

UPLC-MS/MS 法测定元胡中 4 种有机磷农药残留的不确定度评定

刁银军¹, 刘莉², 肖珊美¹, 杨德毅², 洪佳琪¹, 沈一蕾¹

(1. 金华职业技术学院, 浙江金华 321017; 2. 金华市农产品质量综合监督检查中心, 浙江金华 321017)

摘要 [目的] 对采用超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定元胡中 4 种有机磷农药残留的不确定度进行评估。[方法] 根据 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》中的有关规定, 采用 UPLC-MS/MS 法测定元胡中 4 种有机磷农药残留。建立测定元胡中 4 种有机磷残留量不确定度的数学模型, 逐层对不确定度来源进行分析, 计算各不确定度分量并合成出标准不确定度和扩展不确定度。[结果] 当试样中马拉硫磷含量为 0.048 57 μg/kg 时, 其扩展不确定度为 (0.048 57 ± 0.011 55) μg/kg, 包含因子 $k=2$; 当试样中氧化乐果含量为 0.065 34 μg/kg 时, 其扩展不确定度为 (0.065 34 ± 0.016 41) μg/kg, 包含因子 $k=2$; 当试样中水胺硫磷含量为 0.043 14 μg/kg 时, 其扩展不确定度为 (0.043 14 ± 0.011 02) μg/kg, 包含因子 $k=2$; 当试样中三唑磷含量为 0.058 36 μg/kg 时, 其扩展不确定度为 (0.058 36 ± 0.013 02) μg/kg, 包含因子 $k=2$ 。[结论] 影响测定结果不确定度的主要来源为添加回收、标准溶液配制的准确性、测定重复性和方法的准确度, 其他因素的影响相对较小。

关键词 不确定度评定; 有机磷农药残留; 元胡; 超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)

中图分类号 S-03 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)06-0157-05

Uncertainty Evaluation of Determination of Organic Organophosphorus Residues in *Corydalis yanhusuo* by UPLC-MS/MS

DIAO Yin-jun¹, LIU Li², XIAO Shan-mei¹ et al (1. Jinhua Polytechnical, Jinhua, Zhejiang 321017; 2. Jinhua Comprehensive Quality Supervision and Testing Center of Agricultural Products, Jinhua, Zhejiang 321017)

Abstract [Objective] This study aimed to evaluate the uncertainty of measurement in the determination of organic organophosphorus residues in *Corydalis yanhusuo* by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). [Method] According to JJF 1135-2005. *Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis Measurement* and JJF 1059.1-2012 *Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement*, a mathematical model was established for uncertainty evaluation. The sources of uncertainty that may be introduced were analyzed and each component of uncertainty was quantified for the calculation of the combined uncertainty. [Result] The expanded uncertainty of (0.048 57 ± 0.011 55) μg/kg ($k=2$) was obtained for the determination of the presence of 0.048 57 μg/kg malathion; the uncertainty of (0.043 14 ± 0.011 02) μg/kg ($k=2$) was obtained for the determination of the presence of 0.043 14 μg/kg isocarbophos; the uncertainty of (0.065 34 ± 0.016 41) μg/kg ($k=2$) was obtained for the determination of the presence of 0.065 34 μg/kg omethoate; the uncertainty of (0.058 36 ± 0.013 02) μg/kg ($k=2$) was obtained for the determination of the presence of 0.058 36 μg/kg triazophos. [Conclusion] The preparation of standard solution, curve fitting and measurement repeatability were found to be the main sources of uncertainty.

