**中图分类号:** O657.6+3; TS 272.7 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-5284.2020.04.007

## Uncertainty Evaluation for the Determination of Diflubenzuron Residue in Tea by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

WU Yuan, QIN Huili\*

(Liuzhou Institute for Food and Drug Control, Guangxi Liuzhou 545006, China)

**Abstract:** A methodology of uncertainty evaluation for the determination of diflubenzuron residue in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS-MS) was proposed. According to the Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement (JJF 1059-1999), the sources of uncertainty were analyzed and each component of uncertainty was quantified individually and then combined. The expanded uncertainty was 0.028 mg/kg ( $k=2, P=95\%$ ), and the residue of diflubenzuron in tea was 0.503 mg/kg. The results showed that the standard substances, preparation of standard matrix curve were the main sources of uncertainty.

**Key words:** liquid chromatography-tandem mass spectrometry; tea; diflubenzuron; uncertainty; internal standard method

除虫脲又名敌灭灵,是一种苯甲酰胺类杀虫剂,具有对人畜低毒、对环境无公害等特点,其已被广泛用于茶园害虫的防治<sup>[1-5]</sup>。茶叶产业关乎我国农业农村发展,茶叶质量安全影响我国茶叶对外贸易,近年来,农药残留已成为影响茶叶质量安全的重要因素之一,除虫脲及其降解产物残留问题日益突出<sup>[6-8]</sup>,严重影响到茶叶质量安全。我国国家标准 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定茶叶中除虫脲的最大残留限量为

20 mg/kg,日本和欧盟等进口国家或地区均对茶叶制定了严格的农药残留限量<sup>[9-10]</sup>,日本规定除虫脲在茶叶中最大残留限量为20 mg/kg<sup>[11]</sup>。由于茶叶样品基质复杂,含有大量的生物碱、色素、咖啡因、茶多酚等干扰物质,使得农残检测难度增大。为确保分析结果的准确性,对检测结果进行不确定度评定是必要的,不确定度评定对于检测过程的质量把控具有重要意义<sup>[12]</sup>。

目前除虫脲在液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)

收稿日期:2020-03-30

作者简介:武源(1982—),男,广西柳州人,硕士,主管药师,主要从事食品药品质量与安全检测研究。E-mail: 56750391@qq.com

通信作者:覃慧丽(1988—),女,广西柳州人,硕士,工程师,主要从事农药残留分析检测研究。E-mail: 844395912@qq.com

法的不确定度判定研究基本空缺。本研究依据文献[3-16],对测定茶叶中除虫脒残留量进行了分析与评定,明确了QuEChERS液相色谱-串联质谱法测定茶叶中除虫脒残留量不确定的主要影响因素,为评价除虫脒残留量测定结果的准确性和可靠性提供技术依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

提取试剂:4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 0.5 g三水合二柠檬酸钠, 1 g柠檬酸钠及两颗陶瓷均质子,美国Agilent公司;净化试剂管:1 200 mg MgSO<sub>4</sub>, 400 mg PSA, 400 mg C<sub>18</sub>, 200 mg GCB, 美国Agilent公司。

除虫脒对照品(纯度99.65%),德国Dr. Ehrenstorfe公司;三苯基磷酸酯对照品(TPP, 纯度99.6%),德国Dr. Ehrenstorfe公司;甲醇、乙腈(均为色谱纯),德国Merck公司;甲酸、乙酸铵(均为色谱纯),德国Fluka公司。

### 1.2 仪器与设备

Xevo TQ-S液质联用仪、ACQUITY UPLC® BEH C<sub>18</sub>色谱柱(2.1×50 mm, 1.7 μm),美国WATERS公司;XP26微量电子天平,瑞士Mettler Toledo公司;IKA VORTEX 4 basic涡旋振荡器,德国IKA公司;TTL-DC II型氮吹仪,北京同泰联科技发展有限公司;SIGMA 3-30K离心机,德国SIGMA公司;Milli-Q超纯水设备,美国Millipore公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 标准溶液的配制

