

液质联用测定水产品中硝基呋喃类代谢物 残留量的不确定度评定

祝子铜*, 雷美康, 彭芳, 陈玉娇, 章应俊, 徐佳文, 安钦燕

(衢州出入境检验检疫局, 衢州 324002)

摘要: **目的** 采用液相色谱串联质谱法对水产品中硝基呋喃类代谢物的残留量进行测量不确定度评定。**方法** 根据农业部 783 号公告-1-2006 的前处理方法进行处理, 根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度的评定与表示》等相关理论, 通过建立数学模型, 对测量结果的各不确定度来源进行分析和量化。**结果** 当硝基呋喃类代谢物的添加水平为 2.0 ng/mL 时, 4 种硝基呋喃类代谢物结果可表示为呋喃西林代谢物(2.114±0.114) ng/mL, $k=2$; 呋喃妥因代谢物(2.162±0.124) ng/mL, $k=2$; 呋喃它酮代谢物(1.880±0.107) ng/mL, $k=2$; 呋喃唑酮代谢物(2.076±0.097) ng/mL, $k=2$ 。**结论** 在确定的实验条件下, 本方法的不确定度主要来自于仪器设备测试引起的峰面积的变化, 呋喃西林代谢物和呋喃妥因代谢物方法的回收率也是一个主要影响因素。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 水产品; 硝基呋喃类代谢物; 不确定度测定

Uncertainty evaluation in determination of nitrofuran metabolites residues in aquatic product by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHU Zi-Tong*, LEI Mei-Kang, PENG Fang, CHEN Yu-Jiao, ZHANG Ying-Jun, XU Jia-Wen, AN Qin-Yan

(Quzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Quzhou 324002, China)

ABSTRACT: Objective To establish a mathematical model of uncertainty evaluation of nitrofuran metabolites residues in aquatic product by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Based on *The Ministry of Agriculture announcement No.783-1-2006*, JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of uncertainty in measurement* and other theories, a mathematical model was constructed and each component of uncertainty in the whole measuring process was analyzed and quantified. **Results** The results showed that when the spiked level was 2.0 ng/mL, the expanded uncertainty was $U_{SEM}(2.114±0.114)$ ng/mL, $k=2$; $U_{AHD}(2.162±0.124)$ ng/mL, $k=2$; $U_{AMOZ}(1.880±0.107)$ ng/mL, $k=2$; and $U_{AOZ}(2.076±0.097)$ ng/mL, $k=2$. **Conclusion** Under determined experimental conditions, the major uncertainty sources were the area of determination and the recovery of method.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; aquatic product; nitrofuran metabolites residues; uncertainty evaluation

基金项目: 衢州市科技计划项目(2013J023)

Fund: Supported by Quzhou Technology Projects (2013J023)

*通讯作者: 祝子铜, 工程师, 主要研究方向食品、农产品中药物残留检测。E-mail: ztzt1124@163.com

*Corresponding author: ZHU Zi-Tong, Engineer, Quzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Quzhou 324002, China. E-mail: ztzt1124@163.com

1 引言

硝基呋喃类代谢物是一类人工合成的具有5-硝基基本结构的广谱抗菌药物^[1],具有潜在致癌性和诱导有机体产生突变的性质。硝基呋喃类原药在动物体内能迅速代谢^[2],并与蛋白结合产生稳定的代谢残留物。欧盟2377/90/EEC已全面禁止硝基呋喃类抗菌药物作为生长剂和杀菌剂应用在动物饲料中,并要求以代谢物为目标分析物,检测动物性食品中硝基呋喃类原药残留,方法灵敏度需达到1 μg/kg^[3]。

为保证硝基呋喃类代谢物残留量检测结果的科学性,进行检测工作的实验室应根据相关认可技术规范要求进行测量不确定度的评定^[4,5]。本文根据农业部783号公告-1-2006^[6]的方法,对检测过程中可能影响检测结果的不确定度进行了分析,并依据ISO/IEC17025及中国实验室国家认可委员会发布的化学分析中不确定度的评估指南的要求^[7,8],计算各个因素引起的不确定度。

