

刘顺字, 韩文节, 欧志鹏, 等. 液相色谱法测定蔬菜中 3 种氨基甲酸酯类农药残留量的不确定性评价[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(6): 1569-1574.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2020.06.029

液相色谱法测定蔬菜中 3 种氨基甲酸酯类农药残留量的不确定性评价

刘顺字¹, 韩文节², 欧志鹏², 华四妹², 郭淑贞¹, 廖远东¹, 林双娣¹

(1. 广东省清远市清新区农产品质量安全监督检测中心, 广东 清远 511800; 2. 广东省清远市农产品质量检验检测中心, 广东 清远 511500)

摘要: 采用液相色谱法检测蔬菜中残留的 3 种氨基甲酸酯类农药, 对方法中的主要不确定度来源进行量化, 计算总不确定度和扩展不确定度。结果表明, 液相色谱法检测 3 种氨基甲酸酯类农药的相对标准不确定度分量 (U_{rel}) 均表现出 $U_{rel}^{\text{标准品(总)}} > U_{rel}^{\text{回收率}} > U_{rel}^{\text{样品}} > U_{rel}^{\text{仪器}}$ 的规律。研究结果为检测蔬菜中的氨基甲酸酯类农药残留提供了参考。

关键词: 液相色谱法; 氨基甲酸酯类农药; 蔬菜; 不确定度

中图分类号: S482.3⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1000-4440(2020)06-1569-06

Uncertainty evaluation of liquid chromatography method in measuring residues of three carbamate pesticides in vegetables

LIU Shun-zi¹, HAN Wen-jie², OU Zhi-peng², HUA Si-mei², GUO Shu-zhen¹, LIAO Yuan-dong¹, LIN Shuang-di¹

(1. Supervision and Testing Center for Quality Safety of Agricultural Products of Qingxin District, Qingyuan City, Guangdong Province, Qingyuan 511800, China; 2. Testing and Inspection Center for Agricultural Product Quality of Qingyuan City, Qingyuan 511500, China)

Abstract: Liquid chromatography method was applied to detect the residues of three carbamate pesticides in vegetables, the sources of main uncertainties were quantified, and the total uncertainty and expanded uncertainty were calculated. The results showed that the relative standard uncertainty components (U_{rel}) of three carbamate pesticides all presented the rule of $U_{rel}^{\text{Standard sample(total)}} > U_{rel}^{\text{Recovery rate}} > U_{rel}^{\text{Sample}} > U_{rel}^{\text{Instrument}}$. The results provide a references for analyzing the residues of carbamate pesticides in vegetables.

Key words: liquid chromatography method; carbamate pesticides; vegetable; uncertainty

在检测蔬菜中的农药残留时, 实验室采用的检测方法会直接影响检验、检测报告的质量, 因此在实验室初次选用标准或非标准方法开展检测时, 通常

需要对选定的方法进行确认^[1]。在使用非标准方法或某些标准方法进行检测时, 还需要进行不确定度的评估^[2], 通过评估不确定度可以量化主要不确定因子与检测结果的范围^[3]。由此可见, 评价测量的不确定度是保障实验室检测结果质量的重要手段之一^[4]。

液相色谱仪在市(县)级农产品检测机构中的应用较为广泛, 主要用于测定蔬菜、水果中氨基甲酸

收稿日期: 2020-05-14

作者简介: 刘顺字(1981-), 男, 湖南娄底人, 硕士, 高级农艺师, 主要从事农产品质量安全监督检测研究。(E-mail) liushun-zi100@163.com