Key words Uncertainty evaluation; Organic organophosphorus residues; *Corydalis yanhusuo*; Ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS)

元胡(*Corydalis yanhusuo*)又名延胡索或玄胡,是罂粟科紫堇属植物延胡索的干燥块茎,味微苦,微辛温,有活血化瘀、理气止痛的功效,主治胃痛、胸腹痛、疝痛、痛经、月经不调、产后淤血、跌打损伤等疾病,是妇科、伤科的常用药^[1-6]。随着生活水平的不断提高,人们的保健意识不断增强,中药材倍受青睐。然而目前市售中药材多为人工栽培,为抵抗病虫害侵袭,在中草药的生产期会喷洒大量杀虫剂,这就使农药残留成为制约中药安全使用的首要问题,对中草药农药残留量检测技术的研究显得尤为重要^[7-8]。

测量不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性、与测量结果相关性的参数,其数值的大小反映了测量结果质量的高低,并直接与检验结果的合格判定相关^[8]。超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定元胡中 4 种有机磷农药残留方法与标准推荐的方法相比,更简便和环保,然而该方法非标准检测方法,为确保检测数据准确可靠以及测量结果的表达和质量评定更规范,有必要对该方法进行测量不确定度的评估。同时,不确定度的评估在方法确认和量值溯源方面 also 具有重要意义。为此,笔者按照 JJF 1059.1—2012

《测量不确定度评定与表示》以及 CNAS. GL06《化学分析中不确定度的评估指南》规定的方法和程序,对新建立的超高效液相色谱-串联质谱法测定元胡中 4 种有机磷的方法进行了不确定度的评估,分析了不确定度的主要来源,以期找出影响测定结果的主要因素,对这些因素进行重点控制,从而提高检测质量^[9-14]。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验样品。元胡干燥样品购于浙江磐安药材市场。

1.1.2 试剂。甲醇、乙腈均为色谱纯;甲酸、乙酸、异丙醇、乙酸铵、高氯酸、氢氧化钠、乙酸乙酯、叔丁基甲醚均为分析纯。

1.1.3 仪器。Waters UPLC/ Xevo TQ-MS-MS(配电喷雾电离源),美国 Waters 公司;组织匀浆仪、混合器,德国 IKA 公司;Milli-Q 超纯水净化系统,美国 Millipore 公司;N-EVAP112 氮吹仪,美国 Organonation Associates Inc 公司;电热恒温水浴锅,上海浦东荣丰科学仪器有限公司;3-15 离心机,德国 Sigma 公司;微孔有机过滤膜(0.22 μm)。

1.2 方法

1.2.1 色谱条件。色谱柱:ACQUITYBEH C₁₈ 2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm;柱温:40 ℃;样品室温度:20 ℃;流速:0.4 mL/min;流动相:甲醇(A)和 0.1% 甲酸水溶液(B)。梯度

基金项目 浙江省公益技术应用研究分析测试项目(2016C37009)。
作者简介 刁银军(1976—),男,江苏泰州人,讲师,硕士,从事天然药物分析。
收稿日期 2017-12-07

洗脱程序:0~1.5 min,10% A;1.5~4.0 min,10% A→50% A;4.0~8.0 min,50% A→90% A;8.0~10.5 min,90% A;10.5~10.6 min,90% A→10% A;>10.6~13.0 min,10% A。进样。

1.2.2 质谱条件。离子源:电喷雾离子源(ESI);离子源温

度:150 ℃;监测方式:多反应监测(MRM),质谱采集参数见表1;毛细管电压:3.0 kV;脱溶剂气(氮气)温度:500 ℃;脱溶剂气流速:800 L/h;锥孔反吹气(氮气)流速:40 L/h;碰撞气(氩气)流速:0.15 mL/min;定量方式:外标法。

表1 MRM 监测模式下4种农药的质谱采集参数

Table 1 Mass spectrum collection parameters of 4 pesticides under MRM monitoring mode

化合物 Compound	母离子 Mother ion	子离子对 Sub ion pair (<i>m/z</i>)	锥孔电压 Taper hole voltage //V	碰撞能量 Collision energy //V
马拉硫磷 Marla sulphur phosphorous	331.0	127,99	18	12,10
氧化乐果 Omethoate	213.9	124.86,182.93	18	22,10
三唑磷 Triazophos	314.1	286,161.9	30	18,35
水胺硫磷 Isocarbofos	288.0	288.0,228	10	13,32

