

# 气相色谱-串联质谱法同时测定人参中 33 种农药残留量的不确定度评定



宋莹莹<sup>#</sup>, 李健豪<sup>#</sup>, 郭畅冰, 谢丽娟, 王国明, 徐芳菲

吉林人参研究院植物化学研究室(长春 130031)

**【摘要】目的** 探究影响气相色谱-串联质谱法测定人参中 33 种农药残留量时测量不确定度的主要因素。**方法** 采用气相色谱-串联质谱法对人参中 33 种农药残留量进行测定, 根据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》要求, 建立不确定度评定的数学模型, 分析在测定过程中的主要不确定度来源, 即从样品的称量、标准溶液的稀释、样品的前处理和仪器测定的重复性等方面对各个分量进行评估。**结果** 测量不确定度主要来源于回收率实验, 样品平均回收率为 79.61%~116.70%, 33 种农药残留在 0.010~0.20 mg·kg<sup>-1</sup> 范围测量结果的扩展不确定度为 ±0.000 718~±0.025 2 mg·kg<sup>-1</sup>。**结论** 本评定方法为气相色谱-串联质谱法同时测定人参中 33 种农药残留量在临界点附近的结果判定提供了理论依据。

**【关键词】** 气相色谱-串联质谱法; 人参; 农药残留量; 同时测定; 不确定度评定

## Uncertainty evaluation for simultaneous determination of 33 pesticide residues in ginseng by gas chromatography-tandem mass spectrometry

SONG Yingying<sup>#</sup>, LI Jianhao<sup>#</sup>, GUO Changbing, XIE Lijuan, WANG Guoming, XU Fangfei

Plant Chemistry Laboratory, Jilin Ginseng Research Institute, Changchun 130031, China

<sup>#</sup>Co-first authors: SONG Yingying and LI Jianhao

Corresponding author: XU Fangfei, Email: xufangfei905@sina.com

**【Abstract】Objective** To explore the main factors of uncertainty in the determination of 33 pesticide residues in ginseng by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** 33 pesticide residues in ginseng were determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry. According to the requirements of JJF 1059.1—2012 "Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement" and JJF 1135—2005 "Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis Measurement", the mathematical model of uncertainty evaluation was established. Each component is evaluated by analyzing the main sources of uncertainty in the determination process, namely the weighing of the samples, the dilution of the standard solution, the pretreatment of the samples, and the repeatability of the instrumental determination. **Results** The average recovery rate of samples ranged from 79.61% to 116.70%. The extended uncertainty of 33 pesticide residues measured in the range of 0.010 to 0.20 mg·kg<sup>-1</sup>

DOI: 10.12173/j.issn.1004-4337.202403078

<sup>#</sup> 共同第一作者

通信作者: 徐芳菲, 正高级工程师, Email: xufangfei905@sina.com

<https://slyyx.whuzhmedj.com/>

was  $\pm 0.000\ 718$  to  $\pm 0.025\ 2\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . **Conclusion** This method provides a theoretical basis for the determination of 33 pesticide residues in ginseng by gas chromatography-tandem mass spectrometry near the critical point.

**【Keywords】** Gas chromatography-tandem mass spectrometry; Ginseng; Pesticide residue; Simultaneous determination; Evaluation of uncertainty

人参为五加科人参属植物，自古有“百草之王”的美誉，是东北三宝之首，具有复脉固脱、生津益肺、大补元气等功效，一直作为吉林省种植领域的重要经济作物<sup>[1-4]</sup>；在人参培育过程中，为稳产丰产，常使用多种农药控制病虫害侵袭，因此致人参产品中农残超标的现象时有发生，不仅严重危害消费者的健康和生命安全，也影响人参产业的健康发展<sup>[5-7]</sup>。2020 版《中国药典》四部通则规定了药材及饮片（植物类）中 33 种禁用农药多残留的测定法及最大残留限量，其中快速样品处理法（QuEChERS）因具有快速、简单、安全、可靠的优点，在中药及农产品的农药残留检测中备受关注，其应用也日渐普及。本研究对 2020 版《中国药典》四部 2341 通则中 QuEChERS 法测定人参中 33 种农药残留量的方法进行方法学验证，以确保新检测方法适用于人参农药残留的检测；同时为保证检测结果的准确性和可信性<sup>[8-12]</sup>，对实验过程中所产生的不确定度来源进行分析，根据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[13]</sup>要求对各个分量进行评估，探讨影响检测结果的主要因素，以期为合理判定处于最大残留量临界点附近的检测结果提供科学依据，为人参的产品质量控制与检测结果的风险控制提供参考。

## 1 资料与方法

### 1.1 仪器与试剂

实验仪器包括 GC/TQ8890-7000D 气相色谱仪质谱联用仪（美国安捷伦）、SQP 电子天平（德国赛多利斯）、THZ-92A 气浴恒温振荡器（上海博迅）、3H16RI 智能高速冷冻离心机（湖南赫西）、XT-NS 1 全自动氮吹浓缩仪（上海新拓）、MX-S 可调式混匀仪（北京大龙）。人参购自吉林省抚松县万良人参交易市场；试剂包括：冰醋酸（分析纯，广东光华科技）；乙腈（色谱纯，Fisher）；无水乙酸钠（分析纯，西陇）；无水硫酸镁（分析纯，

广东光华科技）；N-丙基乙二胺（纯度  $> 98\%$ ，迪马）；十八烷基硅烷键合硅胶（纯度  $99\%$ ，富士硅）；硅胶（化学级，青岛海洋）；石墨化碳黑（纯度  $> 99.95\%$ ，天津博纳艾杰尔）。有证标准物质溶液包括氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈硫化物、氟虫腈砷、 $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、P.P'-DDE、O.P'-DDT、P.P'-DDD、P.P'-DDT、艾氏剂、狄氏剂、对硫磷、久效磷、杀虫脒、克线磷、蝇毒磷、治螟磷、甲拌磷、甲基异柳磷、内吸磷、灭线磷、水胺硫磷、 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹、硫丹硫酸酯、特丁硫磷、甲基对硫磷、三氯杀螨醇、甲基硫环磷、除虫醚、磷酸三苯酯，质量浓度均为  $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，均购自农业部环境保护科研监测所。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 气相色谱条件