通讯作者: 韩文节, (E-mail) qynjhan@163.com

酯类农药的残留情况,是农产品检测机构使用的重要检测仪器之一^[5-6]。本研究通过评定不确定度的基本方法,分析不确定度分量的因素与其对检测结果的影响程度^[7-8],以期正确评价和使用测量结果提供试验依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验所用材料为四九菜心,购自中振智农科技有限公司。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器 液相色谱仪(LC-20A, RF-20Axs),产自日本 Shimadzu 公司;匀浆机(T18DS25),产自德国 IKA 公司;高速离心机(TDL-5-A),产自上海安亭科学仪器厂;氮吹仪(N-EVAP-112),产自美国 Organo-mation 公司;万分之一电子分析天平(JJ-124BC),产自常熟市双杰测试仪器厂;1 000 ml 砂芯过滤装置,产自天津市津腾实验设备有限公司。

1.2.2 试剂 灭多威、甲萘威、克百威标样均由原农业部环境保护科研监测所提供,质量浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$,溶剂均为甲醇。乙腈(99.99%)、甲醇(99.99%)与二氯甲烷(99.9%)均为色谱纯,产自 Honeywell;NaOH 为优级纯,产自广州化学试剂厂;硼酸为优级纯,产自广州化学试剂厂;99%邻苯二甲醛,产自 PICKERING;巯基乙醇,产自株式会社同仁化学研究所;SPE-NH2 固相萃取小柱,产自 Shimadzu。除试验用水为超纯水外,其他试验试剂均为分析纯。

1.3 试验方法

1.3.1 提取与净化 用 200 ml 烧杯称取 25.000 0 g 解冻的菜心鲜样,再向烧杯中倒入 50.0 ml 乙腈,用匀浆机在烧杯中高速匀浆 2 min 后,将混合物倒入三角漏斗中进行过滤,滤液用装有 6.0 g 氯化钠的具塞量筒全部收集。过滤后,双手剧烈摇晃具塞量筒 1 min,然后将其静置 30 min,取上清液 10.0 ml 转移至玻璃试管内,用氮吹仪在 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴条件下缓慢吹至近干状态,再用 2.0 ml 甲醇-二氯甲烷溶液(体积比为 1:99)溶解试管内的残渣,将溶解物上样至固相萃取小柱中进行净化,用 10.0 ml 甲醇-二氯甲烷溶液(体积比为 5:95)分 2 次洗脱,将全部洗脱液用液氮吹至近干。用甲醇(99.99%)定容至 2.0 ml,再用注射器将溶液缓慢通过孔径为 0.22 μm 的滤膜,收集适量过滤后的溶液于样品瓶

内待上机检测^[9-10]。

1.3.2 色谱条件 色谱柱采用 WondaSil C₁₈-WR 5 μm (4.6 mm \times 250.0 mm),流动相为水-甲醇(体积比为 4:1),流速为 1.0 ml/min,柱温为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。溶剂的梯度洗脱过程:15% 甲醇 0.01 min \rightarrow 20% 甲醇 4.00 min \rightarrow 35% 甲醇 11.00 min \rightarrow 70% 甲醇 31.00 min \rightarrow 90% 甲醇 31.01 min \rightarrow 70% 甲醇 34.00 min \rightarrow 15% 甲醇 34.01 min \rightarrow 15% 甲醇 40.00 min,停止。

2 结果与分析

2.1 数学模型的建立^[11]

(1)检测 3 种氨基甲酸酯类农药在菜心中的残留量所用的数学模型为:

$$X = \frac{C \times V}{m} \times f \quad (1)$$

式中: X 为鲜样中的农药含量(mg/kg), C 为由标准曲线校正后试样中农药的质量浓度(mg/L), V 为样品的定容体积(ml), m 为鲜样质量(g), f 为稀释因子。

(2)根据相对标准不确定度分量计算总相对标准不确定度,公式^[12]为:

$$U_{rel_{y_i}} = \sqrt{\sum_{i=1}^N U_{rel_{x_i}}^2} \quad (2)$$

式中: $U_{rel_{y_i}}$ 为总相对标准不确定度, $U_{rel_{x_i}}$ 为各分量的相对标准不确定度, N 为分量数。

(3)仪器按最小二乘法拟合工作曲线,计算标准曲线的标准差,公式为:

$$SA = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bc_i)]^2}{n-2}} \quad (3)$$