1.2.3 样品前处理。将中药材样品用切片机切割、粉碎机粉碎,过20目筛,-20 ℃保存,备用。称取5.00 g元胡样品,置于250 mL样品瓶中,加入约1g助滤剂,摇匀,加入50 mL二氯甲烷,超声提取30 min,抽滤,用30 mL二氯甲烷分2~3次洗涤残渣,合并滤液,于45 ℃下旋蒸浓缩至约5 mL,转移至盛有40 mL质量分数为10%的氯化钠溶液的分液漏斗中,混匀,加入二氯甲烷(40 mL×2),振荡提取2 min;有机相用10 g无水硫酸钠脱水,于45 ℃下减压浓缩至近干,用氮气吹干,用5 mL正己烷溶解并定容,待净化。

氨基固相萃取柱用5 mL二氯甲烷-甲醇(95:5)活化,将样品转移至固相萃取柱中,用二氯甲烷-甲醇(95:5)洗涤样品瓶,每次4 mL,洗涤2次,并将洗涤液全部转入固相萃取柱中,收集全部流出液,在40 ℃水浴条件下氮气吹至近干,用5 mL乙腈复溶,过0.22 μm有机相滤膜,待测。

2 结果与分析

2.1 不确定度分析

2.1.1 数学模型的建立。有机磷农残量计算:

$$x=c\times(v/m)$$

式中, x 为试样中被测物残留量,μg/kg; c 为从标准工作曲线得到的试样溶液中被测组分的质量浓度,ng/mL; v 为试样溶液最终定容体积,mL; m 为试样溶液所代表试样的质量,g。

2.1.2 不确定度来源分析。根据JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》,从标准样品的制备、样品处理到有机磷农残测定数学模型分析,有机磷农药残留的不确定度来源主要包括:①标准溶液引入的不确定度。包括标准物质本身引入的不确定度、标准工作溶液配制过程中引入的不确定度,校准曲线拟合引入的不确定度。②样品处理过程产生的不确定度。包括样品称量、样品定容及添加回收率产生的不确定度。③由样品重复测定产生的不确定度。④分析仪器引入的不确定度^[15-16]。元胡中4种有机磷农残测定不确定度来源见图1。

2.2 不确定度分量的评定

2.2.1 标准物质引入的不确定度。

2.2.1.1 标准品纯度引入的不确定度 $U_{rel(p)}$ 。根据标准证

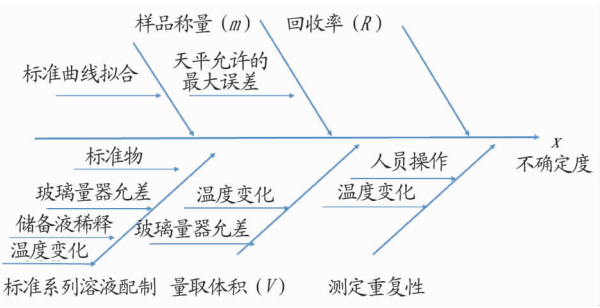


图1 气相色谱法测定元胡中4种有机磷残留量的不确定度来源

Fig.1 Uncertainty source for determination of four organophosphorus pesticides in *Corydalis yanhusuo* with UPLC-MS/MS

书,马拉硫磷、氧化乐果、水胺硫磷、三唑磷提供的不确定度分别是±0.032、±0.140、±0.120、±0.190 μg/mL,标准溶液的浓度均为100.00 μg/mL。则马拉硫磷、氧化乐果、水胺硫磷、三唑磷相对不确定度分别为0.000 32、0.001 400、0.001 20、0.001 90。

2.2.1.2 标准储备液定容体积引入的不确定度 $U_{rel(v)}$ 。根据JJG 196—2006《常用玻璃量器》规定,20 ℃时100 L移液枪容量允差为±2 μL,假设为矩形分布,其标准不确定度为 $U_{(v1)}=1.154\ 7$,相对不确定度 $U_{rel(v1)}=0.011\ 55$ 。

