

液相色谱-串联质谱法测定牛奶中氯霉素残留量的 不确定度评定

李 静, 夏苏捷, 刘晓云, 王 柯, 刘 畅*

(上海市食品药品检验所, 上海 201203)

摘 要: **目的** 采用液相色谱-串联质谱法对牛奶中氯霉素的残留量进行不确定度评定。**方法** 根据 GB 29688-2013《牛奶中氯霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》建立数学模型, 根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度的评定与表示》对测量结果的各不确定度来源进行分析和量化。**结果** 本方法的不确定度主要来自于标准曲线的建立及测定结果重复性。当氯霉素的添加水平为 0.1064 ng/g 时, 氯霉素的结果可表示为 0.1064 ± 0.0457 ng/g ($k=2$)。**结论** 该评定方法清晰合理, 简便准确, 适合液相色谱-串联质谱法对牛奶中氯霉素的残留量测定的不确定度评定。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 牛奶; 氯霉素; 不确定度

Uncertainty evaluation of chloramphenicol in milk by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Jing, XIA Su-Jie, LIU Xiao-Yun, WANG Ke, LIU Chang*

(Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty in determination of chloramphenicol in milk by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** According to GB 29688-2013 *The determination of chloramphenicol in milk by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry*, the uncertainty model was established. According to JJF 1059-1999 *Evaluation and expression of uncertainty in measurement*, the main sources of the uncertainty resulted from the determination process were discussed and calculated. **Results** The major uncertainty sources were curve calibration and the repeatability test. When the chloramphenicol content in dairy products was 0.1064 ng/g, the uncertainty was 0.0457 ng/g, and the chloramphenicol content was expressed as (0.1064 ± 0.0457) ng/g ($k=2$). **Conclusion** The evaluation method is reasonable, clear, simple and accurate, which is suitable for the evaluation of uncertainty of chloramphenicol in milk determined by HPLC-MS/MS.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; milk; chloramphenicol; uncertainty

*通讯作者: 刘畅, 副主任药师, 主要研究方向食品检测与食品安全。E-mail: cible@sina.cn

*Corresponding author: LIU Chang, Associate Chief Pharmacist, Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China. E-mail: cible@sina.cn

1 引言

氯霉素(Chloramphenicol, CAP)是一种广谱性抗生素,对革兰氏阴性菌和阳性菌均有良好的抑制作用,曾广泛应用于动物细菌感染的临床治疗^[1]。但它可引起人体粒细胞缺乏病、再生障碍性贫血,对消化系统也具有严重的毒性反应^[2,3]。近几年来,欧盟和美国都分别提出食源性动物中CAP残留的最小执行限量及最低检出限,我国也提出氯霉素禁止在食源性动物中使用^[4]。目前,国内外关于氯霉素类药物残留的检测方法已很多,包括酶联免疫法^[5]、气相色谱法^[6]、气相色谱-质谱法^[7]、液相色谱法^[8]以及液相色谱-串联质谱法^[9]等。其中高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)背景干扰小、灵敏度高,已成为氯霉素类药物残留检测的首选方法^[10]。

不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数^[11]。它作为一种科学方法,能够有效评定测量结果的质量,在化学分析测试领域尤为重要^[12]。测量不确定度对于测量结果之间的比较、数据解释、检测程序中需要注意的因素以及方法确认等都具有十分重要的意义,因此在安全检测等各领域越来越受到重视^[13]。

鉴于目前国内几乎没有氯霉素测量不确定度研究的报道,本研究参照国家标准 GB 29688-2013《牛奶中氯霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[14]和 JJF 1059-1999《测量不确定度的评定与表示》^[15]对牛奶中氯霉素的测定进行分析评定,并对影响测定结果的各项因素如对照品称量、稀释及样品称量等进行不确定度评定,建立液相色谱-串联质谱法测定牛奶中氯霉素的不确定度评定方法,以期正确评价和使用检测数据提供科学的依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 1290/AB API 4000 液相色谱串联质谱(美国安捷伦公司/美国 AB SCIEX 公司); Buchi R-210 旋转蒸发器(瑞士 Buchi 公司); Organomation MULTIVAP 氮吹仪(美国 Organomation Associates 公司); Sartorius BS 2202S/CP225D 天平(德国 Sartorius 公司)。