式中: SA 为标准曲线的标准差, y_i 为第 i 次测得的色谱峰面积, a 为曲线截距, b 为曲线斜率, c_i 为第 i 次根据标准曲线计算得到的浓度, n 为标准溶液的总测量次数。

(4)曲线拟合相对标准不确定度(U_{rel_Q})计算公式为:

$$U_{rel_Q} = \frac{SA}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_1 - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (4)$$

式中: SA 为标准曲线的标准差, p 为样品的测量次数, n 为标准溶液的总测量次数, b 为标准曲线的斜率, c_1 为通过标准曲线计算出的样品溶液浓度均值, \bar{c}

为各标准系列溶液浓度的平均值, c_i 为第 i 次根据标准曲线计算得到的浓度。

2.2 平行试验结果

在菜心基质对照中分别按 1.00 mg/kg 的质量

分数加入灭多威、甲萘威、克百威 3 种标样, 共设 6 个重复。由表 1 可以看出, 基质中灭多威、甲萘威、克百威的平均测定值(最佳估计值)分别为 0.952 mg/kg、0.885 mg/kg、0.920 mg/kg。

表 1 基质中添加 3 种农药的测定值

Table 1 The measured values of three pesticides in matrix

农药名称	6 次测定结果(mg/kg)						平均测定值 (mg/kg)
	1	2	3	4	5	6	
灭多威	0.941	0.946	0.975	0.961	0.958	0.932	0.952
甲萘威	0.845	0.887	0.856	0.901	0.877	0.943	0.885
克百威	0.942	0.902	0.915	0.914	0.918	0.926	0.920

2.3 不确定度评价

在实验室数学模型的建立与分类过程中, 检测样品(菜心)中农药残留量所用的主要不确定度来源见表 2。

表 2 不确定度的来源

Table 2 The sources of uncertainty

序号	来源	标准不确定度符号	相对标准不确定度符号
1	标准品	$U_{\text{标}}$	$U_{\text{rel 标}}$
2	检测仪器	$U_{\text{仪}}$	$U_{\text{rel 仪}}$
3	样品处理过程	$U_{\text{样}}$	$U_{\text{rel 样}}$
4	结果分析过程	$U_{\text{回}}$	$U_{\text{rel 回}}$

2.3.1 由标准品引起的不确定度

2.3.1.1 由标准物质本身引起的不确定度 灭多威、甲萘威、克百威 3 种农药标准溶液的偏差统一为 $\pm 0.5\%$ 。根据均匀分布分析得出, 置信因子(k) = $\sqrt{3} = 1.732$, 3 种农残标准品的 $U_{\text{rel 标}} = 0.5\% / 1.732 = 0.00289$ 。

2.3.1.2 在标准品与标准曲线制作过程中由玻璃器皿产生的不确定度 (1) 容量瓶与移液管自身产生的不确定度。由检定证书可知容量瓶(容积为 10 ml)的最大误差是 ± 0.10 ml, 移液管(容积为 1 ml)的最大误差是 ± 0.007 ml, 根据均匀分布计算得到相对标准不确定度^[13]:

$U_{\text{容量瓶}} = 0.1 / \sqrt{3} = 0.0577$ ml, $U_{\text{rel 容量瓶}} = 0.0577$ ml / 10 ml = 0.00577 (自由度为 ∞);

$U_{\text{移液管}} = 0.007 / \sqrt{3} = 0.00404$ ml, $U_{\text{rel 移液管}} =$

0.00404 ml / 1 ml = 0.00404 (自由度为 ∞)。

(2) 环境温度对容量瓶与移液管量取溶液时产生的不确定度。实验室的温度一般控制在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ^[14]。乙腈膨胀系数为 $1^\circ\text{C} \ 1.36 \times 10^{-3}$, 玻璃器皿膨胀系数为 $1^\circ\text{C} \ 2.50 \times 10^{-5}$, 由于乙腈膨胀系数远远大于玻璃器皿, 因此忽略温度对玻璃器皿产生的膨胀影响, 仅以温度造成的乙腈体积变化进行计算^[15]。温度对容量瓶与移液管 2 个玻璃器皿量取溶液时的不确定度分别为:

$U_{\text{t-容量瓶}} = 10 \times 5 \times 1.36 \times 0.001 / \sqrt{3} = 0.0393$ ml,
 $U_{\text{rel t-容量瓶}} = 0.0393$ ml / 10 ml = 0.00393 (自由度为 ∞);

$U_{\text{t-移液管}} = 1 \times 5 \times 1.36 \times 0.001 / \sqrt{3} = 0.00393$ ml,
 $U_{\text{rel t-移液管}} = 0.00393$ ml / 1 ml = 0.00393 (自由度为 ∞)。

根据矩形分布^[16]和公式(2)可得玻璃器皿总相对标准不确定度($U_{\text{rel gla}}$)为 0.00897。

2.3.1.3 标准曲线拟合的不确定度 对不同质量浓度的标准溶液系列做 6 个水平的检测, 采取最小二乘法拟合标准溶液质量浓度-色谱峰面积曲线^[17], 相关数据见表 3。由最小二乘法拟合标准溶液质量浓度-色谱峰面积可得, 灭多威、甲萘威、克百威的线性回归方程分别为 $Y_1 = 4970.2x_1 + 5105.4$ ($R^2 = 0.9999$)、 $Y_2 = 4255.6x_2 + 6399.5$ ($R^2 = 0.9999$)、 $Y_3 = 2606.2x_3 + 2696.8$ ($R^2 = 0.9998$)。根据公式(3)可得灭多威、甲萘威、克百威的标准偏差分别为 11524.45、7989.27、6718.38。根据公式(4)可得灭多威、甲萘威、克百威的相对标准不确定度($U_{\text{rel cur}}$)分别为 0.0176、0.0157、0.0202。

由标准物质本身引起的不确定度,在标准品与标准曲线制作过程中由玻璃器皿产生的不确定度($U_{rel_{gla}}$),由标准曲线拟合造成的不确定度是标准品物质产生总相对不确定度 $U_{rel_{标(总)}}$ 的来源^[18],依据公式(2) ($U_{rel_{标(总)}} = \sqrt{U_{rel_{标}}^2 + U_{rel_{gla}}^2 + U_{rel_{cur}}^2}$),由灭多威、甲萘威、克百威的 3 种标准品产生的总相对不确定度 ($U_{rel_{标(总)}}$) 依次是 0.021 6、0.020 2、0.023 8。

表 3 标准溶液质量浓度与色谱峰面积

Table 3 Mass concentrations of standard solutions and peak areas of chromatograms

配制的标准溶液质量浓度 (mg/L)	峰面积均值(mAU)		
	灭多威	甲萘威	克百威
0	0	0	0
0.02	99 426	106 633	47 895
0.05	269 624	213 906	131 649
0.10	489 438	430 021	273 871
0.20	1 008 712	854 507	527 497
0.50	2 487 547	2 135 744	1 302 702

2.3.2 重复检测引起的不确定度 样品的质量浓度通过仪器读数获取,由于用仪器重复检测样品时的峰面积存在差异,因此采用标准不确定度的 A 类评定法,即根据重复次数获得不确定度^[19]。将 3 种农药标准品配成合适的质量浓度后重复检测 6 次,测定结果见表 4。

表 4 重复性进样结果

Table 4 Results of repeated sampling

进样次数 (次)	峰面积(mAU)		
	灭多威	甲萘威	克百威
1	93 626	89 764	65 241
2	93 610	89 721	65 234
3	93 645	89 736	65 271
4	93 630	89 774	65 266
5	93 641	89 792	65 230
6	93 675	89 781	65 186
平均值	93 638	89 761	65 238
极差	65	71	85