2 材料与方法

2.1 试剂与标准品

甲醇、醋酸铵、二甲基亚砜、2-硝基苯甲醛(色谱纯,上海安谱公司);磷酸氢二钾、乙酸乙酯(分析纯,上海国药集团);超纯水。

标准物质:呋喃西林代谢物SEM(纯度99.5%,德国Dr公司);呋喃妥因代谢物AHD(纯度99.0%,德国Dr公司);呋喃它酮代谢物AMOZ(纯度99.5%,德国Dr公司);呋喃唑酮代谢物AOZ(纯度99.6%,德国Dr公司);呋喃西林代谢物内标SEM-¹³C-¹⁵N₂(纯度99.0%,德国Dr公司);呋喃妥因代谢物内标AHD-¹³C₃(纯度99.0%,德国Dr公司);呋喃它酮代谢物内标AMOZ-D₅(纯度99.0%,德国Dr公司);呋喃唑酮代谢物内标AOZ-D₄(纯度99.0%,德国Dr公司),最大允差为0.5%。

2.2 仪器与设备

1260-6460液相色谱串联四级杆质谱仪(美国安捷伦科技有限公司);MS3 Digital 漩涡振荡仪(德国IKA公司);N-EVAPTM111 氮吹仪(美国organomation公司);BARNSTEAD NANOPURE 超纯水仪(美国赛默飞公司);BLUEPARD THZ-98AB 恒温振荡器(杭州格陵科学仪器有限公司);pH计(瑞士梅特勒-托利多

公司)。

2.3 方法

2.3.1 标准溶液的配制

标准储备液:分别精密称取呋喃西林代谢物、呋喃妥因代谢物、呋喃它酮代谢物、呋喃唑酮代谢物、呋喃西林代谢物-¹³C-¹⁵N₂、呋喃妥因代谢物-¹³C₃、呋喃它酮代谢物-D₅、呋喃唑酮代谢物-D₄ 2.53、2.47、2.48、2.53、2.53、2.56、2.45、2.55 mg,用甲醇溶解并定容至25 mL,配制成0.1 mg/mL的标准储备液。

中间标准储备液:分别准确吸取1 mL标准储备液至10 mL容量瓶中,用甲醇稀释成10.0 μg/mL,再通过逐级稀释至0.01 μg/mL。

中间内标储备液:分别准确吸取1 mL内标储备液至10 mL容量瓶中,用甲醇稀释成10.0 μg/mL,通过逐级稀释至0.01 μg/mL。

混标上机液:分别准确吸取10 ng/mL中间标准储备液和中间内标储备液0.20 mL至50 mL离心管中,除不加样品外,按2.3.2步骤操作,制成混标上机液。

2.3.2 样品前处理方法

准确称取样品2.00 g于50 mL离心管中,加入0.20 mL浓度为10 ng/mL的内标溶液,涡旋混合50 s,再分别加入5 mL 0.1 mol/L盐酸溶液和0.15 mL 2-硝基苯甲醛溶液,涡旋混合50 s后,置于恒温水浴振荡器中37 °C避光振荡16 h。

取出离心管冷却至室温,加入3~5 mL磷酸氢二钾溶液,调节pH至7.0~7.5,加入4 mL乙酸乙酯,涡旋振荡50 s,4000 r/min离心5 min,取上层清液转移至10 mL玻璃离心管中,再加入4 mL乙酸乙酯重复上述操作,合并上清液于40 °C下氮气吹干。准确加入1.0 mL甲醇溶液涡旋振荡溶解残留物,过0.45 μm滤膜,待分析。

2.3.3 液相色谱条件

色谱柱:Zorbax SB-C₁₈ (2.1 mm×50 mm, 1.8 μm);流动相:A相为5 mmol/L醋酸铵(含0.1%甲酸);B相为乙腈;柱温40 °C;流速:0.2 mL/min;进样量20 μL;液相色谱流速及梯度洗脱程序见表1。