用（50% 苯基）-甲基聚硅氧烷为固定液的弹性石英毛细管柱（柱长 30 m，柱内径 0.25 mm，膜厚度 0.25  $\mu\text{m}$ ）。进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ，不流进样。载气为高纯氦气（He）。进样口为恒压模式，柱前压力 146 kPa。程序升温：初始温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 分钟，以 30  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 120  $^{\circ}\text{C}$ ，再以每分钟 10  $^{\circ}\text{C}$  的速率升温至 160  $^{\circ}\text{C}$ ，再以每分钟 2  $^{\circ}\text{C}$  的速率升温至 230  $^{\circ}\text{C}$ ，最后以每分钟 15  $^{\circ}\text{C}$  的速率升温至 300  $^{\circ}\text{C}$ ，保持 6 分钟。

#### 1.2.2 质谱条件

离子源为电子轰击源（EI），离子源温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ，碰撞气为氮气，质谱传输接口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ，质谱监测模式为多反应监测（multi-reactions monitoring, MRM）。

#### 1.2.3 标准储备液和内标溶液的配制

分别精密吸取氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈硫化物、氟虫腈砷、 $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、P.P'-DDE、O.P'-DDT、P.P'-DDD、P.P'-DDT、艾氏剂、狄氏剂、对硫磷、久效磷、杀虫脒、克线磷、蝇毒磷、治螟磷、甲拌磷、甲

基异柳磷、内吸磷、灭线磷、水胺硫磷、 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹、硫丹硫酸酯、特丁硫磷、甲基对硫磷、三氯杀螨醇、甲基硫环磷、除草醚 33 种标准溶液各 0.5 mL 于同一 25 mL 容量瓶中，用乙腈定容至刻度，即得浓度为  $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 33 种混合标准储备液。取磷酸三苯酯 1 mL 置于 25 mL 容量瓶中，加乙腈稀释至刻度，即得  $4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  内标溶液。

#### 1.2.4 标准曲线溶液的配制

精密吸取上述  $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的混合标准储备液 1 mL 于 2 mL 容量瓶中，加乙腈稀释至刻度，即得浓度为  $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 33 种混合标准溶液。分别精密量取空白基质溶液 1.0 mL (6 份)，置氮吹仪上  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴浓缩至约 0.6 mL，再分别加入上述  $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的混合标准溶液 0.010、0.020、0.050、0.10、0.15、0.20 mL，加乙腈稀释至刻度，即得浓度为 0.010、0.020、0.050、0.10、0.15、0.20  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的标准系列溶液。

#### 1.2.5 供试品溶液的制备

准确称取人参粉末 (过三号筛) 3 g (精确至 0.001 g)，置于 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中，加入 1% 冰醋酸溶液 15 mL，涡旋使药粉充分浸润，放置 30 分钟，精密加入乙腈 15 mL，涡旋使其混匀，置振荡器上剧烈振荡 (500 次/分) 5 分钟，加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末 (4:1) 7.5 g，立即摇散，再置振荡器上剧烈振荡 (500 次/分) 3 分钟，于冰浴中冷却 10 分钟，离心 (每分钟 4 000 转) 5 分钟，取上清液 9 mL，置预先装有净化材料的分散固相萃取净化管 (无水硫酸镁 900 mg、N-丙基乙二胺 300 mg、十八烷基硅烷键合硅胶 300 mg、硅胶 300 mg、石墨化碳黑 90 mg) 中，涡旋使其充分混匀，置振荡器上剧烈振荡 (500 次/分) 5 分钟使净化完全，离心 (每分钟 4 000 转) 5 分钟，精密吸取上清液 5 mL，置氮吹仪上于  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴浓缩至约 0.4 mL，加乙腈稀释至 1.0 mL，涡旋混匀，滤过，取续滤液，即得供试品溶液。

## 2 结果

### 2.1 建立数学模型

采用上述方法进行测定，内标法定量，样品中各农药残留含量的计算公式为

$$Y = \frac{C \times V \times 15}{m \times 5} \quad \text{公式1}$$

其中， $Y$  为试样中各组分的含量，单位为毫克每千克 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )； $C$  为试样中各组分的测定浓度，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )； $V$  为试样的定容的体积，单位为毫升 (mL)； $m$  为称取试样的重量，单位为克 (g)；15/5 表示共 15 mL 有机相提取液，取其中 5 mL 提取液。

### 2.2 不确定度的分量来源

包括：①标准溶液的配制过程；②样品的前处理过程；③分析仪器的重复性；④样品的加标回收率；⑤分析仪器的测定。

### 2.3 各不确定度分量的评定

#### 2.3.1 标准溶液配制产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(S)$

##### 2.3.1.1 标准物质本身引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(S_1)$

标准物质本身引入的不确定度用 B 类不确定度评定，由标准物质证书可知各标准物质的相对扩展不确定度和包含因子，标准物质引入的相对标准不确定度的计算公式为

$$u_{rel}(S_1) = \frac{u_{rel}}{k} \quad \text{公式2}$$

式中， $u_{rel}$  为相对扩展不确定度， $k$  为包含因子，各标准物质引入的相对标准不确定度结果见表 1。

##### 2.3.1.2 标准储备液配制过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(S_2)$

使用 0.5 mL 的移液管准确吸取  $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的各标准溶液 0.5 mL 于 25 mL 容量瓶中，得到浓度为  $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的混合标准储备液。25 mL 容量瓶 (A 级) 根据检定证书查知允许误差为  $\pm 0.03 \text{ mL}$ ，半宽为 0.03 mL，符合三角分布<sup>[14]</sup>，则相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V_1) = \frac{0.03 \text{ mL}}{\sqrt{6} \times 25 \text{ mL}} = 0.0488\%$$

0.5 mL 移液管根据检定证书查知允许误差为  $\pm 0.005 \text{ mL}$ ，半宽为 0.005 mL，符合三角分布<sup>[15]</sup>，则相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V_2) = \frac{0.005 \text{ mL}}{\sqrt{6} \times 0.5 \text{ mL}} = 0.408\%$$

即标准储备液配制过程引入的相对标准不确定度根据公式 3 计算，式中， $u_{rel}(V_1)$  为 25 mL 容量瓶的相对标准不确定度， $u_{rel}(V_2)$  为 0.5 mL 移液管的相对标准不确定度，计算结果均为 0.41%。

$$u_{rel}(s_2) = \sqrt{u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2)} \quad \text{公式3}$$