根据 JJF 1059-1999《测量不确定度评定与表示》,本试验仅检测 6 次,并根据极差法开展不确定度的评定^[20]。查阅《极差系数及自由度表》可得:测量次数(n)=6,极差系数(C)=2.53, \bar{A} 为 6 次检测峰面

积的平均值。灭多威的标准不确定度($U_{仪}$)= $R/C=65/2.53=25.69$,重复检测灭多威的相对标准不确定度($U_{rel_{仪}}$)= $U_{仪}/\bar{A}=25.69/93\ 638=0.000\ 274$ 。同理,重复检测甲萘威、克百威的相对标准不确定度($U_{rel_{仪}}$)分别为 0.000 313、0.000 515。

2.3.3 样品处理产生的不确定度 称取样品用的天平与净化定容的玻璃器皿是制备样品过程中产生不确定度的 2 个主要因素^[21]。本研究中精度为 0.000 1 g 的天平最大误差范围是 ± 0.01 mg,置信区间为 99%。在方法 1.3.1 中,样品的称取质量为 25.000 0 g,根据正态分布分析可知,置信因子(k)为 2.576^[22]。移液管的不确定度参照方法 2.3.1.2 测定^[23],样品处理过程中的不确定度见表 5。根据公式(2),3 种样品处理过程中引起的总相对标准不确定度($U_{rel_{样}}$)为 0.004 294。

表 5 样品处理过程中产生的不确定度

Table 5 Uncertainties caused in sample processing

不确定度来源	最大允许误差	标准不确定度	相对标准不确定度
称量天平	± 0.01 mg	0.003 88	$U_{rel_{称样}}=0.000\ 155$
5 ml 移液管校准	± 0.015 ml	0.008 66	$U_{rel_{V5}}=0.001\ 732$
温度变化(5 ml 移液管)	± 5 °C	0.019 63	$U_{rel_{T5}}=0.003\ 926$

$U_{rel_{称样}}$:由天平造成的相对标准不确定度; $U_{rel_{V5}}$:校准过程对移液管造成的相对标准不确定度; $U_{rel_{T5}}$:温度对移液管造成的相对标准不确定度。

2.3.4 结果分析产生的不确定度 回收率是结果分析中产生不确定度的重要来源^[24],本试验采取 0.010 mg/kg、0.050 mg/kg、0.100 mg/kg 3 个质量浓度检测灭多威、甲萘威、克百威 3 种农药的残留回收率的相对标准不确定度($U_{rel_{回}}$),每个浓度设 6 次重复,结果见表 6^[25]。采用标准不确定度的 A 类评定法检测本试验的回收率^[26],得到灭多威的 $U_{回}=3.9/\sqrt{18}=0.92$, $U_{rel_{回}}=0.92/87.5=0.010\ 5$;同理,甲萘威、克百威的 $U_{rel_{回}}$ 分别为 0.011 6、0.011 3。

2.4 总相对标准不确定度

试验全程产生的方法不确定度因子有 4 个,即标准品、仪器、样品与回收率^[27]。根据表 7 中的分量与公式(2)^[28],得到总相对标准不确定度(U_{rel_T})的计算公式: $U_{rel_T}=\sqrt{U_{rel_{标(总)}}^2+U_{rel_{仪}}^2+U_{rel_{样}}^2+U_{rel_{回}}^2}$,其中灭多威的 $U_{rel_T}=0.024\ 4$,甲萘威的 $U_{rel_T}=0.023\ 7$,克百威的 $U_{rel_T}=0.026\ 7$ 。