氯霉素对照品: 纯度 99.8%, 规格为 200 mg/瓶, 购于中国食品药品检定研究院; 氘代氯霉素内标: 纯度 ≥99.4%, 购于美国 Sigma-Aldrich 公司。

甲醇、乙酸乙酯、正己烷和乙腈(色谱纯, Merck 公司); 氯化钠(分析纯, 国药集团); Waters Oasis HLB 固相萃取柱(500 mg, 6 mL, Waters 公司); 0.22 μm 有机相滤膜(天津津滕公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

2.2 材料与方法

2.2.1 标准溶液的配制

氯霉素标准储备液: 精密称取氯霉素约 10 mg, 置 100 mL 量瓶中, 用甲醇超声溶解并稀释至刻度, 摇匀, 制成浓度为 100 μg/mL 的标准储备液。

氘代氯霉素内标工作液: 氯霉素内标, 用甲醇溶解并稀释至 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 摇匀, 制得 100 μg/mL 的内标储备液。精密量取 20 μL 内标储备液至 100 mL 量瓶中, 用 50%乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀, 制成浓度为 20 ng/mL 的氘代氯霉素内标工作液。

氯霉素标准工作液 A (500 ng/mL): 精密量取标准储备液 0.5 mL 至 100 mL 容量瓶中, 用 50%乙腈稀释至刻度, 摇匀。

氯霉素标准工作液 B (10 ng/mL): 精密量取 500 ng/mL 标准工作液 2.0 mL 至 100 mL 容量瓶中, 用 50%乙腈稀释至刻度, 摇匀。

氯霉素标准工作液 C (1 ng/mL): 精密量取 10 ng/mL 标准工作液 1.0 mL 至 10 mL 容量瓶中, 用 50%乙腈稀释至刻度, 摇匀。

标准曲线的制备: 精密量取氯霉素标准工作液和氘代氯霉素内标工作液适量, 用流动相稀释成氯霉素浓度分别为 0.05、0.1、1.0、5.00 和 25 ng/mL, 氘代氯霉素内标浓度为 5.0 ng/mL 的溶液, 供高效液相色谱-串联质谱测定。

2.2.2 样品前处理

(1)提取: 准确称取牛奶试料(购于上海张江家乐福店)各约 10 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 精密加入内标工作液 250 μL, 再加 20 mL 乙酸乙酯, 轻轻震荡 15 min, 4600 r/min 离心 10 min, 取乙酸乙酯层至 50 mL 梨形瓶中。再加 20 mL 乙酸乙酯重复提取一次, 合并两次提取液于鸡心瓶中, 于 45 °C 水浴中旋转蒸发至干。用 5 mL 4%氯化钠溶液溶解残留物, 加 5 mL 正己烷振荡混合 1 min, 静置分层, 弃正己烷液。再加 5 mL 正己烷, 重复提取一次。取下层液备用。

(2)净化: Waters Oasis HLB 小柱依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化, 取备用液过柱, 弃去流出液, 用 5 mL 水淋洗, 抽干, 用 5 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液于 15 mL 离心管中, 于 50 °C 氮吹仪吹干。精密加入 1 mL 50%乙腈溶解残余物, 涡旋混匀, 经 0.22 μm 滤膜过滤, 供液相色谱-串联质谱仪测定。

2.2.3 仪器条件

(1)液相色谱条件

色谱柱: Inertsil ODS-3 (2.1 mm×15 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-水(50:50, V:V)等梯度洗脱; 柱温: 30 °C; 流速: 0.3 mL/min; 进样量 20 μL。

(2)质谱参数

离子源: 电喷雾离子化(electrospray ionization, ESI)负

离子模式; 离子源温度: 500 °C; 电喷雾电压: -5500 V; 碰撞活化解离(collisionally activated dissociation, CAD): 10 L/min; 雾化气(ion source gas1): 50 L/min; 辅助气(ion source gas2): 50 L/min; 多反应监测扫描(multi reaction monitor, MRM); 监测离子为: 氯霉素 321.0/151.9(定量), 321.0/257.1(定性); 氘代氯霉素内标 325.9→157.1。