2.3.4 质谱参数

离子源:电喷雾离子化(ESI)正离子模式;干燥气温度:325 °C;干燥气流速:6 L/min;喷雾气压力:45 psi;鞘气温度:400 °C;鞘气流速:12 L/min;毛细管电压:4000 V;多反应监测扫描(MRM)采集参数见表2。

表 1 液相色谱流速及梯度洗脱程序
Table 1 The flow rate and gradient elution program of HPLC analysis

时间(min)	A 相(%)	B 相(%)	流速(mL/min)
0	85	15	0.2
0.5	85	15	0.2
5.0	60	40	0.2
9.0	10	90	0.2
11.0	10	90	0.2
11.1	85	15	0.2
16.0	85	15	0.2

表 2 硝基咪唑类代谢物液质测定条件
Table 2 Spectrometric parameters of nitrofurans metabolites residues analysis

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	驻留时 间(ms)	去簇 电压(V)	碰撞 电压(V)	同位素 内标物
呋喃西林代谢物	209.0	192.0	40	90	6	呋喃西林代谢物- ¹³ C- ¹⁵ N ₂
	209.0	166.0	40	90	9	
呋喃妥因代谢物	249.0	134.0	40	100	6	呋喃妥因代谢物- ¹³ C ₃
	249.0	104.0	40	100	18	
呋喃它酮代谢物	335.2	291.2	40	110	6	呋喃它酮代谢物-D ₅
	335.2	262.0	40	110	12	
呋喃唑酮代谢物	236.0	134.0	40	90	7	呋喃唑酮代谢物-D ₄
	236.0	104.0	40	90	17	
呋喃西林代谢物- ¹³ C- ¹⁵ N ₂	212.0	168.0	40	90	5	
呋喃妥因代谢物- ¹³ C ₃	252.0	134.0	40	90	7	
呋喃它酮代谢物-D ₅	340.2	296.3	40	100	6	
呋喃唑酮代谢物-D ₄	240.0	134.0	40	100	7	

3 结果与分析

3.1 测量不确定度数学模型

按公式(1)计算试样中 4 种硝基咪唑类代谢物残留量:

$$C_x = (C_s \times C_i \times A_x \times A_{si}) / (C_{si} \times A_i \times A_s \times R) \quad (1)$$

上述公式中: C_x 为试样中被测物残留量(ng/mL); C_s 为混标上机液中被测物的浓度(ng/mL); C_i 为试样中相应内标物的浓度(ng/mL); A_x 为试样中被测物的峰面积; A_{si} 为混标上机液中相应内标物的峰面积; C_{si} 为混标上机液中相应内标物的浓度(ng/mL); A_i 为试样中相应内标物的峰面积; A_s 为混标上机液中被测物的峰面积; R 为回收率。

3.2 测量不确定度的来源及合成

$$U_{rel} = \sqrt{U^2_{rel}(C_s) + U^2_{rel}(C_i) + U^2_{rel}(C_{si}) + U^2_{rel}(A_x/A_i) + U^2_{rel}(A_s/A_{si}) + U^2_{rel}(R)}$$

(1) $U_{rel}(C_s)$ 为混标上机液中被测物浓度的相对标准不确定度; (2) $U_{rel}(C_i)$ 为试样中相应内标物浓度的相对标准不确定度; (3) $U_{rel}(C_{si})$ 为混标上机液中相应内标物浓度的相对标准不确定度; (4) $U_{rel}(A_x/A_i)$ 为试样中被测物与相应内标物峰面积比的相对标准不确定度; (5) $U_{rel}(A_s/A_{si})$ 为混标上机液中被测物与相应内标物峰面积比的相对标准不确定度; (6) $U_{rel}(R)$ 为回收率的相对标准不确定度。