阴性基质溶液:称取不含目标物的茶叶按前处理步骤处理即得。

除虫脒标准储备液(500 μg/mL):精确称取5 mg除虫脒对照品于10 mL的容量瓶中,用乙腈溶解并定容至刻线。

TPP内标储备液(500 μg/mL):精确称取5 mg内标物对照品TPP于10 mL的容量瓶中,用乙腈溶解并定容至刻线。

除虫脒标准工作液(500 ng/mL):精确吸取0.02 mL的除虫脒标准储备液于20 mL容量瓶中,用乙腈定容至刻线。

TPP内标工作液(5 μg/mL):精确吸取0.2 mL的内标储备液于20 mL容量瓶中,用乙腈溶解定容至刻线。

基质标准工作液:用移液枪分别精确移取0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 mL的除虫脒标准工作液

于10 mL的氮吹管中,加入0.01 mL内标工作液,氮吹近干,准确加入1.0 mL阴性基质溶液,涡旋复溶,即得基质标准工作液。以系列标准溶液中除虫脒与内标TPP质量浓度的比值( $C_{\text{除虫脒}}/C_{\text{TPP}}$ )为横坐标,以除虫脒与内标TPP定量离子峰面积的比值( $A_{\text{除虫脒}}/A_{\text{TPP}}$ )为纵坐标,绘制基质标准曲线。

#### 1.3.2 提取

茶叶粉碎后进一步充分混匀,准确称取2 g(精确至0.01 g)茶叶置于50 mL具塞离心管中,加10 mL水涡旋混匀,静置30 min。离心管中加入0.10 mL TPP内标工作液,10 mL乙腈,加盖涡旋振荡30 s后加入提取试剂,立即剧烈振荡1 min,防止结块。以转速4 000 r/min离心5 min,待净化。

#### 1.3.3 净化

取8 mL乙腈提取液转移至15 mL净化试剂管中,盖紧离心管,充分涡旋振荡1 min,以转速4 000 r/min离心5 min,净化液过0.22 μm滤膜后,取1 mL氮吹近干,加入1 mL水-甲醇(9:1, V/V)涡旋混匀后上机分析。

#### 1.3.4 LC-MS/MS条件

##### 1.3.4.1 液相条件

色谱条件色谱柱:ACQUITY UPLC® BEH C<sub>18</sub>(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm);柱温35℃;进样量1 μL;流动相:A相为含体积分数0.1%甲酸5 mmol/L乙酸铵水溶液,B相为甲醇;二元梯度洗脱分离,洗脱程序:0~1.5 min, 90% A~80% A; 1.5~5 min, 80% A~35% A; 5~7 min, 35% A~5% A; 7~8 min, 5% A~5% A; 8~10 min, 90% A~90% A。

##### 1.3.4.2 质谱条件

电喷雾离子源(ESD);多反应监测(MRM)采集模式,正离子扫描。目标物和内标的保留时间、定量离子对和定性离子对见表1。

表1 化合物保留时间及离子对

名称	保留时间/min	定量离子对(m/z)	定性离子对(m/z)
除虫脒	6.62	311.1/141.00	311.1/158.0
内标(TPP)	6.82	327.2/152.2	327.2/168.1

## 1.4 数学模型的建立

茶叶中目标物残留量 $X$ 按公式(1)计算:

$$X = \frac{C_0 V}{m} \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

式中: $X$ 为茶叶中除虫脒的残留量,mg/kg; $C_0$ 为从基质标准工作曲线得到的茶叶溶液中除虫脒的质量浓度,ng/mL; $V$ 为茶叶经前处理后的稀释体积,mL; $m$ 为称取茶叶质量,g。

## 2 结果与分析

### 2.1 称量标准物质及配制基质标准曲线时产生的不确定度 $\mu_{r(2.1)}$

#### 2.1.1 除虫脲纯度产生的不确定度 $\mu_{r(P)}$

除虫脲的纯度为99.65%，查阅除虫脲对照品标准证书，其不确定度 $U_{95}$ 为0.30%，在95%置信水平下， $k=2$ ，则标准不确定度 $\mu_{r(P)}=0.15\%$ ，相对标准不确定度 $\mu_{r(P)}=0.0015$ 。