由标准溶液产生的相对标准不确定度  $u_{rel}(S)$  根据公式 4 计算<sup>[16]</sup>, 式中,  $u_{rel}(s_1)$  为标准物质

表1 33种标准物质引入的相对标准不确定度

Table 1. The relative standard uncertainty introduced by 33 standard substances

农药名称	相对扩展 不确定度 ( $k=2$ )	相对标准 不确定度 $u_{rel}(S_1)$
灭线磷	2.0%	1.0%
杀虫脒	3.0%	1.5%
治螟磷	3.0%	1.5%
甲拌磷	3.0%	1.5%
$\alpha$ -六六六	2.0%	1.0%
特丁硫磷	3.0%	1.5%
内吸磷	3.0%	1.5%
$\gamma$ -六六六	3.0%	1.5%
久效磷	3.0%	1.5%
$\beta$ -六六六	2.0%	1.0%
氟甲腈	3.0%	1.5%
$\delta$ -六六六	3.0%	1.5%
艾氏剂	3.0%	1.5%
甲基对硫磷	3.0%	1.5%
氟虫腈硫化物	3.0%	1.5%
氟虫腈	3.0%	1.5%
对硫磷	3.0%	1.5%
三氯杀螨醇	3.0%	1.5%
甲基异柳磷	3.0%	1.5%
水胺硫磷	2.0%	1.0%
$\alpha$ -硫丹	3.0%	1.5%
氟虫腈砒	3.0%	1.5%
狄氏剂	2.0%	1.0%
P.P'-DDE	2.0%	1.0%
克线磷	3.0%	1.5%
甲基硫环磷	3.0%	1.5%
除草醚	2.0%	1.0%
O.P'-DDT	3.0%	1.5%
$\beta$ -硫丹	3.0%	1.5%
P.P'-DDD	3.0%	1.5%
P.P'-DDT	3.0%	1.5%
硫丹硫酸酯	2.0%	1.0%
蝇毒磷	3.0%	1.5%

本身引入的相对标准不确定度,  $u_{rel}(s_2)$  为标准储备液配制过程引入的相对标准不确定度。结果见表 2。

$$u_{rel}(S) = \sqrt{u_{rel}^2(s_1) + u_{rel}^2(s_2)} \quad \text{公式4}$$

表2 33种标准溶液产生的相对标准不确定度

Table 2. The relative standard uncertainty generated by 33 standard solutions

农药名称	$u_{rel}(s_1)$	$u_{rel}(s_2)$	$u_{rel}(S)$
灭线磷	1.00%	0.41%	1.08%
杀虫脒	1.50%	0.41%	1.56%
治螟磷	1.50%	0.41%	1.56%
甲拌磷	1.50%	0.41%	1.56%
$\alpha$ -六六六	1.00%	0.41%	1.08%
特丁硫磷	1.50%	0.41%	1.56%
内吸磷	1.50%	0.41%	1.56%
$\gamma$ -六六六	1.50%	0.41%	1.56%
久效磷	1.50%	0.411%	1.56%
$\beta$ -六六六	1.00%	0.41%	1.08%
氟甲腈	1.50%	0.41%	1.56%
$\delta$ -六六六	1.50%	0.41%	1.56%
艾氏剂	1.50%	0.41%	1.56%
甲基对硫磷	1.50%	0.41%	1.56%
氟虫腈硫化物	1.50%	0.41%	1.56%
氟虫腈	1.50%	0.41%	1.56%
对硫磷	1.50%	0.41%	1.56%
三氯杀螨醇	1.50%	0.41%	1.56%
甲基异柳磷	1.50%	0.41%	1.56%
水胺硫磷	1.00%	0.41%	1.08%
$\alpha$ -硫丹	1.50%	0.41%	1.56%
氟虫腈砒	1.50%	0.41%	1.56%
狄氏剂	1.00%	0.41%	1.08%
P.P'-DDE	1.00%	0.41%	1.08%
克线磷	1.50%	0.41%	1.56%
甲基硫环磷	1.50%	0.41%	1.56%
除草醚	1.00%	0.41%	1.08%
O.P'-DDT	1.50%	0.41%	1.56%
$\beta$ -硫丹	1.50%	0.41%	1.56%
P.P'-DDD	1.50%	0.41%	1.56%
P.P'-DDT	1.50%	0.41%	1.56%
硫丹硫酸酯	1.00%	0.41%	1.08%
蝇毒磷	1.50%	0.41%	1.56%

### 2.3.2 样品的前处理产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(Q)$

#### 2.3.2.1 样品称量过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(m)$

天平在称量过程中,对于称量质量的标准不确定度主要由天平的系统误差、分辨率以及重复测量引入,根据天平出厂证书可知,系统误差为  $\pm 0.05$  mg,分辨率为  $\pm 0.01$  mg,均用 B 类不确定度进行评定,用均匀分布<sup>[17]</sup>计算可得;天平的重复测量用 A 类不确定度进行评定,即取 5 g 重的标准砝码,用天平重复称量 10 次,记录读数,10 次读数的平均值  $\bar{m}$  为 5.004 227 g,标准偏差  $S(m)$  为  $1.12 \times 10^{-5}$  g,即

①系统误差标准不确定度

$$u_1(m) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 2.89 \times 10^{-2} \text{ mg}$$

②分辨率标准不确定度

$$u_2(m) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 5.77 \times 10^{-3} \text{ mg}$$

③天平 10 次重复称量的标准不确定度 ( $n=10$ )

$$u_3(\bar{m}) = \frac{s(\bar{m})}{\sqrt{n}} = \frac{1.12 \times 10^{-5}}{\sqrt{10}} = 3.54 \times 10^{-3} \text{ mg}$$

则样品称量过程引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(m) = \frac{\sqrt{u_1^2(m) + u_2^2(m) + u_3^2(\bar{m})}}{\bar{m}} = 0.000 59\%$$

#### 2.3.2.2 样品前处理过程中所用量器带来的相对标准不确定度 $u_{rel}(v)$

样品加入乙腈 15 mL 提取,离心后取上清液 9 mL 净化,再吸取上清液 5 mL,置氮吹仪上浓缩,加乙腈稀释定容至 1.0 mL。此过程用 25 mL 移液管 1 次,10 mL 移液管 1 次,5 mL 移液管 1 次,1 mL 容量瓶 1 次,根据检定证书可知,各量具的最大允许误差,按照三角分布,各量具引入的相对标准不确定度如下:

① 25 mL 移液管的最大允许误差为  $\pm 0.1$  mL,引入的标准不确定度为

$$u(V_1) = \frac{0.1}{\sqrt{6}} = 0.040 8 \text{ mL}$$

则相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V_1) = \frac{u(V_1)}{25 \text{ mL}} = \frac{0.040 8}{25} = 0.163\%$$

② 10 mL 移液管的最大允许误差为  $\pm 0.05$  mL,

引入的标准不确定度为

$$u(V_2) = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.020 4 \text{ mL}$$

则相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V_2) = \frac{u(V_2)}{10 \text{ mL}} = \frac{0.020 4}{10} = 0.204\%$$

③ 5 mL 移液管的最大允许误差为  $\pm 0.025$  mL,引入的标准不确定度为

$$u(V_3) = \frac{0.025}{\sqrt{6}} = 0.010 2 \text{ mL}$$

则相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V_3) = \frac{u(V_3)}{5 \text{ mL}} = \frac{0.010 2}{5} = 0.204\%$$

④ 1 mL 容量瓶的最大允许误差为  $\pm 0.01$  mL,引入的标准不确定度为

$$u(V_4) = \frac{0.01}{\sqrt{6}} = 0.004 08 \text{ mL}$$

则相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V_4) = \frac{u(V_4)}{1 \text{ mL}} = \frac{0.004 08}{1} = 0.408\%$$

则样品前处理过程中所用量器带来的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V) = \sqrt{u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2) + u_{rel}^2(V_3) + u_{rel}^2(V_4)} = 0.526\%$$

则样品的前处理产生的相对标准不确定度  $u_{rel}(Q)$  为

$$u_{rel}(Q) = \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(V)} = 0.53\%$$

### 2.3.3 分析仪器的重复性产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(X)$

在同一条件下,对  $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的混合标准溶液连续测定 6 次,测得结果用 A 类不确定度进行评定,各农药的测定引入不确定度计算结果见表 3,按矩形分布处理,6 次测量的随机因素引入的标准不确定度为  $u(\bar{x}) = \frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}}$  ( $n=6$ ),相对标准不确定度为  $u_{rel}(X) = \frac{u(\bar{x})}{\bar{x}}$ <sup>[18]</sup>。

### 2.3.4 样品的加标回收率产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$

精密称取人参样品平行 9 份,每 3 份为一组,每一组分别加入  $0.010$ 、 $0.050$ 、 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  三个水平的 33 种禁用农药的混合标准溶液,按方法步骤处理后,分别进样、测定,产生的相对标准不确定度  $u_{rel}(R)$  按 2.3.3 的公式计算,结果见表 4。

表3 分析仪器的重复性产生的相对标准不确定度

Table 3. The relative standard uncertainty arising from the repeatability of analytical instruments

农药名称	$x_1$ / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$x_2$ / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$x_3$ / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$x_4$ / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$x_5$ / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$x_6$ / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$\bar{x}$ / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$S(x)$ /%	$u(\bar{x})$ / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$u_{rel}(X)$ /%
O-内吸磷	0.052 8	0.051 8	0.052 1	0.055 3	0.053 2	0.053 0	0.053 0	0.123 4	0.000 50	0.95
灭线磷	0.051 0	0.053 5	0.053 9	0.056 3	0.054 9	0.056 4	0.054 3	0.202 3	0.000 83	1.52
杀虫脒	0.049 7	0.050 2	0.051 1	0.049 8	0.052 1	0.049 0	0.050 3	0.111 3	0.000 45	0.90
治螟磷	0.050 0	0.052 8	0.052 3	0.054 6	0.053 4	0.055 1	0.053 0	0.182 5	0.000 75	1.41
甲拌磷	0.051 6	0.054 1	0.052 7	0.051 8	0.050 3	0.051 3	0.052 0	0.130 2	0.000 53	1.02
$\alpha$ -六六六	0.050 8	0.052 4	0.052 1	0.051 1	0.051 0	0.051 0	0.051 4	0.067 2	0.000 27	0.53
特丁硫磷	0.051 6	0.052 2	0.051 8	0.050 3	0.052 7	0.051 7	0.051 7	0.080 4	0.000 33	0.63
S-内吸磷	0.049 6	0.051 6	0.051 7	0.050 5	0.052 4	0.051 1	0.051 2	0.098 9	0.000 40	0.79
$\gamma$ -六六六	0.048 9	0.049 7	0.051 9	0.051 5	0.048 9	0.050 1	0.050 2	0.128 2	0.000 52	1.04
久效磷	0.048 6	0.049 1	0.047 7	0.048 4	0.049 2	0.051 8	0.049 1	0.141 4	0.000 58	1.18
$\beta$ -六六六	0.048 5	0.049 1	0.049 9	0.050 1	0.050 6	0.051 5	0.050 0	0.106 5	0.000 43	0.87
氟甲腈	0.049 1	0.050 1	0.050 5	0.049 9	0.051 9	0.050 5	0.050 3	0.092 4	0.000 38	0.75
$\delta$ -六六六	0.044 3	0.046 0	0.047 9	0.047 2	0.043 0	0.045 9	0.045 7	0.181 5	0.000 74	1.62
艾氏剂	0.049 5	0.050 9	0.050 7	0.051 0	0.051 2	0.052 1	0.050 9	0.084 1	0.000 34	0.67
甲基对硫磷	0.050 1	0.049 7	0.051 4	0.051 4	0.049 9	0.049 5	0.050 3	0.085 0	0.000 35	0.69
氟虫腈硫化物	0.050 5	0.051 9	0.051 8	0.050 8	0.051 5	0.052 6	0.051 5	0.076 8	0.000 31	0.61
氟虫腈	0.052 1	0.053 3	0.054 5	0.053 1	0.054 6	0.054 7	0.053 7	0.105 2	0.000 43	0.80
对硫磷	0.053 9	0.051 6	0.050 6	0.050 4	0.052 7	0.050 1	0.051 6	0.149 5	0.000 61	1.18
三氯杀螨醇	0.053 1	0.053 3	0.053 6	0.051 2	0.054 6	0.052 2	0.053 0	0.117 5	0.000 48	0.90
甲基异柳磷	0.051 0	0.051 1	0.051 9	0.052 5	0.052 7	0.050 5	0.051 6	0.088 6	0.000 36	0.70
水胺硫磷	0.042 7	0.043 9	0.044 9	0.043 5	0.042 2	0.043 8	0.043 5	0.095 3	0.000 39	0.89
$\alpha$ -硫丹	0.043 2	0.044 4	0.044 9	0.044 3	0.043 1	0.043 2	0.043 9	0.077 7	0.000 32	0.72
氟虫腈砒	0.051 7	0.050 4	0.051 5	0.052 2	0.052 4	0.051 5	0.051 6	0.070 3	0.000 29	0.56
狄氏剂	0.052 4	0.050 8	0.052 2	0.052 8	0.052 3	0.053 6	0.052 4	0.091 6	0.000 37	0.71
P.P'-DDE	0.050 2	0.050 7	0.051 0	0.053 5	0.052 2	0.051 0	0.051 4	0.120 8	0.000 49	0.96
克线磷	0.051 2	0.050 2	0.051 0	0.052 6	0.053 7	0.052 4	0.051 9	0.127 7	0.000 52	1.00
甲基硫环磷	0.049 3	0.048 6	0.050 5	0.047 1	0.050 9	0.048 1	0.049 1	0.144 8	0.000 59	1.20
除草醚	0.047 9	0.047 5	0.049 8	0.049 6	0.047 2	0.048 3	0.048 4	0.108 7	0.000 44	0.92
O.P'-DDT	0.051 9	0.050 9	0.050 7	0.049 5	0.050 8	0.052 8	0.051 1	0.113 0	0.000 46	0.90
$\beta$ -硫丹	0.050 5	0.049 9	0.049 2	0.048 3	0.050 2	0.047 3	0.049 2	0.123 2	0.000 50	1.02
P.P'-DDD	0.050 6	0.051 7	0.052 3	0.050 7	0.052 2	0.051 1	0.051 4	0.074 2	0.000 30	0.59
P.P'-DDT	0.049 4	0.050 9	0.048 7	0.051 1	0.050 0	0.051 5	0.050 3	0.108 6	0.000 44	0.88
硫丹硫酸酯	0.050 1	0.048 3	0.050 6	0.049 1	0.052 4	0.049 6	0.050 0	0.141 3	0.000 58	1.15
蝇毒磷	0.047 5	0.048 7	0.048 4	0.047 5	0.047 9	0.049 7	0.048 3	0.084 5	0.000 34	0.71