3.3 测量不确定度的量化

3.3.1 混标上机液中被测物及相应内标物浓度的不确定度 $u_{rel}(C_s)$ 、 $u_{rel}(C_i)$ 及 $u_{rel}(C_{si})$

(1) 标准品纯度引起的不确定度 $u_{rel}(A)$

由供应商(或证书)提供的4种硝基咪唑类代谢物及4种同位素内标物纯度和最大允差,根据均匀分布($k=\sqrt{3}$),可计算出相对标准不确定度为: 咪喃西林代谢物: 0.00290; 咪喃妥因代谢物: 0.00292; 咪喃它酮代谢物: 0.00290; 咪喃唑酮代谢物: 0.00290; 咪喃西林代谢物- ^{13}C - $^{15}\text{N}_2$: 0.00292; 咪喃妥因代谢物- $^{13}\text{C}_3$: 0.00292; 咪喃它酮代谢物-D₅: 0.00292; 咪喃唑酮代谢物-D₄: 0.00292。

(2) 标准品称量引起的不确定度 $u_{rel}(B)$

天平最大允许误差: ± 0.01 mg; 标准不确定度: $u=0.01/\sqrt{3}=0.00577$ mg; 相对标准不确定度: $u_{rel}(\text{SEM})=0.00577$ mg/2.53 mg=0.00228; $u_{rel}(\text{AHD})=0.00577$ mg/2.47 mg=0.00234; $u_{rel}(\text{AMOZ})=0.00577$ mg/2.48 mg=0.00233; $u_{rel}(\text{AOZ})=0.00577$ mg/2.53 mg=0.00228; $u_{rel}(\text{SEM-}^{13}\text{C-}^{15}\text{N}_2)=0.00577$ mg/2.53 mg=0.00228; $u_{rel}(\text{AHD-}^{13}\text{C}_3)=0.00577$ mg/2.56 mg=0.00225; $u_{rel}(\text{AMOZ-D}_5)=0.00577$ mg/2.45 mg=0.00236; $u_{rel}(\text{AOZ-D}_4)=0.00577$ mg/2.55 mg=0.00226;

(3) 配置标准储备液引起的不确定度 $u_{rel}(C)$

容量瓶体积: 25 mL A 级容量瓶检定证书给出误差为 ± 0.03 mL, 三角分布, $u=0.03/\sqrt{6}=0.0122$ mL。

定容至刻度的变动性: 重复定容6次的标准偏差为0.023 mL。

温度: 一般假设温度变化为 ± 3 °C, 溶剂以甲醇为代表, 膨胀系数为 1.0×10^{-3} °C⁻¹, 因此产生的体积变化为 $\pm(25 \times 3 \times 1.0 \times 10^{-3})=\pm 0.075$ mL, 根据均匀分布, 标准不确定度为 $0.075/\sqrt{3}=0.043$ mL。

此分量的合成标准不确定度: $\sqrt{0.0122^2 + 0.023^2 + 0.043^2}=0.0502$ mL; 合成相对标准不确定度: $u_{rel}(C)=0.0502$ mL/25 mL=0.0020。

(4) 配置混标上机液引起的不确定度 $u_{rel}(D)$

10 mL 容量瓶检定证书给出误差为: ± 0.01 mL, 三角分布, 标准不确定度 $u=0.01/\sqrt{6}=0.0041$ mL; 重复定容6次的标准偏差为0.015 mL; 体积变化为 $\pm(10 \times 3 \times 1.0 \times 10^{-3})=\pm 0.030$ mL, 根据均匀分布, 标准不确定度为 $0.030/\sqrt{3}=0.017$ mL; 各分量的合成标准不确定度: $\sqrt{0.0041^2 + 0.015^2 + 0.017^2}=0.0230$ mL; 相对标准不确定度: $u_{rel}=0.0230$ mL/10 mL=0.0023。

由0.1 mg/mL 稀释至0.01 $\mu\text{g/mL}$, 稀释因子为 $f_{100-0.01}$, 由0.01 $\mu\text{g/mL}$ 稀释至2.0 ng/mL, 稀释因子为 f_{10-2} ; 1 mL 移液管 $u(V_{1\text{mL}})$ 检定证书给出误差为: ± 0.008 mL; 采用三角分布, $u(V_{1\text{mL}})=0.008/\sqrt{6}=0.0033$ mL; $u_{rel}(V_{1\text{mL}})=0.0033/1=0.0033$;