10 mL容量瓶(A级)允许误差为±0.02 mL,假设为矩形分布,其标准不确定度为 $U_{(10v)}=0.011\ 55$,相对不确定度 $U_{rel(10v)}=0.001\ 155$ 。

乙腈溶液的体积膨胀系数 $\beta_{乙腈/℃}=1.37\times10^{-3}$,实验室温度为(20±3)℃,假设温度波动呈均匀分布,故由温度引起的相对不确定度为 $U_{rel(1t)}=0.002\ 373$ 。

故由配制标准工作溶液时引入的相对不确定度为 $U_{rel(v)}=0.011\ 85$ 。

2.2.1.3 标准系列溶液配制过程产生的不确定度 $U_{rel(ms)}$ 。由配制标准系列溶液时引入的相对不确定度 $U_{rel(ms)}$ 。用单标吸量管和移液枪移取标准工作溶液于10 mL单标线容量瓶(A级)中,用乙腈定容,摇匀,得到质量浓度分别为5、20、50、100、200 μg/L的标准系列溶液。由配制标准系列溶液引

入的相对不确定度见表 2。

表 2 配制标准系列溶液引入的相对不确定度
Table 2 Uncertainty during standard solution dilution

标准溶液浓度 Standard solution concentration // μg/L	吸量管 Pipette				容量瓶 Volumetric flask				温度 Temperature			相对不确定度 Relative uncertainty	合成相对不确定度 Synthesis relative uncertainty
	规格 Specific-ations	允许误差 Permissible error	不确定度 Uncert-ainty	相对不 确定度 Relative uncertainty	规格 Specifi-cations mL	允许误差 Permissible error	不确定度 Uncert-ainty	相对不 确定度 Relative uncertainty	温度误差 Temperature error ℃	乙腈体积 膨胀系数 The volume expansion coefficient of acetonitrile	相对不 确定度 Relative uncertainty		
5	50 μL	±1.500	0.612 400	0.012 250	10	±0.020	0.011 55	0.001 155	±3	1.37 × 10 ⁻³	0.002 373	0.012 530	0.015 684 87
20	200 μL	±3.000	1.224 700	0.006 124								0.006 668	
50	500 μL	±7.500	3.061 900	0.006 124								0.006 668	
100	1 mL	±0.007	0.002 858	0.002 858								0.003 890	
200	2 mL	±0.010	0.004 082	0.002 041								0.003 336	

2.2.1.4 标准曲线拟合产生的不确定度 $U_{rel(sv)}$ 。取对应质量浓度为 5、20、50、100、200 μg/L 的 5 种标准系列溶液各 10 μL 分别测定,根据相应的色谱峰面积(A_i),拟合而成的线性回归方程为 $A = aC + b$,其中, a 为斜率, b 为截距,测定数据及计算结果如表 3 所示。由标准曲线拟合产生的不确定度为:

$$U_{rel(sv)} = \frac{S_R}{a} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C_{\overline{x}})^2}{\sum_{i=1}^n (C_0 - C_i)^2}}$$

式中, S_R 为标准溶液峰面积残差的标准差,计算方法为:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A - (aC + b)]^2}{n - 2}}$$

n 为测定次数,该试验中 5 个质量浓度依次测定, $n = 15$; p 为对 C 的测定次数, $p = 6$ 。

对设计阳性样品中马拉硫磷、氧化乐果、三唑磷、水胺硫磷含量进行 6 次测定,根据峰面积大小,由线性回归方程求得平均含量分别为 0.048 57、0.065 34、0.043 14、0.058 36 μg/kg。

计算出元胡中马拉硫磷、氧化乐果、三唑磷、水胺硫磷标准曲线拟合产生的不确定度分别为 0.013 09、0.020 287、0.005 737、0.023 98。

2.2.1.5 标准物质纯度、配制、稀释和拟合工作曲线的合成不确定度 $U_{rel(sp)}$

$$U_{rel(sp)} = \sqrt{U_{rel(p)}^2 + U_{rel(v)}^2 + U_{rel(ms)}^2 + U_{rel(sv)}^2}$$