注： $x_1-x_6$ 表示混合标准溶液连续6次测定的结果； $\bar{x}$ 表示混合标准溶液连续6次测定结果的平均值； $S(x)$ 表示混合标准溶液连续6次测定结果的标准偏差。

表4 样品的加标回收率产生的相对标准不确定度

Table 4. The relative standard uncertainty arising from the recovery rate of samples

添加水平 农药名称	回收率 $P$ (%)									$\bar{P}$	$u_{rel} (R)$ /%
	0.010 mg · kg <sup>-1</sup>			0.050 mg · kg <sup>-1</sup>			0.20 mg · kg <sup>-1</sup>				
O-内吸磷	77.80	79.40	82.20	86.20	78.30	77.10	80.07	83.87	80.20	80.57	1.24
灭线磷	92.53	96.20	80.07	100.00	88.50	85.40	101.80	91.40	93.00	92.10	2.49
杀虫脒	73.53	79.33	74.67	82.60	78.00	81.40	105.80	105.00	103.60	87.10	5.20
治螟磷	81.60	97.53	75.13	100.50	85.60	85.80	100.80	87.60	92.60	89.68	3.28
甲拌磷	83.53	99.87	73.47	99.20	87.10	83.80	107.00	88.20	94.60	90.75	3.79
α-六六六	86.00	96.47	77.20	96.40	88.00	83.00	105.60	87.20	89.20	89.90	3.12
特丁硫磷	82.93	96.93	75.27	99.00	87.40	83.70	102.60	88.40	92.80	89.89	3.24
S-内吸磷	81.60	93.07	73.80	94.50	85.20	81.30	98.20	88.40	89.40	87.27	2.91
γ-六六六	88.00	96.33	80.13	97.70	89.40	82.30	105.80	91.00	91.80	91.38	2.88
久效磷	96.87	101.40	93.33	102.90	107.60	100.30	113.20	107.00	100.00	102.51	1.95
β-六六六	92.87	102.13	84.40	103.00	98.20	86.80	103.60	100.60	99.60	96.80	2.45
氟甲腈	101.27	102.47	92.80	117.60	107.90	99.20	117.20	112.40	112.20	107.00	2.67
δ-六六六	103.87	103.47	96.13	113.00	114.00	95.30	115.60	110.40	106.20	106.44	2.34
艾氏剂	75.53	82.07	75.60	81.70	75.90	76.90	87.60	80.60	80.60	79.61	1.69
甲基对硫磷	104.53	102.13	100.53	111.20	110.20	110.10	119.40	118.40	119.40	110.65	2.20
氟虫腈硫化物	92.73	101.47	85.93	108.90	102.00	93.10	110.80	102.00	105.60	100.28	2.72
氟虫腈	92.00	100.40	85.73	107.70	99.80	92.80	107.00	102.20	103.00	98.96	2.48
对硫磷	105.93	105.87	94.73	116.50	108.10	99.30	121.60	111.80	107.80	107.96	2.52
三氯杀螨醇	81.73	89.87	76.07	92.10	86.00	79.10	91.00	87.40	87.60	85.65	2.15
甲基异柳磷	88.13	99.07	82.00	101.50	93.40	86.80	101.20	96.80	96.80	93.97	2.45
水胺硫磷	96.27	98.07	89.13	98.70	102.10	103.50	105.80	99.80	96.60	98.89	1.63
α-硫丹	89.80	85.40	80.13	88.50	80.90	87.80	83.20	82.60	82.40	84.53	1.38
氟虫腈砒	101.80	106.20	89.87	119.30	108.10	96.60	119.40	111.20	109.80	106.92	3.04
狄氏剂	84.60	92.93	77.60	95.00	87.60	81.10	96.60	89.20	91.00	88.40	2.40
P.P'-DDE	78.73	86.40	73.93	87.60	82.90	75.60	87.40	83.60	85.60	82.42	2.08
克线磷	86.40	96.60	77.60	98.80	91.40	84.50	103.20	94.80	92.60	91.77	2.86
甲基硫环磷	103.73	104.87	97.40	107.60	116.80	105.10	120.60	113.00	105.80	108.32	2.21
除草醚	102.93	106.47	90.47	108.60	114.10	95.60	117.80	111.00	106.60	105.95	2.72
O.P'-DDT	86.73	93.60	73.53	91.30	88.80	77.20	95.60	88.40	86.20	86.82	2.78
β-硫丹	84.73	96.93	79.93	94.70	85.70	78.20	87.20	93.80	90.40	87.95	2.48
P.P'-DDD	86.00	94.67	79.13	96.10	90.40	81.60	96.80	90.80	91.60	89.68	2.32
P.P'-DDT	101.67	102.93	82.13	102.50	100.70	85.80	105.40	102.20	96.00	97.70	2.81
硫丹硫酸酯	118.00	114.07	114.47	111.90	117.40	103.10	108.80	115.60	107.00	112.26	1.49
蝇毒磷	120.27	118.07	104.87	122.40	124.10	111.80	119.80	114.20	114.80	116.70	1.71