$u(f_{100-0.01})=[u_{rel}(V_{1\text{mL}})^2+u_{rel}(V_{1\text{mL}})^2+u_{rel}(V_{1\text{mL}})^2+(u_{rel}(V_{1\text{mL}})^2+(u_{rel}(V_{1\text{mL}})^2+u_{rel}(V_{10\text{mL}})^2+u_{rel}(V_{10\text{mL}})^2+u_{rel}(V_{10\text{mL}})^2+u_{rel}(V_{10\text{mL}})^2)^{1/2}=[0.0033^2+0.0033^2+0.0033^2+0.0033^2+0.0033^2+0.0023^2+0.0023^2+0.0023^2+0.0023^2]^{1/2}=0.0087$

$u(f_{10-2})=[u_{rel}(V_{1\text{mL}})^2+u_{rel}(V_{1\text{mL}})^2]^{1/2}=(0.0033^2+0.0033^2)^{1/2}=0.0033$; 合成相对标准不确定度: $u_{rel}(D)=(0.0087^2+0.0033^2)^{1/2}=0.0093$ 。

根据上述(1)~(4)项, 计算出混标上机液中被测物及相应内标物浓度引起的不确定度的为 $u_{rel}(C_{\text{SEM}})=0.01020$; $u_{rel}(C_{\text{AHD}})=0.01022$; $u_{rel}(C_{\text{AMOZ}})=0.01021$; $u_{rel}(C_{\text{AOZ}})=0.01020$; $u_{rel}(C_{\text{SEM-}^{13}\text{C-}^{15}\text{N}_2})=0.01021$; $u_{rel}(C_{\text{AHD-}^{13}\text{C}_3})=0.01020$; $u_{rel}(C_{\text{AMOZ-D}_5})=0.01023$; $u_{rel}(C_{\text{AOZ-D}_4})=0.01020$ 。

3.3.2 峰面积比引起的不确定度 $u_{rel}(A_{\text{SEM}})$ 、 $u_{rel}(A_{\text{AHD}})$ 、 $u_{rel}(A_{\text{AMOZ}})$ 、 $u_{rel}(A_{\text{AOZ}})$

使用2 ng/mL 的混标上机液, 重复进样5次, 计算得到混标上机液中被测物与相应内标物峰面积比的相对标准不确定度为: $u_{rel}(A_{\text{SEM}}/A_{\text{SEM-}^{13}\text{C-}^{15}\text{N}_2})_{\text{混标}}=0.0311$; $u_{rel}(A_{\text{AHD}}/A_{\text{AHD-}^{13}\text{C}_3})_{\text{混标}}=0.0347$; $u_{rel}(A_{\text{AMOZ}}/A_{\text{AMOZ-D}_5})_{\text{混标}}=0.0360$; $u_{rel}(A_{\text{AOZ}}/A_{\text{AOZ-D}_4})_{\text{混标}}=0.0321$; 用加标样品重复进样5次, 计算得到试样中被测物与相应内标物峰面积比的相对标准不确定度为: $u_{rel}(A_{\text{SEM}}/A_{\text{SEM-}^{13}\text{C-}^{15}\text{N}_2})_{\text{试样}}=0.0341$; $u_{rel}(A_{\text{AHD}}/A_{\text{AHD-}^{13}\text{C}_3})_{\text{试样}}=0.0355$; $u_{rel}(A_{\text{AMOZ}}/A_{\text{AMOZ-D}_5})_{\text{试样}}=0.0336$; $u_{rel}(A_{\text{AOZ}}/A_{\text{AOZ-D}_4})_{\text{试样}}=0.0313$ 。