#### 2.1.2 除虫脲称量产生的不确定度 $\mu_{r(M)}$

精密称量除虫脲对照品5.757 mg，用乙腈稀释并定容至10 mL，得到除虫脲标准储备液。微量电子天平校准不确定度为主要分量，根据分析天平检定证书，本试验所用天平的最大允许误差为0.005 mg，按照均匀分布计算， $k=\sqrt{3}$ ，则除虫脲标准不确定度 $\mu_{r(M)}=0.0029$  mg，相对标准不确定度 $\mu_{r(M)}=0.0005$ 。

#### 2.1.3 配制基质标准曲线时产生的不确定度 $\mu_{r(V)}$

根据JJG196—2006《常用玻璃量器》<sup>[7]</sup>检定规程的A级最大允许误差(以下玻璃量器均按A级进行评定)及广西壮族自治区计量检测研究院提供的实验室移液枪的检定证书，按照式(2)计算量器容量允

差产生的相对标准不确定度 $\mu_{r(V\text{校准})}$ ：

$$\mu_{r(V\text{校准})} = \frac{a_{\text{校准}}}{kV} \quad (3)$$

式中： $a_{\text{校准}}$ 为玻璃器具校准引起的体积偏差； $k$ 取平均分布，即 $k=\sqrt{3}$ 。

实验室环境温度波动范围为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ， $20^\circ\text{C}$ 乙腈的体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$ ，根据式(3)计算室温波动引起的相对标准不确定度 $\mu_{r(V\text{温度})}$ ：

$$\mu_{r(V\text{温度})} = \frac{a_{\text{温度}}}{kV} \quad (4)$$

式中： $a_{\text{温度}}$ 为实验环境温度波动带来的溶剂体积偏差； $k$ 取平均分布，即 $k=\sqrt{3}$ 。

分别移取0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 mL的除虫脲标准工作液于10 mL的氮吹管中，加入0.01 mL内标工作液，氮吹近干，用移液枪准确加入1 mL阴性基质溶液，充分涡旋。实验中配制基质标准曲线时移取和定容步骤，用到不同规格的移液枪和容量瓶，均按平均分布 $k=\sqrt{3}$ 计算各分量合成配制基质标准曲线时产生的不确定度 $\mu_{r(V)}$ (表2)。

基质标准曲线稀释过程由上述19次移液，2次定容完成，配制基质标准曲线时产生的不确定度 $\mu_{r(V)}=0.021$ 。

表2 量器引入相对标准不确定度

量器	量取体积/mL (量取次数)	容量允差	相对标准不确定度		相对合成标准不确定度
			$\mu_{r(V\text{校准})}$	$\mu_{r(V\text{温度})}$	$\sqrt{\mu_{r(V\text{校准})}^2 + \mu_{r(V\text{温度})}^2}$
10 mL容量瓶	10(1)	$\pm 0.02$ mL	0.001	0.004	0.004
20 mL容量瓶	20(1)	$\pm 0.02$ mL	0.001	0.004	0.004
20 $\mu\text{L}$ 移液枪	0.01(7)	$\pm 0.20\%$	0.001	0.004	0.004
	0.02(2)	$\pm 0.40\%$	0.002	0.004	0.004
100 $\mu\text{L}$ 移液枪	0.05(1)	$\pm 0.50\%$	0.003	0.004	0.005
	0.10(1)	$\pm 1.30\%$	0.008	0.004	0.009
200 $\mu\text{L}$ 移液枪	0.20(1)	$\pm 0.80\%$	0.005	0.004	0.006
1 000 $\mu\text{L}$ 移液枪	0.50(1)	$\pm 0.60\%$	0.003	0.004	0.005
	1.0(6)	$\pm 0.40\%$	0.002	0.004	0.004