表 3 标准曲线拟合回归方程及相关系数
Table 3 Uncertainty resulting from least square curve fitting

化合物 Compound	峰面积 Peak area	质量浓度 Mass concentration//μg/L	回归方程 The regression equation	R
马拉硫磷 Marla sulphur phosphorous	3 461.50 9 443.80 22 139.10 44 527.60 82 353.86	5 20 50 100 200	$Y = 406.94X + 1\ 864.31$	0.999 7
氧化乐果 Omethoate	126 262.50 590 119.00 1 165 332.00 2 473 287.00 5 616 997.00	5 20 50 100 200	$Y = 27\ 964.862\ 1X - 102\ 965.157\ 3$	0.998 6
三唑磷 Triazophos	12 972.00 24 910.00 55 486.00 100 546.00 195 166.00	5 20 50 100 200	$Y = 937.26X + 7\ 521.16$	0.999 9
水胺硫磷 Isocarbophos	716.70 4 168.90 7 852.30 15 119.20 34 482.10	5 20 50 100 200	$Y = 169.86X - 271.50$	0.998 4

根据上式计算出马拉硫磷、氧化乐果、三唑磷、水胺硫磷因标准物质纯度、配制、稀释和拟合工作曲线引入的合成不

确定度 $U_{rel(sp)}$ 分别为 0.019 66、0.019 71、0.019 69、0.019 75。

2.2.2 样品测定过程中引入的不确定度 $U_{rel(ss)}$

2.2.2.2.1 样品称量产生的不确定度 $U_{\text{rel}(m)}$ 。称取 5 g 元胡样品,天平校准证书说明最大允许误差为 ± 0.001 ,按照均匀分布计算,其不确定度 $U_{(m)} = 0.000\ 408\ 2$,相对不确定度 $U_{\text{rel}(m)} = 0.000\ 081\ 65$ 。

2.2.2.2.2 样品体积量取产生的不确定度 $U_{\text{rel}(ssv)}$ 。

(1) 样品定容产生的不确定度。样品经过萃取、净化后用刻度试管定容至 1 mL,其体积允许误差为 $\pm 0.008\ \text{mL}$,按照均匀分布计算,不确定度为 0.004 041,相对不确定度为 0.004 041。

乙腈溶液的体积膨胀系数 $\beta_{\text{乙腈}/^{\circ}\text{C}} = 1.37 \times 10^{-3}$,实验室温度为 $(20 \pm 3)^{\circ}\text{C}$,假设温度波动呈均匀分布,故由温度引起的相对不确定度为 0.002 373。

表 4 元胡中 4 种有机磷农药添加回收率、相对标准偏差和相对不确定度

化合物 Compound	添加量 10 $\mu\text{g/L}$ Adding amount 10 $\mu\text{g/L}$			添加量 50 $\mu\text{g/L}$ Adding amount 50 $\mu\text{g/L}$			添加量 150 $\mu\text{g/L}$ Adding amount 150 $\mu\text{g/L}$			合成不 确定度 Synthetic uncer- tainty
	平均回收率 Average recovery rate//%	RSD %	相对不 确定度 Relative uncertainty	平均回收率 Average recovery rate//%	RSD %	相对不 确定度 Relative uncertainty	平均回收率 Average recovery rate//%	RSD %	相对不 确定度 Relative uncertainty	
马拉硫磷 Marla sulphur phosphorous	83.4	7.2	0.086 33	87.3	5.5	0.063 00	93.2	4.3	0.046 14	0.116 4
氧化乐果 Omethoate	81.2	6.3	0.077 59	92.4	6.9	0.074 68	89.7	5.3	0.059 09	0.122 8
三唑磷 Triazophos	98.5	4.5	0.045 69	96.7	7.3	0.075 49	85.8	6.6	0.076 92	0.117 0
水胺硫磷 Isocarphos	102.2	7.8	0.076 32	98.4	5.9	0.059 96	105.4	5.2	0.049 34	0.108 9