(3)不确定度数学模型的建立

测量不确定度数学模型如下所示:

$$X = \frac{c \times V}{m}$$

其中: X 为供试试样中氯霉素的残留量, $\mu\text{g}/\text{kg}$; c 为供试溶液中氯霉素的浓度, ng/mL ; V 为溶解残余物的体积, mL ; m 为供试试样质量, g 。

3 不确定度评估

3.1 测量不确定度的来源

根据测定过程, 分别对氯霉素残留量测定结果有影响的各种不确定度分量来源评估, 相关不确定度来源因果图见图 1^[16]。具体引入的不确定度的来源包括: 测量重复性的不确定度、标准品配制引入的不确定度、样品溶液浓度引入的不确定度以及标准曲线拟合引入的不确定度等方面。

3.2 不确定度分量的评定

3.2.1 由测量重复性引入的不确定度分量

重复测定引入的不确定度主要考虑 A 类不确定度。平

行制备 6 份样品, 分别加入氯霉素标准工作液(10 ng/mL)100 μL , 使得样品测定液中标浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。6 份加标样品的氯霉素值分别为 0.1314、0.1282、0.1303、0.1225、0.1238 和 0.1273 ng/g , 平均为 0.12725 ng/g 。单次测量结果的标准偏差为:

$$s_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.003518 \quad (\text{其中 } n=6)$$

由于平时实际检测样品时仅平行制备 2 份样品进行测定, 故测量重复性引入的标准不确定度为:

$$U(\text{rep}) = \frac{s_c}{\sqrt{m}} = 0.002488 \quad (\text{其中 } m=2)$$

由测量重复性引入的相对标准不确定度:

$$U_{\text{rel}}(\text{rep}) = \frac{U(\text{rep})}{\bar{c}} = \frac{0.002488}{0.12725} = 0.01955$$

3.2.2 对照品溶液配制的相对不确定度

3.2.2.1 对照品称重引入的不确定度:

所用天平为 Sartorius CP225D 电子天平, 经检定证书, 电子天平为 1 级, 其最大允许误差为 0.1 mg (区间半宽度为 0.1 mg), 按矩形分布评定, 则称量误差引入的标准不确定度为:

$$\frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mg}$$

应重复计算 2 次, 一次是空盘, 另一次为毛重, 产生的不确定度 $U(m)$ 为:

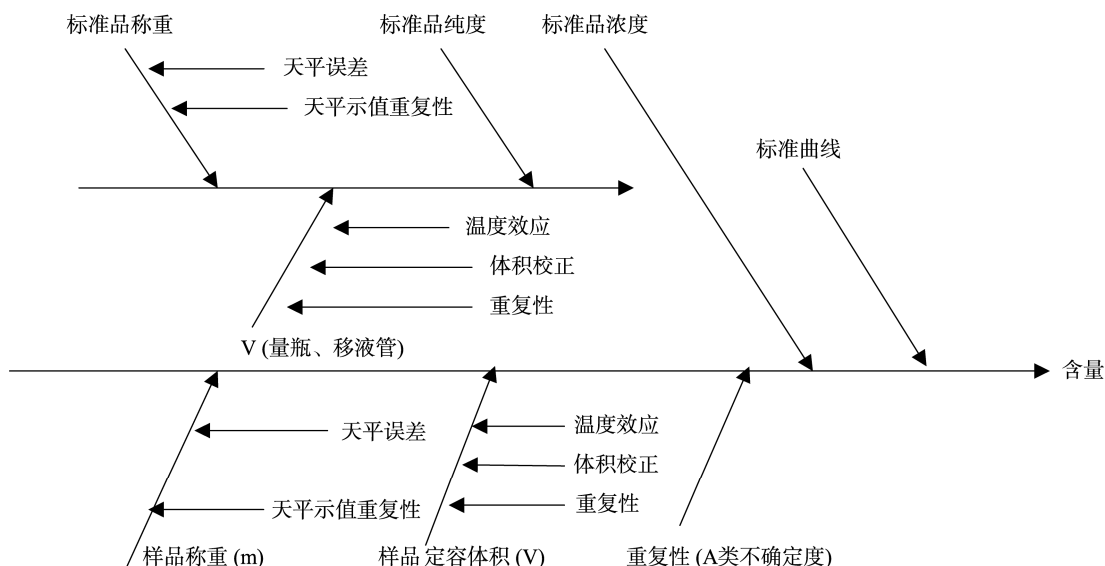


图 1 不确定度来源因果图

Fig.1 Causality diagram of uncertainty components

$$U(m) = \sqrt{2 \times (0.058)^2} = 0.082 \text{ mg}$$

称量氯霉素对照品 11.58 mg, 故氯霉素的称量引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(m_1)$ 为:

$$U_{\text{rel}}(m_1) = \frac{U(m)}{\bar{m}} = \frac{0.082}{11.58} = 0.00708$$

3.2.2.2 溶解稀释过程引入的不确定度:

溶解稀释过程中使用到 100 mL、10 mL 量瓶和 0.5 mL、1 mL 和 2 mL 移液管, 均检定均为 A 级。按照 JJG196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17], 用最大允差计算不确定度, 假设为三角分布。

(1) 1 mL 移液管引入的不确定度(移取 0.5 mL)

校准引入的不确定度: 按照 JJG196-2006 《常用玻璃量器检定规程》, 1 mL A 级移液管当量取 0.5 mL 时, 最大容量允差为 ± 0.003 mL, 按三角分布, 标准不确定度为:

$$U_1(V_{0.5}) = \frac{0.003}{\sqrt{6}} = 0.001225 \text{ mL}; \text{ 温度引入的不确定度: 实}$$

实验室温度波动为 ± 3 °C, 水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} °C⁻¹, 假设温度变化为矩形分布, 则温度变化引入的标准不确定度

$$\text{为: } U_2(V_{0.5}) = \frac{0.5 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000182 \text{ mL}$$

合成标准不确定度 $U(V_{0.5})$:

$$U(V_{0.5}) = \sqrt{U_1(V_{0.5})^2 + U_2(V_{0.5})^2} = \sqrt{0.001225^2 + 0.000182^2} = 0.001213 \text{ mL}$$

移液管吸取 0.5 mL 引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_{0.5})$:

$$U_{\text{rel}}(V_{0.5}) = \frac{U(V_{0.5})}{0.5} = \frac{0.001213}{0.5} = 0.002426$$

(2) 1 mL 移液管引入的不确定度

校准引入的不确定度: 按照 JJG196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17], 1 mL A 级移液管最大容量允差为 ± 0.007 mL, 按三角分布, 标准不确定度为: $U_1(V_1) = \frac{0.007}{\sqrt{6}} = 0.002858$ mL; 温度引入的不确定度: $U_2(V_1) =$

$$\frac{1 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000364 \text{ mL}$$

合成标准不确定度 $U(V_1)$:

$$U(V_1) = \sqrt{U_1(V_1)^2 + U_2(V_1)^2} = \sqrt{0.002858^2 + 0.000364^2} = 0.002881 \text{ mL}$$

1 mL 移液管引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_1)$:

$$U_{\text{rel}}(V_1) = \frac{U(V_1)}{1} = \frac{0.002881}{1} = 0.002881$$

(3) 2 mL 移液管引入的不确定度

校准引入的不确定度: 按照 JJG196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17], 2 mL A 级移液管最大容量允差为 ± 0.010 mL, 按三角分布, 标准不确定度为: $U_1(V_2) = \frac{0.010}{\sqrt{6}} = 0.004082$ mL; 温度引入的不确定度: $U_2(V_2) =$

$$\frac{2 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000727 \text{ mL}$$

合成标准不确定度 $U(V_2)$:

$$U(V_2) = \sqrt{U_1(V_2)^2 + U_2(V_2)^2} = \sqrt{0.004082^2 + 0.000727^2} = 0.004146 \text{ mL}$$

2 mL 移液管引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_2)$:

$$U_{\text{rel}}(V_2) = \frac{U(V_2)}{2} = \frac{0.004146}{2} = 0.002073$$

(4) 100 mL 容量瓶引入的不确定度

校准引入的不确定度: 按照 JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17], 100 mL A 级容量瓶最大容量允差为 ± 0.10 mL, 按三角分布, 标准不确定度为: $U_1(V_{100}) = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.040824$ mL; 温度引入的不确定度: $U_2(V_{100}) =$

$$\frac{100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.036373 \text{ mL}$$