由此，称量标准物质及配制基质标准曲线时产生的不确定度 $\mu_{r(2.1)}$ ：

$$\mu_{r(2.1)} = \sqrt{\mu_{r(P)}^2 + \mu_{r(M)}^2 + \mu_{r(V)}^2} \approx 0.021 \quad (2)$$

### 2.2 标准曲线拟合过程产生的不确定度 $\mu_{r(2.2)}$

配制除虫脲6个质量浓度分别为5.734、11.47、28.67、57.34、114.7、286.7 ng/mL的基质标准曲线进行重复测定3次。由于实验全程加入同一瓶内标使用液，内标浓度一致，无需考虑内标使用液浓度引入的不确定度，只需考虑内标使用体积引入的不确定度，为方便计算实验将内标TPP质量浓度设为

1 ng/mL。即除虫脲与内标TPP质量浓度比值 $x$ 分别为5.734、11.47、28.67、57.34、114.7、286.7，得到除虫脲与内标TPP定量离子丰度比值 $y$ ，以 $x$ 为线性横坐标， $y$ 为线性纵坐标，用最小二乘法进行线性拟合，得到标准线性方程 $y=kx+b$ 及相关系数 $R^2$ ，结果详见表3。

基质标准曲线拟合的标准偏差：

$$S(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-2}} \quad (5)$$

基质标准曲线拟合的相对标准不确定度：

$$\mu_{r(2,2)} = \frac{S(y)}{bx_0} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6)$$

式中:  $n$ 为基质标准工作液测定的点数,  $n=6$ ;  $p$ 为样品平行测定的个数,  $p=6$ ;  $y_i$ 为各基质标准工作液浓度对应的响应比值 ( $A_{i\text{目标物}}/A_{i\text{内标}}$ );  $x_0$ 为样品测得浓度均值,以回归标准曲线校正所得含量均值计,为97.70 ng/mL(表4);  $\bar{x}$ 为标准曲线各点浓度的平均值,为84.10 ng/mL(表3);  $b$ 为直线截距,为0.007 3。

表3 基质标曲拟合数据

横坐标 $x_i$	纵坐标 $y_i$	线性方程	理论值 $x$	理论值 $y$	$(y_i - y)$
5.734	0.036	$y = 0.0053x + 0.0073$ $R^2 = 0.9996$	5.415	0.038	-0.002
11.47	0.057		9.377	0.068	-0.011
28.67	0.164		29.566	0.159	0.005
57.34	0.334		61.642	0.311	0.023
114.7	0.611		113.906	0.615	-0.004
286.7	1.541		289.377	1.527	0.014
均值84.10					

注:把 $x_i$ 代入直线方程得理论 $y$ 值,把 $y_i$ 代入直线方程得理论 $x$ 值。

因此,基质标曲拟合的相对标准不确定度 $\mu_{r(2,2)} = 0.012$ 。

### 2.3 茶叶试样前处理产生的不确定度 $\mu_{r(2,3)}$

试样称量、稀释时产生的不确定度是未知试样前处理过程常见的不确定度。实验全程加入同一瓶内标使用液,内标浓度一致,由于考虑了内标使用体积产生的不确定度,即试样稀释体积不影响到定量结果,实验无需再考虑试样前处理稀释体积引起的不确定度。

#### 2.3.1 茶叶试样称量产生的不确定度 $\mu_{r(m)}$

检定天平检定证书,其最大允许误差为0.5 mg,已知称样2 g,取矩形分布, $k=\sqrt{3}$ ,则标准不确定度 $\mu_{(m)} = 0.289$  mg,相对标准不确定度为 $\mu_{r(m)} = 0.0001$ 。

#### 2.3.2 茶叶试样加入内标体积产生的不确定度 $\mu_{r(v)}$

前处理过程在茶叶试样中加入0.1 mL内标TPP使用液,根据移液枪检定证书容量允差及温度波动引起的体积变化(表2),相对标准不确定度 $\mu_{r(v)} = 0.009$ 。