注:  $\bar{P}$ 表示三个水平下33种禁用农药的平均回收率结果。

### 2.3.5 分析仪器测定产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(E)$

根据计量检定证书查知, 气相色谱-串联质谱的相对标准不确定度  $u_{rel}(E) = 3\%$ 。

## 2.4 相对合成标准不确定度 $u_{crel}$

在测定人参中 33 种农药残留时引入了 5 个不确定度, 且各测量不确定度分量之间独立, 通过公式 5 计算相对合成标准不确定度<sup>[19]</sup>, 式中,  $u_{rel}(S)$  为标准溶液配制产生的相对标准不确定度,  $u_{rel}(Q)$  为样品的前处理产生的相对标准不确定度,  $u_{rel}(X)$  为分析仪器的重复性产生的相对标准不确定度,  $u_{rel}(R)$  为样品的加标回收率产生的相

对标准不确定度,  $u_{rel}(E)$  为分析仪器测定产生的相对标准不确定度, 结果见表 5。

$$u_{crel} = \sqrt{u_{rel}^2(S) + u_{rel}^2(Q) + u_{rel}^2(X) + u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(E)} \quad \text{公式 5}$$

## 2.5 扩展不确定度 $U$

当测试样品中 33 种农药残留的测量值  $y$  分别为 0.010、0.050、0.20  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 依据 JJF 1135—2005 《化学分析测量不确定度评定》<sup>[20]</sup>, 在 95% 置信水平下, 取包含因子  $k=2$ , 其相对扩展不确定度为  $U_{REL} = 2 \times u_{crel}$ , 则扩展不确定度为  $U = y \cdot U_{REL}$ , 结果见表 6。

表5 人参中33种农药残留的相对合成标准不确定度

Table 5. The relative synthetic standard uncertainty of 33 pesticide residues in ginseng

农药名称	标准溶液的配制	样品的前处理	分析仪器的	样品的加标	分析仪器的	相对合成标准
	过程 $u_{rel}(S)$	过程 $u_{rel}(Q)$	重复性 $u_{rel}(X)$	回收率 $u_{rel}(R)$	测定 $u_{rel}(E)$	不确定度 $u_{crel}$
O-内吸磷	1.08%	0.53%	0.95%	1.24%	3.00%	3.59%
灭线磷	1.56%	0.53%	1.52%	2.49%	3.00%	4.50%
杀虫脒	1.56%	0.53%	0.90%	5.20%	3.00%	6.29%
治螟磷	1.56%	0.53%	1.41%	3.28%	3.00%	4.95%
甲拌磷	1.08%	0.53%	1.02%	3.79%	3.00%	5.08%
$\alpha$ -六六六	1.56%	0.53%	0.53%	3.12%	3.00%	4.66%
特丁硫磷	1.56%	0.53%	0.63%	3.24%	3.00%	4.75%
S-内吸磷	1.56%	0.53%	0.79%	2.91%	3.00%	4.56%
$\gamma$ -六六六	1.56%	0.53%	1.04%	2.88%	3.00%	4.59%
久效磷	1.08%	0.53%	1.18%	1.95%	3.00%	3.95%
$\beta$ -六六六	1.56%	0.53%	0.87%	2.45%	3.00%	4.30%
氟甲腈	1.56%	0.53%	0.75%	2.67%	3.00%	4.40%
$\delta$ -六六六	1.56%	0.53%	1.62%	2.34%	3.00%	4.45%
艾氏剂	1.56%	0.53%	0.67%	1.69%	3.00%	3.87%
甲基对硫磷	1.56%	0.53%	0.69%	2.20%	3.00%	4.13%
氟虫腈硫化物	1.56%	0.53%	0.61%	2.72%	3.00%	4.41%
氟虫腈	1.56%	0.53%	0.80%	2.48%	3.00%	4.30%
对硫磷	1.56%	0.53%	1.18%	2.52%	3.00%	4.41%
三氯杀螨醇	1.56%	0.53%	0.90%	2.15%	3.00%	4.14%
甲基异柳磷	1.08%	0.53%	0.70%	2.45%	3.00%	4.12%
水胺硫磷	1.56%	0.53%	0.89%	1.63%	3.00%	3.89%
$\alpha$ -硫丹	1.56%	0.53%	0.72%	1.38%	3.00%	3.76%
氟虫腈砒	1.08%	0.53%	0.56%	3.04%	3.00%	4.47%
狄氏剂	1.08%	0.53%	0.71%	2.40%	3.00%	4.09%
P.P'-DDE	1.56%	0.53%	0.96%	2.08%	3.00%	4.12%
克线磷	1.56%	0.53%	1.00%	2.86%	3.00%	4.57%
甲基硫环磷	1.08%	0.53%	1.20%	2.21%	3.00%	4.09%
除草醚	1.56%	0.53%	0.92%	2.72%	3.00%	4.47%
O.P'-DDT	1.56%	0.53%	0.90%	2.78%	3.00%	4.50%
$\beta$ -硫丹	1.56%	0.53%	1.02%	2.48%	3.00%	4.35%