合成标准不确定度 $U(V_{100})$:

$$U(V_{100}) = \sqrt{U_1(V_{100})^2 + U_2(V_{100})^2} = \sqrt{0.040824^2 + 0.036373^2} = 0.054677 \text{ mL}$$

100 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_{100})$:

$$U_{\text{rel}}(V_{100}) = \frac{U(V_{100})}{100} = \frac{0.054677}{100} = 0.000547$$

(5) 10 mL 容量瓶引入的不确定度

校准引入的不确定度: 按照 JJG196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17], 10 mL A 级容量瓶最大容量允差为 ± 0.02 mL, 按三角分布, 标准不确定度为: $U_1(V_{10}) = \frac{0.02}{\sqrt{6}} = 0.008165$ mL; 温度引入的不确定度: 计算方法同

$$3.2.2.2, U_2(V_{10}) = \frac{10 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.003637 \text{ mL}$$

合成标准不确定度 $U(V_{10})$

$$U(V_{10}) = \sqrt{U_1(V_{10})^2 + U_2(V_{10})^2} = \sqrt{0.008165^2 + 0.003637^2} = 0.008938 \text{ mL}$$

10 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_{10})$

$$U_{\text{rel}}(V_{10}) = \frac{U(V_{10})}{10} = \frac{0.008938}{10} = 0.000894$$

综上, 溶解稀释过程引入的相对不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{0.002426^2 + 0.002881^2 + 0.002073^2 + 0.000547^2 + 0.000894^2} = 0.004425$$

3.2.3 样品溶液浓度引入的不确定度:

3.2.3.1 样品称重 W_1

所用天平为 Sartorius BS2202S 电子天平, 经查检定证书, 电子天平为 1 级, 其最大允许误差为 0.01 g(区间半宽度为 0.01 g), 按矩形分布评定, 则称量误差引入的标准不确定度为: $\frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.005773$ g。应重复计算两次, 一次是空盘, 另一次为毛重, 产生的不确定度 $U(m)$ 为: $U(m) = \sqrt{2 \times (0.005773)^2} = 0.008164$ g

称量样品 10 g, 故氯霉素的称量引入的相对标准不确定度 $U_{rel}(m_2)$ 为:

$$U_{rel}(m_2) = \frac{U(m)}{\bar{m}} = \frac{0.008164}{10} = 0.000816$$

3.2.3.2 样品定容过程引入的不确定度:

校准引入的不确定度: 按照 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[17], 1 mL A 级移液管最大容量允差为 ± 0.007 mL, 按三角分布, 标准不确定度为: $U_1(v_1) = \frac{0.007}{\sqrt{6}} = 0.002858$ mL; 温度引入的不确定度:

$$U_2(v_1) = \frac{1 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000364 \text{ mL}$$

合成标准不确定度 $U(v_1)$

$$U(v_1) = \sqrt{U_1(v_1)^2 + U_2(v_1)^2} = \sqrt{0.002858^2 + 0.000364^2} = 0.002881 \text{ mL}$$

1 mL 移液管引入的相对标准不确定度 $U_{rel}(v_2)$

$$U_{rel}(v_2) = \frac{U(v_1)}{1} = \frac{0.002881}{1} = 0.002881$$

3.2.4 由标准曲线拟合引入的不确定度

曲线拟合引入的标准不确定度计算公式为:

$$U(\text{curve}) = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{x}_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2}} = 0.13761$$

式中: S 为标准溶液响应信号残差的标准差

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - (a + bx))^2} = 0.046988$$

b 为回归方程斜率; m 为试样中待测物质含量的测定次数; n 为标准溶液的测定次数; \bar{x} 为标准溶液的平均含量; \bar{x}_0 为待测物含量的平均值; x_i 为由标准曲线方程得出的标准溶液浓度的测定值; y_i 为是相对于 x_i 的测定值。

测定 5 份不同浓度的标准溶液, 结果见表 1。

所以由标准曲线拟合引入的不确定度为 $U(\text{curve}) = 0.13761$, 相对不确定度为: $U_{rel}(\text{curve}) = 0.019114$ 。