3.3.3 试样中添加回收率 R 的不确定度 $u_{rel}(R)$

根据本文的实验方法, 进行5次加标回收试验并测定, 分别计算4种化合物的回收率及相对标准不确定度, 结果见表3。

3.3.4 合成相对标准不确定度

合成相对标准不确定度根据式计算, 结果见表4。

3.3.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 扩展不确定度 $U=ku$, 咪喃西林代谢扩展不确定度 $U_{\text{SEM}}=2 \times 0.0568=0.114$ ng/mL; 咪喃妥因代谢扩展不确定度 $U_{\text{AHD}}=2 \times 0.0618=0.124$ ng/mL; 咪喃它酮代谢扩展不确定度 $U_{\text{AMOZ}}=2 \times 0.0535=0.107$ ng/mL; 咪喃唑酮代谢扩展不确定度 $U_{\text{AOZ}}=2 \times 0.0485=0.097$ ng/mL。

表 3 样品加标回收的不确定度
Table 3 Uncertainty of spiked sample recovery

化合物	回收率(%)					平均回收率(%)	标准不确定度	相对标准不确定度
	1	2	3	4	5			
呋喃西林代谢物	105.1	96.8	114.8	100.6	111.2	105.7	0.0296	0.0280
呋喃妥因代谢物	120.4	96	109.6	106	109.0	108.1	0.0349	0.0323
呋喃它酮代谢物	95.0	90.2	96.3	96.2	92.2	94.0	0.0107	0.0114
呋喃唑酮代谢物	102.7	103.4	103.2	103.3	106.3	103.8	0.0057	0.0055

表 4 合成相对标准不确定度
Table 4 Relative combined standard uncertainty

	呋喃西林代谢物	呋喃妥因代谢物	呋喃它酮代谢物	呋喃唑酮代谢物
$U_{rel}(C_s)$	0.01020	0.01021	0.01022	0.01021
$U_{rel}(C_i)$	0.01021	0.01020	0.01020	0.01023
$U_{rel}(C_{si})$	0.01021	0.01020	0.01020	0.01023
$U_{rel}(A_X/A_i)$	0.0311	0.0347	0.0360	0.0321
$U_{rel}(A_S/A_{Si})$	0.0341	0.0355	0.0336	0.0313
$U_{rel}(R)$	0.0280	0.0323	0.0114	0.0055
合成相对标准不确定度	0.0568	0.0618	0.0535	0.0485

4 结果与讨论

根据农业部 783 号公告-1-2006《水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定》, 样品中硝基呋喃类代谢物结果为: 呋喃西林代谢物(2.114±0.114) ng/mL, $k=2$; 呋喃妥因代谢物(2.162±0.124) ng/mL, $k=2$; 呋喃它酮代谢物(1.880±0.107) ng/mL, $k=2$; 呋喃唑酮代谢物(2.076±0.097) ng/mL, $k=2$ 。

ISO/IEC17025 体系要求实验室对同一类型的测量至少进行一项测量不确定度评定。本文结合检测方法和实际操作情况, 按照农业部 783 号公告-1-2006 标准, 采用液相色谱串联质谱法测定水产品中硝基呋喃类代谢物含量, 根据测量不确定度的评定理论, 同时参考多篇不确定度评定和分析的文献^[9-15], 分析不确定度来源, 建立模型, 进行不确定度评定。其他以液相色谱串联质谱法测定, 同位素内标法定量的测量方法, 也可以采用本文模式进行测量不确定度评定。

测量不确定度可以分为 A 类和 B 类, 测量不确定度的主要影响因素有测试人员、环境、测试方法、

仪器设备等。采用本实验确定的测试方法、仪器设备、标准物质, 经过评定, 本方法的测量不确定度主要来自于仪器设备测试引起的峰面积的变化, 呋喃西林代谢物和呋喃妥因代谢物方法的回收率也是测量不确定度一个主要来源。因此, 实验室需要定期对仪器设备进行维护保养, 保障仪器设备运行稳定, 同时对分析方法进行优化保证分析方法的稳定可靠。