续表5

农药名称	标准溶液的配制	样品的前处理	分析仪器的	样品的加标	分析仪器的	相对合成标准
	过程 $u_{rel}(S)$	过程 $u_{rel}(Q)$	重复性 $u_{rel}(X)$	回收率 $u_{rel}(R)$	测定 $u_{rel}(E)$	不确定度 $u_{crel}$
P.P'-DDD	1.56%	0.53%	0.59%	2.32%	3.00%	4.18%
P.P'-DDT	1.08%	0.53%	0.88%	2.81%	3.00%	4.37%
硫丹硫酸酯	1.56%	0.53%	1.15%	1.49%	3.00%	3.91%

表6 人参中33种农药残留的扩展不确定度

Table 6. The extended uncertainty of 33 pesticide residues in ginseng

农药名称	U		
	0.010	0.050	0.20
	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
O-内吸磷	± 0.000 718	± 0.003 59	± 0.014 4
灭线磷	± 0.000 900	± 0.004 50	± 0.018 0
杀虫脒	± 0.001 258	± 0.006 29	± 0.025 2
治螟磷	± 0.000 990	± 0.004 95	± 0.019 8
甲拌磷	± 0.001 016	± 0.005 08	± 0.020 3
α-六六六	± 0.000 932	± 0.004 66	± 0.018 6
特丁硫磷	± 0.000 950	± 0.004 75	± 0.019 0
S-内吸磷	± 0.000 912	± 0.004 56	± 0.018 2
γ-六六六	± 0.000 918	± 0.004 59	± 0.018 4
久效磷	± 0.000 790	± 0.003 95	± 0.015 8
β-六六六	± 0.000 860	± 0.004 30	± 0.017 2
氟甲腈	± 0.000 880	± 0.004 40	± 0.017 6
δ-六六六	± 0.000 890	± 0.004 45	± 0.017 8
艾氏剂	± 0.000 774	± 0.003 87	± 0.015 5
甲基对硫磷	± 0.000 826	± 0.004 13	± 0.016 5
氟虫腈硫化物	± 0.000 882	± 0.004 41	± 0.017 6
氟虫腈	± 0.000 860	± 0.004 30	± 0.017 2
对硫磷	± 0.000 882	± 0.004 41	± 0.017 6
三氯杀螨醇	± 0.000 828	± 0.004 14	± 0.016 6
甲基异柳磷	± 0.000 824	± 0.004 12	± 0.016 5
水胺硫磷	± 0.000 778	± 0.003 89	± 0.015 6
α-硫丹	± 0.000 752	± 0.003 76	± 0.015 0
氟虫腈砒	± 0.000 894	± 0.004 47	± 0.017 9
狄氏剂	± 0.000 818	± 0.004 09	± 0.016 4
P.P'-DDE	± 0.000 824	± 0.004 12	± 0.016 5
克线磷	± 0.000 914	± 0.004 57	± 0.018 3
甲基硫环磷	± 0.000 818	± 0.004 09	± 0.016 4
除草醚	± 0.000 894	± 0.004 47	± 0.017 9
O.P'-DDT	± 0.000 900	± 0.004 50	± 0.018 0
β-硫丹	± 0.000 870	± 0.004 35	± 0.017 4
P.P'-DDD	± 0.000 836	± 0.004 18	± 0.016 7
P.P'-DDT	± 0.000 874	± 0.004 37	± 0.017 5
硫丹硫酸酯	± 0.000 782	± 0.003 91	± 0.015 6

### 3 讨论

测量不确定度评定是检测工作科学性和准确性的体现，也是实验室提高检验结果可靠性的重要保障。本研究对采用气相色谱-串联质谱法进行人参中禁用33种农药残留测定的方法进行了较全面的分析，通过对各分量的相对不确定度评定可见，影响方法不确定度的因素主要来自样品的加标回收率，通过分析不确定度分量的引入过程，发现可从四个方面降低测量不确定度：首先，人参是一种基质成分较复杂的药食同源植物，含有较多有机酸、糖类、酚类、脂肪酸和亲脂性色素等极性物质，对农药残留检测会产生干扰，检测时需加入更多的净化试剂，因此，在研究过程中应该结合人参的特点找出最优的净化组合，可在一定程度上降低方法的测量不确定度。其次，在研究过程中，从被测农药标准物质到标准储备液，再到标准工作液，配制过程经过了逐级稀释，若可以简化标准工作液的配制过程，则可有效降低测量不确定度。第三，在加入标准溶液时，应使用精度更高的量具代替移液器，可减小测量数据的不确定度。最后，定期做好检测仪器的校准和日常维护，仪器校准和期间核查后应及时评价，在检测人员不变的前提下，经过一次计算获得的不确定度数值在检定周期内可以持续有效使用，既保证了检测结果的准确性、质量判定的科学性，又方便了实际应用。

综上所述，本研究通过采用气相色谱-串联质谱法同时测定人参中33种农药残留量的不确定度评定，从标准溶液的配制、样品的前处理、分析仪器的重复性、样品的加标回收率和分析仪器测量引入的标准不确定度进行分析，发现影响不确定度的因素主要来自样品的加标回收率。因此，在实验过程中要加强操作的规范性，适当增加平行样品的测定次数，定期对仪器进行维护和检定，同时提高操作人员的熟练水平，以尽可能地降低检测过程引入的不确定度，保证检测结果的准确性。