4 合成与扩展标准不确定度 $U(X)$ 的计算

根据以上分析, 列出相对标准不确定度分量表(见表 2)。

表 1 标准曲线拟合计算结果
Table 1 The results of curve fitting

项目	x_i	y_i	$a+bx$	$(y_i-y)^2$	$(x_i-x_{均})^2$
	0.005157	0.012952	0.014127	1.38181E-06	0.510926
	0.005246	0.013113	0.014127	1.0283E-06	0.510798
	0.01151	0.024732	0.024882	2.25248E-08	0.501884
	0.01155	0.024819	0.024882	3.9508E-09	0.501827
	0.1181	0.222571	0.218396	1.74306E-05	0.362221
	0.1306	0.245931	0.218396	0.00075819	0.347331
	0.572	1.065345	1.078088	0.000162382	0.021888
	0.6259	1.165575	1.078088	0.00765403	0.008845
	2.853	5.297492	5.37692	0.006308832	4.549913
	2.867	5.324385	5.37692	0.00275995	4.609834
Sum	7.200063	13.39692	13.42483	0.017663	11.92547
系列均值	0.7200063	1.339692	/	/	/
截距 a	0.00338	$m =$	6	$n =$	10
斜率 b	1.86	/	/	/	/
相关系数 r	0.9995	/	/	/	/
$U(\text{curve}) =$	0.013761	$U_{rel}(\text{curve}) =$	0.019114	/	/

表2 各分量的相对标准不确定度分量表

Table 2 Relative standard uncertainty of each component

序号	符号	来源	相对标准不确定度
1	$U_{rel}(rep)$	测量结果重复性	0.01955
2	$U_{rel}(m_1)$	对照品称重	0.00708
3	$U_{rel}(V_1)$	对照品稀释	0.004425
4	$U_{rel}(m_2)$	样品称重	0.000816
3	$U_{rel}(V_2)$	样品定容	0.002881
4	$U_{rel}(curve)$	标准曲线	0.019114

合成相对标准不确定度为:

$$U_{rel}(x) = \sqrt{U_{rel}(rep)^2 + U_{rel}(m_1)^2 + U_{rel}(V_1)^2 + U_{rel}(m_2)^2 + U_{rel}(V_2)^2 + U_{rel}(R_1)^2}$$

$$= \sqrt{0.01955^2 + 0.00708^2 + 0.004425^2 + 0.000816^2 + 0.002881^2 + 0.019114^2} = 0.2147$$

因此: $U(x) = 0.2147 \times 0.106433 = 0.02285$ ng/g

选择 95%置信概率, 取包含因子 $k=2$, 将合成标准不确定度乘以包含因子计算得到测量结果的扩展不确定度为:

$$U = U(x) \times k = 0.0228 \times 2 = 0.0457 \text{ ng/g}$$

5 结果与讨论

本实验采用 HPLC-MS 对牛奶样品中氯霉素进行了测定。结果表明, 当样品中氯霉素残留量为 0.1064 ng/g 时, 其扩展不确定度为 $X=0.1064 \pm 0.0457$ ng/g ($k=2$)。实验结果准确度较高, 可用于牛奶中氯霉素的检测, 结合实验过程及计算结果可知, 测量不确定度主要来源于测定结果重复性、标准曲线拟合引起的不确定度, 而对对照品的称量、稀释及样品的称重、定容影响不大, 因此需要随时调整仪器使其达到最佳状态, 同时提高样品的均匀性, 规范整体操作而减小重复性保证实验结果准确、稳定、可靠, 从而减小测定结果的不确定度。

