

超高液相色谱-串联质谱法测定猪肉中8种喹诺酮类兽药残留的不确定度评定

李 华, 杨 娟, 陈 黎*

(宜宾市产品质量监督检验所, 宜宾 644000)

摘 要: **目的** 评定超高液相色谱-串联质谱法测定猪肉中8种喹诺酮类兽药残留量的不确定度。**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,建立不确定度的数学模型,逐层对不确定度进行分析。**结果** 添加量为1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,8种喹诺酮类兽药残留量测定的相对标准不确定度为2.77%~6.65%;添加量为2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,8种喹诺酮类兽药残留量测定的相对标准不确定度为1.69%~6.67%;添加量为4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,8种喹诺酮类兽药残留量测定的相对标准不确定度为1.31%~5.43%。**结论** 在实际检测中,提高天平精度及定容精度,控制标准溶液配制过程,提高检验员工作质量和效率均可降低引入的不确定度,使检测结果更可靠。

关键词: 超高液相色谱-串联质谱法;喹诺酮;不确定度;猪肉

Uncertainty evaluation of the determination of 8 kinds of quinolones residues in pork by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Hua, YANG Juan, CHEN Li*

(Yibin City Product Quality Supervision and Inspection Institute, Yibin 644000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of measurement in the determination of 8 kinds of quinolones residues in pork by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** 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 were analyzed. **Results** When the addition was 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the relative standard uncertainties of the 8 kinds of quinolones residues were 2.77%~6.65%; When the addition was 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the relative standard uncertainties of the 8 kinds of quinolones residues were 1.69%~6.67%; When the addition was 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the relative standard uncertainties of the 8 kinds of quinolones residues were 1.31%~5.43%. **Conclusion** In actual detection, the increase of balance accuracy and constant volume accuracy, control of the standard solution calibration process and improving the quality and efficiency of testers can reduce the uncertainty of measurement results.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; quinolones; uncertainty; pork

*通讯作者: 陈黎, 博士, 主要研究方向为食品质量安全。E-mail: chenli167541@aliyun.com

*Corresponding author: CHEN Li, Ph.D, Yibin City Product Quality Supervision and Inspection Institute, Yibin 644000, China. E-mail: chenli167541@aliyun.com

1 引言

测量不确定度是与被测量值的分散性、与测量结果相关性的参数^[1-3],其数值大小反应了结果的准确性,与结果的判定相关。喹诺酮类兽药是用来预防和治疗动物疾病,少量使用对动物具有一定的促进生长作用,但过量使用或使用不当会导致畜产品中药物残留,而该类药物对人体中枢神经系统会造成不良反应^[4],并且该类药物会引起动物或人类的耐药性。因此,通过有效技术手段对动物组织中的该类药物残留量进行检测进而监督养殖企业和养殖户在规范使用兽药过程中是很必要的。

目前使用较多较准确的喹诺酮类药物残留检测方法是液相色谱-串联质谱法^[5],本研究使用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定猪肉中 8 种喹诺酮类兽药残留,参照 JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》^[6]和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[1],评定 8 种喹诺酮类兽药残留检测的不确定度^[7-16],以期为测量结果提供科学、准确的依据,并通过分析不确定度的主要影响因素,提供减少不确定度的有效方式,同时为测量其他兽药残留量的不确定度评定提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

吡哌酸、氧氟沙星、恩诺沙星、单诺沙星甲磺酸盐、环丙沙星、诺氟沙星、盐酸沙拉沙星和氟甲喹标准物质(北京坛墨质检科技有限公司);猪肉空白样品(购于本地菜市场,进行测定后未检出喹诺酮类兽药);猪肉加标样品(实

验室制备)含量为 1.0、2.0 和 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); API 4000+质谱仪(美国 AB 公司); bsa224s-cw 电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

2.2 试验方法

2.2.1 样品处理及标准曲线的测定

样品处理:按照 GB/T 21312-2007^[3]对猪肉样品中 8 种喹诺酮类药物残留的含量进行测定。

标准曲线制定:按照 GB/T 21312-2007^[3]进行基质加标标准工作曲线的制备。

2.2.2 液相色谱条件

色谱柱: Waters Acquity UPLC BEH C₁₈(3.0 mm \times 150 mm, 1.7 μm); 进样量: 10 μL ; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 流动相组成、流速及梯度洗脱程序如表 1。

表 1 超高速梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution program

时间(min)	流速(mL/min)	乙腈(%)	0.1%乙酸水溶液(%)
0.00	0.4	10	90
4.00	0.4	80	20
6.00	0.4	80	20
6.50	0.4	90	10
7.50	0.4	90	10
8.00	0.4	10	90

2.2.3 质谱条件

离子源:电喷雾离子源;扫描方式:正离子扫描方式;检测方式:多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM);电离模式:ESI+;喷雾电压 IS: 5500 V;离子源温度: 600 $^{\circ}\text{C}$;主要质谱参数见表 2。