2.5 总扩展不确定度

在 95%置信水平下,包含因子(k)=2,可得相对扩

展不确定度(u)= $U_{rel_T} \times k^{[29]}$ 。根据 2.2 节中 3 种农药的最佳估计值,计算得到的扩展不确定度见表 8。

表 6 回收率统计结果

Table 6 Statistical results of recovery rate

农药	农药含量 (mg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
灭多威	0.010	83.4	85.7	81.6	86.1	80.4	83.2	83.4	3.9
	0.050	90.1	88.6	89.5	87.5	86.4	84.8	87.8	
	0.100	89.4	88.6	92.2	93.7	90.9	92.3	91.2	
甲萘威	0.010	83.2	78.8	77.4	82.9	79.7	80.4	80.4	4.2
	0.050	89.4	87.1	90.2	84.5	86.4	85.2	87.1	
	0.100	80.6	81.7	84.2	81.5	81.2	85.4	82.4	
克百威	0.010	80.4	84.6	81.4	83.5	84.6	81.8	82.7	4.4
	0.050	94.1	88.5	91.7	90.4	86.9	89.7	90.2	
	0.100	87.4	90.1	85.5	88.1	91.6	86.7	88.2	

表 7 试验全过程的相对标准不确定度

Table 7 Relative standard uncertainty in the whole test process

农药	不同标准品的相对标准不确定度($U_{rel_{标}}$)			检测仪器 反复测量 的不确定度 ($U_{rel_{仪}}$)	不同来源的样品相对标准不确定度($U_{rel_{样}}$)			回收率因子 的相对标准 不确定度 ($U_{rel_{回}}$)	总相对标准 不确定度 (U_{rel_T})
	标准物质	标准溶液配 制过程中玻 璃量具校准	标准曲 线拟合		样品称量	样品处理时 移液管校准	样品处理时 温度变化		
灭多威	0.002 89	0.008 97	0.017 6	0.000 274	0.000 155	0.001 732	0.003 926	0.010 5	0.024 4
甲萘威	0.002 89	0.008 97	0.015 7	0.000 313	0.000 155	0.001 732	0.003 926	0.011 6	0.023 7
克百威	0.002 89	0.008 97	0.020 2	0.000 515	0.000 155	0.001 732	0.003 926	0.011 3	0.026 7

表 8 3 种农药的总扩展不确定度

Table 8 Total expanded uncertainty of three pesticides

农药	总相对标准 不确定度 (U_{rel_T})	相对扩展 不确定度	扩展不确定度 (mg/kg)	含量 (mg/kg)
灭多威	0.024 4	0.048 8	0.004 6	0.952 0±0.004 6
甲萘威	0.023 7	0.047 4	0.004 2	0.885 0±0.004 2
克百威	0.026 7	0.053 4	0.004 9	0.919 0±0.004 9

3 讨论

根据上述分析可知,灭多威、甲萘威、克百威 3 种残留量的扩展不确定度(置信水平为 95%)分别为 0.004 6 mg/kg、0.004 2 mg/kg、0.004 9 mg/kg。在本方法中,灭多威、甲萘威、克百威 3 种农药残留量的相对标准不确定度分量呈现的趋势为 $U_{rel_{标}} > U_{rel_{回}} > U_{rel_{样}} > U_{rel_{仪}}$ 。分析相对标准不确定度分量对总相对标准不确定度的影响,有利于今后在检测

过程中有针对性地降低结果的不确定度。

参考文献:

- [1] 陈凌云. 检测和校准实验室非标准方法的确认与证实[J]. 中国纤检, 2015(9): 63-65.
- [2] 王庆庆, 高刚, 吕茹, 等. 浅谈社会环境监测机构方法确认的过程及方法[J]. 环境与可持续发展, 2017(5): 68-69.
- [3] 陈婷. 点型感温火灾探测器基本功能测试中的不确定度研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
- [4] 安平, 刘浩峰, 华广胜. 检测实验室测量不确定度评定与应用现状[J]. 中国检验检测, 2018, 26(6): 60-63.
- [5] 王小兰. 新型多孔有机聚合物的制备及其在高效液相色谱法测定一些农药残留中的应用[D]. 天津: 河北农业大学, 2019.
- [6] 刘向阳, 席玉强, 尹新明, 等. 河南省大宗水果中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留分析[J]. 华中昆虫研究, 2017, 13: 243.
- [7] 胡宁, 韩淑杰. 测量不确定度评定的应用分析[J]. 中国计量, 2017(5): 87-88.
- [8] 汪志威, 周思齐, 李非里, 等. 实验室农药残留检测的测量不确定度评定——以 GB 23200.8-2016 测定草莓中 4 种农药残留为例[J]. 农药学报, 2020, 22(1): 105-114.