参考文献

- [1] 王清, 王国民, 郗存显, 等. 复合免疫亲和柱净化-液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中 6 种玉米赤霉醇类化合物和氯霉素残留量[J]. 色谱, 2014, 32(6): 640-646.
Wang Q, Wang GM, Xi CX, et al. Simultaneous determination of zearanol and chloramphenicol in foodstuffs of animal origin by combination immunoaffinity column clean-up and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32 (6): 640-646.
- [2] 胡红美, 郭远明, 雷科, 等. 分散固相萃取净化-气相色谱法测定水产品中氯霉素和氟苯尼考[J]. 食品科学, 2014, 35(8): 231-235.
Hu HM, Guo YM, Lei K, et al. Determination of chloramphenicol and flofenicol in fishery products by using dispersive solid phase extraction and gas chromatography [J]. Food Sci, 2014, 35(8): 231-235.
- [3] 姚佳, 王昕, 张建新, 等. 亲和和柱-高效液相色谱法测定牛奶中氯霉素和玉米赤霉醇及其类似物[J]. 食品科学, 2014, 35(18): 124-127.
Yao J, Wang X, Zhang JX, et al. Simultaneous determination of residues of chloramphenicol, zearalanol and its analogs in milk by high performance liquid chromatography by with immunoaffinity column [J]. Food Sci, 2014, 35(18): 124-127.
- [4] 单艺, 亢美娟, 王象欣, 等. UPLC-MS/MS 测定乳及乳制品中氯霉素残留前处理方法的比较[J]. 中国乳品工业, 2014, 42(3): 54-58.
Shan Yi, Kang MJ, Wang XX, et al. Comparison of sample pretreatment methods in dairy products of chloramphenicol determination by ultra-high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. China Dairy Ind, 2014, 42(3): 54-58.
- [5] 谭慧, 麦琦. 酶联免疫分析法测定水产品中氯霉素残留量[J]. 中国卫生检验杂志. 2010, 20(7): 1649-1650.
Tan H, Mai Q. Determination of chloramphenicol residues in aquatic products by enzyme immunoassay [J]. Chin J Heal Lab Tech. 2010, 20(7): 1649-1650.
- [6] Ding SY, Shen JZ, Zhang SX, et al. Determination of chloramphenicol residue in fish and shrimp tissues by gas chromatography with amicrocell electron capture detector [J]. J AOAC Int, 2005, 88(1): 57-60.
- [7] 谢孟峡, 刘媛, 邱月明, 等. 固相萃取-气相色谱质谱测定动物组织中氯霉素残留量[J]. 分析化学, 2005, 33(1): 1-4.
Xie MX, Liu Y, Qiu YM, et al. Determination of chloramphenicol residue in animal tissues by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2005, 33(1): 1-4.
- [8] Han J, Wang Y, Yu CL, et al. Separation, concentration and determination of chloramphenicol in environment and food using an ionic liquid /salt aqueous two-phase flotation system coupled with high performance liquid chromatography [J]. Anal Chim Acta, 2011, 685(2): 138-145.
- [9] 冯民, 魏云计, 朱臻怡, 等. 高相液相色谱-串联质谱法同时测定饲料中氯霉素、甲砒霉素与氟甲砒霉素残留量[J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 117-121.
Li HQ, Sun LJ, Wu ZQ, et al. Simultaneous determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol residues in feedstuff by isotope dilution high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(1): 117-121.
- [10] Gikas E, Kormali P, Tsiipi D. Development of a rapid and sensitive

- SPE-LC-ESI MS/MS method for the determination of chloramphenicol in sea food [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(5): 1025–1030.
- [11] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定和表示[S].
JJF 1059.1-2012 The measurement uncertainty evaluation and said [S].
- [12] 陈永元, 乐琼. 乳制品中非蛋白氮含量测定的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(2): 829–833.
Chen YY, Yue Q. Evaluation of uncertainty in determination of non-protein nitrogen in dairy products [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(2): 829–833.
- [13] 陆美斌, 王步军. 分光光度法测定食品中二氧化钛的不确定度评定[J]. *食品科学*, 2010, 31(4): 206–209.
Lu MB, Wang BJ. Evaluation of uncertainty in spectrophotometric determination of titanium dioxide in food stuffs [J]. *Food Sci*, 2010, 31(4): 206–209.
- [14] GB 29688-2013 牛奶中氯霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB 29688-2013 Determination of chloramphenicol residues in milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometric method [S].
- [15] JJF 1059-1999 测量不确定度评定与标准指南[S].
JJF 1059-1999 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [16] BIMP, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. Guide to the expression of uncertainty in measurement [S].
- [17] JJG196-2006. 中华人民共和国国家计量检定规程(常用玻璃仪器)[S].
JJG196-2006 China National metrological verification(Verification regulation of working glass container) [S].

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



李 静, 药师, 主要研究方向为食品检测与食品安全。

E-mail: jing19830531@163.com



刘 畅, 副主任药师, 研究方向为食品检测与食品安全。

E-mail: cible@sina.cn