表 2 主要质谱参数
Table 2 Main mass spectrometric parameters

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间(ms)	裂解电压(V)	碰撞电压(V)
吡哌酸	304.3	217.1*	30	80	32
		189.1	30	80	45
氧氟沙星	362.2	318.1*	30	80	30
		261.1	30	80	32
诺氟沙星	320.3	276.2*	30	80	26
		302.2	30	80	28
环丙沙星	332.2	288.1*	30	80	28
		245.1	30	80	35
恩诺沙星	360.3	316.1*	30	80	30
		245.1	30	80	35
单诺沙星	358.3	340.1*	30	80	30
		283.1	30	80	35
沙拉沙星	386.3	299.1*	30	80	38
		342.1	30	80	30
氟甲喹	262.2	244.1*	30	80	25
		202.1	30	80	38

注: *为定量离子。

2.3 含量计算

猪肉试样中喹诺酮类兽药残留含量计算公式为:

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

式中: X 为试样中待测物含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$; c 为进样瓶中待测物浓度, ng/mL ; V 为定容体积, mL ; m 为样品取样质量, g 。

3 结果与分析

3.1 检测结果

样品猪肉中喹诺酮类药物残留量的测定结果见表 3。

3.2 不确定度来源的识别

与喹诺酮类兽药残留量测定不确定度有关的主要包括精密度(即 UPLC-MS/MS 对进样样品响应的复现)、UPLC-MS/MS 响应的非线性、标准溶液的制备、进样体积和取样的重量。喹诺酮类兽药残留量测定过程中相关的不确定度来源具体如图 1 所示。

重复性的不确定度主要包含在 UPLC-MS/MS 响应值的复现、容量瓶使用、进样针进样上面, 这些重复性的不确定度到最后都反应到样品测量重复性上面。标准溶液配制方面, 标准品纯度、容量瓶准确度、标准溶液稀释是重要的不确定度来源。样品的定容体积不确定度主要来源于移液管的准确性和温度变化对体积的影响上面。样品的实称质量不确定度主要来源于天平的准确性。UPLC-MS/MS 进行标准样品校准时的线性方面不确定度, 采用 6 次分曲线测量, 利用样品结果的重复性来体现, 因此此时也不用考虑。

3.3 不确定度分量的定量

3.3.1 重复性

在测定过程中, 进行了 6 次平行测定, 将平均值作为最后的测定结果, 利用公式(1)得到标准差 S , 利用公式(2)

得到重复性相对标准不确定度分量 $\mu_{rel}(X)$, 结果见表 4。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{1}$$

$$u_{rel}(X) = \frac{S}{\sqrt{6}} \div \bar{X} \tag{2}$$

表 3 猪肉中 8 种喹诺酮类药物残留量测定结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 3 Measured results of 8 kinds of quinolones residues in pork ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

加标量	1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$
吡哌酸	1.0	2.0	4.4
氧氟沙星	1.0	1.9	4.2
诺氟沙星	0.8	1.9	4.2
环丙沙星	1.1	2.1	4.3
恩诺沙星	0.9	1.7	4.0
单诺沙星	0.8	1.5	3.7
沙拉沙星	0.9	1.9	4.0
氟甲喹	0.7	1.6	3.9

3.3.2 标准溶液的不确定度

标准溶液的不确定度主要受到标准物质的纯度、标准溶液稀释及标准溶液定容等方面不确定度的影响。

(1)由纯度 P 产生的不确定度

各标准物质的 $U(P) = 0.5\%$, 标准物质含量为矩形分布, 则标准不确定度可以按照公式(3)计算:

$$u_{rel}(P) = \frac{U(P)}{\sqrt{3}} = 0.0029 \tag{3}$$

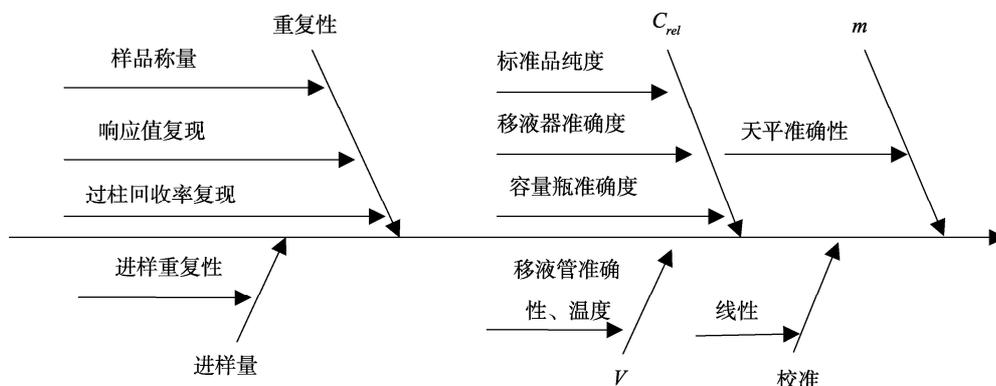


图 1 喹诺酮类残留量测定过程相关不确定度来源

Fig. 1 The sources of uncertainty evaluation of determination of quinolones residues

表 4 重复性相对标准不确定度分量计算结果
Table 4 Repeatability relative standard uncertainty component calculation results