2.2.2.2.4 重复性产生的不确定度 $U_{\text{rel}(w)}$ 。对设计阳性样品中马拉硫磷、氧化乐果、三唑磷、水胺硫磷含量进行 6 次测定,重复测定产生的不确定度 $U_{\text{rel}(w)}$ 见表 5。相对不确定度

$$U_{\text{rel}} = \sqrt{U_{\text{rel}(p)}^2 + U_{\text{rel}(v)}^2 + U_{\text{rel}(ms)}^2 + U_{\text{rel}(sv)}^2 + U_{\text{rel}(m)}^2 + U_{\text{rel}(ssv)}^2 + U_{\text{rel}(A)}^2 + U_{\text{rel}(w)}^2}$$

2.2.2.4 扩展不确定度。根据依据 JJF 1135—2005,对于大多数测定采用包含因子 $k = 2$ 衡量,则元胡中有机磷含量的扩展不确定度 $U = U_{\text{rel}} \times 2 \times X$,由此得到气相色谱法测定元胡中 4 种有机磷农药残留含量结果见表 7。

2.2.2.5 测定结果报告。元胡中马拉硫磷、氧化乐果、三唑磷、水胺硫磷 4 种有机磷农药残留含量检测结果分别为 $(0.048\ 57 \pm 0.011\ 55)$ 、 $(0.065\ 34 \pm 0.016\ 41)$ 、 $(0.043\ 14 \pm 0.011\ 02)$ 、 $(0.058\ 36 \pm 0.013\ 02)\ \mu\text{g/kg}$ 。

表 5 重复测量产生的不确定度

Table 5 Repeated determination results

药剂 Compound	测定次数 Determ- ination times	平均含量 Average content $\mu\text{g/mL}$	标准偏差 Standard deviation	相对不 确定度 $U_{\text{rel}(w)}$ Relative uncertainty
马拉硫磷 Marla sulphur phosphorous	6	0.048 57	0.000 600	0.012 35
氧化乐果 Omethoate	6	0.065 34	0.001 041	0.015 93
三唑磷 Triazophos	6	0.043 14	0.002 013	0.046 67
水胺硫磷 Isocarphos	6	0.058 36	0.000 721	0.012 36

2.2.2.6 不确定度影响因素分析。由图 2 可知,用超高效液

故由配制标准工作溶液时引入的相对不确定度为 0.004 686 24。

(2) 仪器进样体积产生的不确定度。气相色谱配备的微量注射器体积为 10 μL ,样品上机进样量为 10 μL ,微量注射器体积的相对标准偏差(RSD)为 $\pm 1\%$,按矩形分布处理,则相对标准不确定度为 0.005 8。

故由样品体积量取产生的不确定度 $U_{\text{rel}(ssv)} = 0.007\ 457$ 。

2.2.2.3 回收率产生的不确定度 $U_{\text{rel}(A)}$ 。将平均回收率 A 、标准偏差 $S_{(A)}$ 结果分别代入公式 $U = S_{(A)}/\sqrt{3}$ 和 $U_{\text{rel}(A)} = U_{(A)}/A$,计算得到回收率引入的不确定度和相对不确定度,结果见表 4。

分量及合成不确定度见表 6。

2.2.3 合成不确定度。计算公式如下:

相色谱—串联质谱法测定元胡中有机磷残留含量产生不确定度的因素有 8 种,分别为由标准品纯度、标准储备液定容、标准系列溶液配制、标准曲线拟合、样品称量、体积量取、回收率、重复性所产生的不确定度,其不确定度在 0.000 082 ~ 0.011 640,其中由回收率和重复性所产生的不确定度相对较大,最大的为添加回收产生的不确定度。三唑磷的不确定度的评估中因为整体的不确定度的水平较低,因而称样中的不确定度所占的比重比马拉硫磷、氧化乐果、水胺硫磷大。