- [9] 吴定芳,王磊,何茫茫,等. 高效液相色谱法测定蔬菜中 19 种氨基甲酸酯类农药的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2020,56(2):142-147.
- [10] 王敏,李广益,宋丰江,等. 高效液相色谱法测定蔬菜中氨基甲酸酯类农药[J]. 食品研究与开发,2018,39(1):122-125.
- [11] 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.
- [12] 石攀. QuEChERS 法在食品中农兽药多残留检测中的应用[D]. 郑州:郑州大学,2016.
- [13] 苏焕斌,张燕,吴胜泽,等. 气相色谱法测定鸡蛋中七氯的不确定度评定[J]. 广东化工,2018,45(11):242-243,251.
- [14] 赵宇明. 黄酒氨基酸态氮含量测定结果的不确定度评定[J]. 酿酒科技,2018(1):80-86.
- [15] 杨德毅,刘莉,李依岚,等. 高效液相色谱测定柑橘中松脂酸铜残留量的不确定度评定[J]. 农产品质量与安全,2018(5):74-79.
- [16] 顾瑞荣,鲁学正. 浅析容量分析法测量结果不确定度的计算[J]. 科技创新与应用,2016(3):34.
- [17] 李永丽,潘中乔亚,肖宇. 高效液相色谱法测定食醋中丙酸含量的测量不确定度评定[J]. 食品安全导刊,2019(24):126-127.
- [18] 汤丽华. 液相色谱-串联质谱法测定牛奶中地塞米松残留量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(13):3258-3262.
- [19] 李英杰,郑玉山,周晋尧,等. 高效液相色谱法测定奶粉质控样品中三聚氰胺的含量及其不确定度分析[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(3):950-954.
- [20] 杨消亭. 频率法索力测试的不确定度研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2018.
- [21] 李煜婷,唐丹,牛翰林,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定土壤中苯并(a)芘不确定度分析[J]. 油气田环境保护,2017,27(5):41-44.
- [22] 鄢星,魏惠珍,吴柳瑾,等. UV 法测定益母草总生物碱含量及其不确定度评价[J]. 食品研究与开发,2018,39(11):115-120.
- [23] 程春霞. 火焰原子吸收法偏转与不偏转燃烧头测定高浓度钠的不确定度分析[J]. 广东微量元素科学,2015,22(11):16-22.
- [24] 谢庄擎,黄翠莉. 气相色谱法检测蔬菜和水果中 3 种拟除虫菊酯农药残留的不确定度评定[J]. 广东化工,2016,43(9):225-228.
- [25] 王树奇. 蔬菜中有机磷类农药多残留分析方法的建立[D]. 哈尔滨:黑龙江大学,2018.
- [26] 魏维杰,王丽芳. 液相色谱法测定辣椒中克百威农药残留量的不确定度评定[J]. 安徽农业科学,2015,43(8):89-91.
- [27] 林飞影. 王水消解-原子荧光光度法测定土壤中总汞的含量[J]. 广东化工,2018,45(11):250-251.
- [28] 谢文辉,田丽妍,刘媛媛. 顶空气相色谱外标法测定血液中乙醇含量的不确定度评定[J]. 计量与测试技术,2016,43(3):88-89.
- [29] 董晓杰,董兵,刘锋平,等. 气相色谱内标法测定消毒剂中乙醇含量的不确定度评定[J]. 中国消毒学杂志,2017,34(12):1096-1099.

(责任编辑:徐艳)