参考文献

- [1] 林黎明, 林回春, 刘心同, 等. 固相萃取高效液相色谱-质谱法测定动物组织中硝基呋喃类代谢产物[J]. 分析化学, 2005, 33(5): 707-710.
Lin LM, Lin HC, Liu XT, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites in animal tissues by high performance liquid chromatography-mass spectrometry and study of their residual discipline [J]. Chin J Anal Chem, 2005, 33(5): 707-710.
- [2] 蒋原, 丁涛, 徐锦忠. 硝基呋喃类药物在克氏螯虾组织中消除规律的研究[J]. 畜牧与兽医, 2008, 40(2): 34-37.
Jiang Y, Ding T, Xu JZ, *et al.* Dynamical changes of nitrofurans metabolites in craw fish [J]. J Anim Husbandry Vet Med, 2008, 40(2): 34-37.
- [3] Mottier P, Khong SP, Gremaud E, *et al.* Quantitative

- determination of four nitrofurans metabolites in meat by isotope dilution liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1069(1/2): 85–91.
- [4] 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].
- [5] 中国合格评定国家认可委员会. 测量不确定度要求的实施指南[S].
China National Approval Committee Lab. Guidance on the application of the requirements for measurement uncertainty [S].
- [6] 农业部 783 号公告-1-2006 水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
The Ministry of Agriculture Announcement No.783-1-2006 Determination of nitrofurans metabolic residues in aquatic products by LC-MS/MS method [S].
- [7] ISO/IEC 17025-2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories [S].
- [8] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中的不确定度评估指南[M]. 北京:中国计量出版社: 2002.
China National Approval Committee Lab. Evaluation of uncertainty in chemical analysis guide [M]. Beijing: China metrology publishing house, 2002.
- [9] 张燕, 徐幸, 郭启新, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中 3 种磺胺类药物残留不确定度的评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(1): 303–309.
Zhang Y, Xu X, Guo QX, *et al.* Uncertainty evaluation of three sulfonamides residues in milk by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(1): 303–309.
- [10] 张信仁, 唐庆强, 张云. 液相色谱-串联质谱法测定鳗鱼中甲苯咪唑含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1713–1718.
Zhang XR, Tang QG, Zhang Y. Uncertainty analysis on determination of the content of mebendazole in eel by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(5): 1713–1718.
- [11] 杨微微, 王佃殴, 许乾丽, 等. 高效液相色谱法测定面条中柠檬黄、日落黄含量的不确定度分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(7): 2208–2214.
Yang WW, Wang LO, Xu QL, *et al.* Uncertainty analysis determination of citrine and sunset yellow in noodle by HPLC [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(7): 2208–2214.
- [12] 黄艳梅, 孙汗巨, 王德胜, 等. 液相色谱-串联质谱法测定猪肉及组织中沙丁胺醇的含量不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(9): 2903–2909.
Huang YM, Sun HJ, Wang DS, *et al.* Uncertainty analysis of salbutamol in swine tissues by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(9): 2903–2909.
- [13] 吕飞, 钟伟龙, 周卫东, 等. LC-MS/MS 测定蔬菜中丁草胺残留量的不确定度分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2011, 2(6): 299–304.
Lv F, Zhong WL, Zhou WD, *et al.* Uncertainty analysis of butachlor residues in vegetables by LC-MS/MS [J]. *J Food Saf Qual*, 2011, 2(6): 299–304.
- [14] 张盼, 苏福海, 戴新华, 等. 棉类纺织品中痕量五氯酚的液相色谱-同位素稀释质谱法测定及不确定度评定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(9): 953–957.
Zhang P, Su FH, Dai XH, *et al.* Analysis of trace pentachlorophenol in cotton textiles by liquid chromatography-isotope dilution mass spectrometry and its uncertainty evaluation [J]. *J Instru Anal*, 2010, 29(9): 953–957.
- [15] 赵健亚, 陈丹, 谢怀根, 等. 高效液相色谱法测定鸡肉中磺胺类药物残留的不确定度评定[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 144–147.
Zhao JY, Chen D, Xie HG, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of sulfonamide residues in chicken by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Sci*, 2013, 34(10): 144–147.

(责任编辑: 卢忆)

作者简介



祝子铜, 工程师, 主要研究方向为食品、农产品中药物残留检测。

E-mail: ztzt1124@163.com