由此,未知试样前处理时产生的相对标准不确定度 $\mu_{r(2,3)}$ :

$$\mu_{r(2,3)} = \sqrt{\mu_{r(m)}^2 + \mu_{r(v)}^2} = 0.009 \quad (7)$$

### 2.4 茶叶试样测定重复性产生的不确定度 $\mu_{r(2,4)}$

准确称取6份茶叶试样,经提取、净化步骤,进行分析。试样平行测量结果见表4。

表4 试样测定重复性结果

序号	取样量/ g	稀释体积/ mL	试样质量浓度/ (ng·mL <sup>-1</sup> )	试样含量/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
1	2.06	10	98.12	0.476
2	2.05	10	98.38	0.480
3	2.01	10	95.31	0.474
4	2.01	10	98.65	0.491
5	2.04	10	97.79	0.479
6	2.06	10	97.92	0.475
均值	2.04		97.70	0.479
标准偏差				0.0062

试样测定均值 $\bar{S} = 0.479$  mg/kg ( $n=6$ ),标准偏差 $S_{\text{样品}} = 0.0062$  mg/kg,标准不确定度 $\mu_{(2,4)} = \frac{S_{\text{样品}}}{\sqrt{n}} = 0.0025$  mg/kg,相对标准不确定度 $\mu_{r(2,4)} = \frac{\mu_{(2,4)}}{\bar{S}} = 0.005$ 。

### 2.5 茶叶试样加标回收产生的不确定度 $\mu_{r(2,5)}$

称取阴性基质随行加标,考察回收率产生的不确定度。阴性基质加标回收实验进行6次测定( $n=6$ ),除虫脲加标量为114.7 ng,回收率计算结果见表5。

表5 茶叶中除虫脲加标回收率结果

序号	取样量/g	稀释体积/mL	样品测得量/ng	回收率/%
1	2.03	10	110.3	96.2
2	2.01	10	108.4	94.5
3	2.05	10	111.2	96.9
4	1.98	10	110.2	96.1
5	2.07	10	108.6	94.7
6	2.14	10	106.7	93.0
均值	2.05		109.2	95.2
标准偏差				1.4

加收率均值 $\bar{S} = 95.2\%$  ( $n=6$ ),回收率标准偏差 $S_{\text{回收}} = 1.4\%$ ,标准不确定度 $\mu_{r(2,5)} = \frac{S_{\text{回收}}}{\sqrt{n}} = 0.57\%$ ,相对标准不确定度 $\mu_{r(2,5)} = \frac{\mu_{(2,5)}}{\bar{S}} = 0.006$ 。

使用 $t$ 检验法检验平均回收率与回收率期望值100%的差异:

$$t = \frac{|100\% - 95.2\%|}{0.006} = 8.00 \quad (8)$$

查表得,  $t_{0.95}(5) = 2.57 < 8.00$ , 显示回收率结果与100%有显著性差异, 表明样品测定需要用回收率进行结果校正, 校正后的结果为0.503 mg/kg。

## 2.6 不确定度的合成

除虫脲各分量的相对标准不确定度见表6, 则除虫脲的相对合成标准不确定度:

$$\mu_{r(C)} = \sqrt{\mu_{r(2.1)}^2 + \mu_{r(2.2)}^2 + \mu_{r(2.3)}^2 + \mu_{r(2.4)}^2 + \mu_{r(2.5)}^2} \quad (9)$$

表6 茶叶中除虫脲各分量的相对标准不确定度统计

不确定度分量	评定方法	来源	相对标准不确定度
$\mu_{r(2.1)}$	B类	称量标准物质及配制基质标准曲线时产生的不确定度	0.021
$\mu_{r(2.2)}$	A类	标准曲线拟合过程产生的不确定度	0.012
$\mu_{r(2.3)}$	B类	茶叶试样前处理产生的不确定度	0.009
$\mu_{r(2.4)}$	A类	茶叶试样测定重复性产生的不确定度	0.005
$\mu_{r(2.5)}$	A类	茶叶试样加标回收产生的不确定度	0.006