3 结论

元胡中有机磷残留测定试验过程中,称量、提取、净化、测定等过程均会引入不确定度,通过对实验室温度、玻璃仪器、溶液配制、稀释、重复测定、回收率、质量、体积等因素的考察,发现超高效液相色谱—串联质谱法测定元胡中 4 种有机磷农药残留含量方法中,标准曲线拟合过程和标准溶液配制所产生的不确定度最大,其次为测量重复性和体积量取引入的不确定度分量。因此,在实际操作过程中,可通过增加混合标准系列溶液的测定次数,增加平行样品测定,保持超高效液相色谱—串联质谱仪器较高的灵敏度,并定期对所涉仪器进行检定和提高操作人员的熟练水平,减小测量不确定度,从而保证检测结果的准确性。

表 6 相对不确定度的分量及合成不确定度
Table 6 Relative standard uncertainty component

不确定度 Uncertainty	不确定度来源 Source of uncertainty	马拉硫磷 Marla sulphur phosphorous	氧化乐果 Omethoate	三唑磷 Triazophos	水胺硫磷 Isocarbophos
$U_{rel(p)}$	标准品纯度	0.000 320	0.001 400	0.001 200	0.001 900
$U_{rel(v)}$	标准储备液定容	0.011 850	0.011 850	0.011 850	0.011 850
$U_{rel(ms)}$	标准系列溶液配制	0.015 680	0.015 684	0.015 684	0.015 684
$U_{rel(sv)}$	标准曲线拟合	0.013 090	0.020 287	0.005 737	0.023 980
$U_{rel(m)}$	样品称量	0.000 082	0.000 082	0.000 082	0.000 082
$U_{rel(sav)}$	体积量取	0.007 457	0.007 457	0.007 457	0.007 457
$U_{rel(A)}$	回收率	0.116 400	0.122 800	0.117 000	0.108 900
$U_{rel(w)}$	重复性	0.012 350	0.015 930	0.046 670	0.012 360
U_{rel}	合成	0.118 900	0.125 600	0.127 700	0.111 600

表 7 元胡中 4 种有机磷农药残留含量扩展不确定度
Table 7 Expanded uncertainty of content of four organophosphorus pesticides in *Corydalis yanhusuo*

农药 Pesticide	实测值 The measured values// $\mu\text{g/kg}$	扩展不确定度 Expanded uncertainty
马拉硫磷 Marla sulphur phosphorous	0.048 57	0.011 55
氧化乐果 Omethoate	0.065 34	0.016 41
三唑磷 Triazophos	0.043 14	0.011 02
水胺硫磷 Isocarbophos	0.058 36	0.013 02

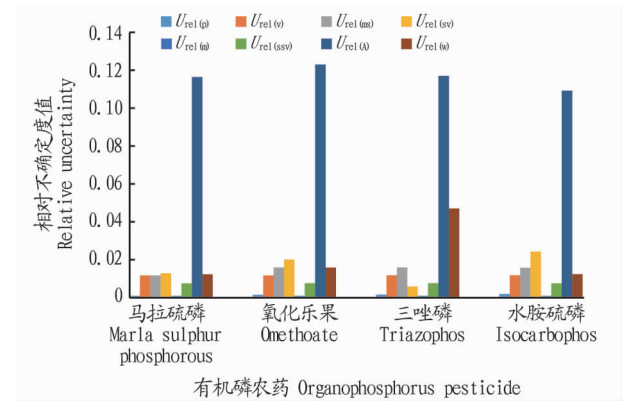


图 2 不确定度评定过程中结果分析

Fig. 2 The result analysis chart in the process of uncertainty evaluation

参考文献

[1] 梅明清,林敏莉,林鲍才,等. 元胡高产高效栽培技术[J]. 内蒙古农业科技,2013(3):119-120.

[2] 李松涛,张芳,杨洋. HPLC 测定不同产地土元胡中原阿片碱含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(14):139-141.

[3] 施菁,王玮,陈柳蓉,等. 白花土元胡药材中延胡索甲素和乙素的含量测定[J]. 华西药学杂志,2007,22(2):199-201.

[4] 肖杰明,潘建明. 不同方法对元胡中生物碱提取率的影响[J]. 中成药,2008,30(1):135-137.