## 参考文献

- Hyun SH, Bhilare KD, In G, et al. Effects of *Panax ginseng* and ginsenosides on oxidative stress and cardiovascular diseases: pharmacological and therapeutic roles[J]. J Ginseng Res, 2022, 46(1): 33–38. DOI: 10.1016/j.jgr.2021.07.007.
- Wu PL, Gu MY, Wang YJ, et al. Transfer of organochlorine pesticide residues during household and industrial processing of ginseng[J]. J Food Qual, 2020, 2020(3): 1–9. DOI: 10.1155/2020/5946078.
- 孟欣欣, 许焯炜, 侯志广, 等. 同时测定鲜人参中 33 种农药残留 GC-MS 快速检测方法[J]. 农药, 2014, 53(5): 353–355. [Meng XX, Xu XW, Hou ZG, et al. Determination of 33 pesticides in *Panax ginseng* using GC-MS[J]. Agrochemicals, 2014, 53(5): 353–355.] DOI: 10.16820/j.cnki.1006-0413.2014.05.014.
- 李伟, 王莹, 刘伟. 人参、西洋参非药用部位开发与利用研究进展[J]. 吉林农业大学学报, 2021, 43(4): 383–392. [Li W, Wang Y, Liu W. Research progress on development and utilization of non-medicinal parts of *Panax ginseng* and *Panax quinquefolium*[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2021, 43(4): 383–392.] DOI: 10.13327/j.jjlau.2021.1264.
- 孙海, 钱佳奇, 张小波, 等. 人参农药残留研究进展[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(6): 1427–1432. [Sun H, Qian JQ, Zhang XB, et al. Research progress on pesticide residues of *Panax ginseng*[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2022, 47(6): 1427–1432.] DOI: 10.19540/j.cnki.cjcm.20211209.101.
- 乔永飞, 王馨翊, 冯涛, 等. 人参农药残留的检测方法及去除技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(24): 140–151. [Qiao YF, Wang XY, Feng T, et al. Research progress on detection methods and removal techniques of ginseng pesticide residues[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(24): 140–151.] DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2023.24.020.
- 王嘉琦, 金书含, 高海云, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定不同产地人参中 147 种农药残留[J]. 中草药, 2023, 54(14): 4662–4671. [Wang JQ, Jin SH, Gao HY, et al. Determination of 147 pesticide residues in *Panax ginseng* from different producing areas by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2023, 54(14): 4662–4671.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.14.027.
- 宋莹莹, 郭畅冰, 岳乐乐, 等. 人参中腐霉利农药残留量测定研究[J]. 人参研究, 2020, 32(2): 13–15. [Song YY, Guo CB, Yue LL, et al. Determination of procymidone pesticide residues in ginseng[J]. Ginseng Research, 2020, 32(2): 13–15.] DOI: 10.19403/j.cnki.1671-1521.2020.02.003.
- 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. [Li J, Cai T, Dai HJ, et al. Evaluation of measurement uncertainty for the determination of pyridaben and other nine pesticide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(14): 311–322.] DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090073.
- 宋莹莹, 徐芳菲, 郭畅冰, 等. 气相色谱法测定人参中十六种有机氯含量的不确定度评定[J]. 人参研究, 2020, 32(4): 17–21. [Song YY, Xu FF, Guo CB, et al. Evaluation of uncertainty in determination of 16 organochlorine in Ginseng[J]. Ginseng Research, 2020, 32(4): 17–21.] DOI: 10.19403/j.cnki.1671-1521.2020.04.004.
- 洪泽淳, 熊含鸿, 刘莹莹, 等. 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[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 239–245. [Hong ZC, Xiong HH, Liu YY, et al. Evaluation of measurement uncertainty in the determination of 16 kinds of organophosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(3): 239–245.] DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020.03.040.
- 毕融冰, 孙海, 赵卉, 等. QuEChERS-LC-MS/MS 法快速测定人参、西洋参、三七中 61 种农药残留[J/OL]. 特产研究, 1–16. (2023–12–29). [Bi RB, Sun H, Zhao H, et al. Determination of 61 pesticide residues in *Panax ginseng*, *Panax quinquefolium*, *Panax notoginseng* by QuEChERS/LC-MS/MS[J/OL]. Special Wild Economic Animal and Plant Research, 1–16 (2023–12–29).] DOI: 10.16720/j.cnki.tcyj.2023.243.
- 国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家计量技术规范 JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示[S]. (2012–12–03). [State Administration for Quality Supervision, Inspection and Quarantine. People's Republic of China National Metrology Technical Code JJF

- 1059.1—2012 Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement[S]. (2012—12—03).] <http://jjg.spc.org.cn/resmea/standard/JJF%25201059.1-2012/>.
- 14 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. [Liu TF, Zhang L, Yang DF, 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.] DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040006.
- 15 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. [Li Q. Measurement uncertainty and quality judgement of determination of pesticide residue in vegetable with gas chromatography[J]. Journal of Yulin College, 2020, 30(6): 32-37.] DOI: 10.16752/j.cnki.jylu.2020.06.007.
- 16 陆振华, 于丽芳, 蔡丹萍, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定茶叶中水胺硫磷农药残留的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2022, 38(10): 55-60, 68. [Lu ZH, Yu LF, Cai DP, et al. Uncertainty evaluation for determination of isocarbophos residues in tea by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2022, 38(10): 55-60, 68.] DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90186.
- 17 李贵军, 袁彩霞, 洪霞, 等. 气相色谱-质谱法测定黄瓜中氧乐果农药残留量的不确定度评定[J]. 现代食品, 2021, 27(13): 205-208. [Li GJ, Yuan CX, Hong X, et al. Evaluation of uncertainty in the determination of omethoate pesticide residues in cucumber by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Modern Food, 2021, 27(13): 205-208.] DOI: 10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2021.13.056.
- 18 阳曦, 陈慧斐, 向世杰. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1136-1141. [Yang X, Chen HF, Xiang SJ. Uncertainty evaluation for determination of chlorpyrifos-methyl residues in cabbage by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(3): 1136-1141.] DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.03.056.
- 19 汤逸飞, 屠雨晨, 黄芳, 等. 基于 QuEChERS-气相色谱三重四级杆串联质谱内标法测定结球甘蓝中 30 种农药残留的不确定度评定[J]. 计量科学与技术, 2022, 66(2): 25-32, 8. [Tang YF, Tu YC, Huang F, et al. Uncertainty evaluation for measurements of 30 pesticide residues in brassica oleracea by a QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry method[J]. Metrology Science and Technology, 2022, 66(2): 25-32, 8.] DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2020.0395.
- 20 国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家计量技术规范 JJF 1135—2005 化学分析测量不确定度评定[S]. (2005—09—05). [State Administration for Quality Supervision, Inspection and Quarantine. People's Republic of China National Metrology Technical Code JJF 1135—2005 Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis Measurement[S]. (2005—09—05).] <http://jjg.spc.org.cn/resmea/standard/JJF%25201135-2005/>.

收稿日期: 2024 年 03 月 15 日 修回日期: 2024 年 04 月 24 日  
本文编辑: 张 苗 黄 笛

引用本文: 宋莹莹, 李健豪, 郭畅冰, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定人参中 33 种农药残留量的不确定度评定[J]. 数理医药学杂志, 2024, 37(5): 323-333. DOI: 10.12173/j.issn.1004-4337.202403078.  
Song YY, Li JH, Guo CB, et al. Uncertainty evaluation for simultaneous determination of 33 pesticide residues in ginseng by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Mathematical Medicine, 2024, 37(5): 323-333. DOI: 10.12173/j.issn.1004-4337.202403078.