折算成除虫脲合成标准不确定度为:

$$\mu_{(C)} = 0.503\mu_{r(C)} = 0.014 \text{ mg/kg} \quad (10)$$

## 2.7 扩展不确定度及结果

在 $P=95\%$ 置信水平, 测量结果扩展不确定度取扩展因子 $k=2$ , 则茶叶中除虫脲残留量测定的扩展不确定度为:  $U_{(C)} = k\mu_{(C)} = 0.028 \text{ mg/kg}$ 。因此, 茶叶试样中除虫脲的残留量表示为  $(0.503 \pm 0.028) \text{ mg/kg}$  ( $k=2$ )。

## 3 结论与讨论

通过液相色谱-串联质谱法测定茶叶中除虫脲残留量的不确定度, 得出该测定方法的扩展不确定度为0.028 mg/kg。从表6可见, 称量标准物质及配制基质标准曲线时产生的不确定度 $\mu_{r(2.1)}$ 分量对合成不确定度的贡献最大, 标准曲线拟合过程产生的不确定度 $\mu_{r(2.2)}$ 次之。其中, 在合成 $\mu_{r(2.1)}$ 众多的小分量中, 配制基质标准曲线时引入的不确定度 $\mu_{r(v)}$ , 影响最为显著。因此, 配制基质标准曲线时使用允差范围小的移液枪, 保持恒温恒湿的实验环境, 注意操作人员的熟练水平, 把控好内标加入体积的重复性, 皆有助于减小配制基质标准曲线引入的不确定度。此外, 尽可能提高曲线拟合的线性, 例如标准曲线每个点测量多次, 测量值取平均值进行拟合, 线性范围内多取几个浓度点, 并确保样品测定结果在曲线范围的中高段等, 可降低测定结果的不确定度。

### 参考文献

[1] 刘长令. 世界农药信息手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 67.

[2] 王玉健, 黄惠玲, 徐志伟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中啉啉酯、三唑酮、鱼藤酮、除虫脲及萎锈灵残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(12): 1526-1529.

[3] 杨亮材. 茶树鳞翅目害虫的克星: 除虫脲[J]. 农家科技, 1994(8): 13.

[4] LIU H G, ZHAO M R, ZHANG C, et al. Enantioselective cytotoxicity of the insecticide bifenthrin on a human amnion epithelial (FL) cell line[J]. Toxicology, 2008, 253: 89-96.

[5] MATSUMURA F. Studies on the action mechanism of benzoylurea insecticides to inhibit the process of chitin synthesis in insects: a review on the status of research activities in the past, the present and the future prospects[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2009, 97(2): 133-139.

[6] CHEN L, SHANGGUAN L M, WU Y N, et al. Study on the residue and degradation of fluorine-containing pesticides in Oolong tea by using gas chromatography mass spectrometry[J]. Food Control, 2012, 25(2): 433-440.

[7] MONIA B, CRISTINA B, YOLANDA P. Determination of benzoylurea insecticides in food by pressurized liquid extraction and LC-MS [J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(1): 1-10.

[8] 刘沁雨. 三种农药对水生生物的生态效应评估[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2019.

[9] 童小麟, 邹伟. 欧盟新的茶叶农残标准分析与对策研究[J]. 检验检疫学刊, 2009, 19(3): 56-59.

[10] 徐娟, 陈捷, 叶弘毅, 等. QuEChERS提取与高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱联用法检测茶叶中的19种农药残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(9): 990-995.

[11] 葛志荣. 日本肯定列表制度食品中农业化学品残留限量: 药品卷[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 264, 656.

[12] 李菊颖, 何健, 孔德洋, 等. 液相色谱串联质谱法测定大米中多菌灵残留量的不确定度分析[J]. 食品科学, 2015, 36(22): 169-172.

[13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 2012.

[14] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-CL01-G003 测量不确定度的要求[S]. 北京: 中国计量出版社, 2018.

[15] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL006 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京: 中国计量出版社, 2018.

[16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.

[17] 国家质量监督检验检疫总局. JJG196—2006 常用玻璃量器[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.

(责任编辑: 徐娟)