[5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典·一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015.

[6] 范卓文,武斌. 延胡索药理研究及临床应用进展[J]. 黑龙江医药,2007,20(5):522-524.

[7] 王赛妮,李蕴成. 我国农药使用现状、影响及对策[J]. 现代预防医学,2007,34(20):3853-3855.

[8] 伍一军. 有机磷农药对人类健康的危害[C]//农业与环境安全国际学术研讨会论文集. 北京:北京农药学会,2003:79-82.

[9] 国家质量技术监督局. 测量不确定度评定与表示:JJF 1059.1—2012[S]. 北京:中国计量出版社,2012.

[10] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南:CNAS-GL06:2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

[11] 舒平,杨卫花,徐幸. 气相色谱-三重四级杆质谱联用法测定核桃油中酚类抗氧化剂的不确定度评估[J]. 食品科学,2016,37(6):194-198.

[12] 杨秀梅,刘养仲,孙德刚,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定兔肉中氟苯尼考含量的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报,2016,7(2):612-616.

[13] 刘黎,邓可. 气相色谱-质谱联用法测定番茄中腐霉利农药残留量的不确定度评定[J]. 农业与技术,2017,37(8):55-58.

[14] 宁霄,金绍明,梁瑞强,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 β -受体激动剂残留量的不确定度分析[J]. 食品科学,2017,38(6):315-320.

[15] 郭丽娜,刘成文,符元春. 液相色谱串联质谱法测定水产品中硝基呋喃类代谢物的不确定度评定[J]. 现代食品,2017(2):101-105.

[16] 赵健,付岩,张亮,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定元胡中 19 种农药残留量[J]. 农药科学与管理,2017,38(1):43-48.

(上接第 132 页)

参考文献

[1] 张红丹,杜茜,张正坤,等. 放线菌 769 抑菌谱及液体培养生长曲线的测定[J]. 中国植保导刊,2010,30(7):5-9.

[2] MAUN M A,RIACH S. Morphology of caryopses seedlings and seedling emergence of the grass *Calamovilfa longifolia* from various depths in sand[J]. Oecologia,1981,49(1):137-142.

[3] 谢皓,贾秀婷,陈学珍,等. 播种深度和种子大小对大豆出苗率和幼苗生长的影响[J]. 农学报,2012,2(6):10-14,20.

[4] 李远明,刘丽君,祖伟,等. 不同基因型大豆品种干物质积累与产量形成的关系[J]. 东北农业大学学报,1999,30(4):324-328.

[5] 丁洪,郭庆元,李志玉,等. 大豆品种磷素积累和利用效率的基因型差异[J]. 中国油料,1997,19(4):52-54.

[6] 任红玉,崔振才,沈能展,等. 大豆干物质积累与水分动态变化的关系[J]. 中国油料作物学报,2005,27(3):41-44.

[7] 韩晓增,乔云发,张秋英,等. 不同土壤水分条件对大豆产量的影响[J]. 大豆科学,2003,22(4):269-272.

[8] 王丹,南瑞,高永刚,等. 黑龙江省大豆产量与土壤湿度关系的研究[J]. 东北农业大学学报,2012,43(5):105-109.

[9] 赵波,吴丽华,金文林,等. 小豆生长发育规律研究:X. 小豆群体干物质生产与产量形成的关系[J]. 北京农学院学报,2006,21(1):24-27.

[10] 苗保河,刘波,董庆裕,等. 波浪冠层栽培模式对高油大豆产量品质及微环境生态因子的影响[J]. 生态学报,2008,28(5):2160-2168.

[11] 王克勤. 除草剂对高油大豆产量及品质的影响[J]. 中国农学通报,2005,21(11):311-313.

[12] 杨加银,徐海斌,徐海风. 栽培因子对高油大豆产量及品质性状的影响[J]. 中国农学通报,2007,23(5):196-199.

[13] 朱洪德,王春风. 栽培措施对高蛋白大豆产量及品质的影响[J]. 中国油料作物学报,2009,31(3):327-333.