添加量	指标	平行 1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平行 2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平行 3 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平行 4 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平行 5 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平行 6 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准 偏差	相对标准 不确定度
1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	吡哌酸	0.9	1.1	0.9	1.1	0.9	1.0	1.0	0.09	0.04
	氧氟沙星	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.06	0.03
	诺氟沙星	1.0	0.7	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.09	0.05
	环丙沙星	1.2	1.0	1.1	0.9	0.9	1.3	1.1	0.17	0.07
	恩诺沙星	1.0	1.0	1.0	0.8	0.7	0.8	0.9	0.12	0.06
	单诺沙星	1.0	0.8	1.0	0.7	0.7	0.8	0.8	0.11	0.06
	沙拉沙星	0.9	0.8	1.0	0.7	0.9	0.8	0.9	0.12	0.06
	氟甲喹	0.6	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.07	0.05
	吡哌酸	1.8	2.3	1.9	2.3	1.7	2.2	2.0	0.25	0.05
2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	氧氟沙星	1.7	2.2	1.6	2.3	1.8	2.0	1.9	0.24	0.05
	诺氟沙星	1.7	2.1	1.7	2.3	2.1	1.6	1.9	0.28	0.06
	环丙沙星	2.0	2.3	2.0	2.3	2.0	2.3	2.1	0.19	0.04
	恩诺沙星	1.4	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	0.13	0.03
	单诺沙星	1.5	1.2	1.8	1.2	1.8	1.5	1.5	0.24	0.07
	沙拉沙星	1.7	2.1	1.8	2.0	1.8	2.0	1.9	0.17	0.04
	氟甲喹	1.7	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6	0.06	0.01
	吡哌酸	4.1	4.4	4.7	4.4	4.3	4.7	4.4	0.21	0.02
	氧氟沙星	4.0	4.4	4.4	4.1	4.0	4.5	4.2	0.23	0.02
4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	诺氟沙星	4.1	4.4	4.3	4.4	4.1	4.1	4.2	0.15	0.01
	环丙沙星	4.0	4.4	4.3	4.3	4.3	4.5	4.3	0.17	0.02
	恩诺沙星	3.9	4.0	3.9	4.1	3.9	4.1	4.0	0.10	0.01
	单诺沙星	4.3	3.3	3.3	3.3	4.3	3.7	3.7	0.49	0.05
	沙拉沙星	3.5	4.7	4.2	3.6	3.8	4.4	4.0	0.46	0.05
	氟甲喹	4.4	3.8	3.4	3.9	4.1	4.0	3.9	0.33	0.03

(2)由稀释产生的不确定度

由稀释产生的不确定度包括移液管的不确定度和容量瓶产生的不确定度。

①移液管(1 mL)的不确定度: 1.0 mL 刻度移液管允许差为 0.8%, 按照均匀分布可以算出移液管的不确定度, 见公式(4)。

$$u(f_1) = \frac{1000 \times 0.8\%}{\sqrt{3}} = 4.6 \mu\text{L} \quad (4)$$

当温度变化时, 液体的体积变化比容量瓶体积的膨胀量更多, 因此, 只需要对液体的体积变化情况进行考虑。已知水的体积膨胀系数为 $\beta = 2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 以 20°C 时 1.0 mL 移液管作为校准, 试验温度在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 之间波动,

按照矩形分布计算的标准不确定度见公式(5):

$$u(f_2) = \frac{1000 \times 5 \times \beta}{\sqrt{3}} = 0.60 \mu\text{L} \quad (5)$$

移液管合成标准计算见不确定度见公式(6), 相对合成标准不确定度计算见公式(7):

$$u(f) = \sqrt{u(f_1)^2 + u(f_2)^2} = 4.64 \mu\text{L} \quad (6)$$

$$u_{rel}(f) = \frac{u(f)}{1000} = 0.00464 \quad (1000 \text{ 为移液管的量程, } 1000 \mu\text{L}) \quad (7)$$

②容量瓶产生的不确定度: 容量瓶的实际容量与标称容量存在一定的差异, 其中 100 mL 容量瓶的实际检定容量为 100.04 mL, 即 $U(V_p) = 0.04 \text{ mL}$, 按照矩形分布对容量瓶误差的标准不确定度计算见公式(8):

$$u(V_{P_1}) = \frac{U(V_P)}{\sqrt{3}} = 0.023 \quad (8)$$

当温度变化时, 液体的体积变化比容量瓶体积的膨胀量更多, 因此, 只需要对液体的体积变化情况进行考虑。已知水的体积膨胀系数为 $\beta = 2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 以 20°C 时 100 mL 容量瓶作为校准, 试验温度在 $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 之间波动, 按照矩形分布计算的标准不确定度见公式(9):

$$u(V_{P_2}) = \frac{100 \times 5 \times \beta}{\sqrt{3}} = 0.06 \mu\text{L} \quad (9)$$

容量瓶的合成标准不确定度计算见公式(10), 相对合成标准不确定度计算见公式(11):

$$u(V_P) = \sqrt{u(V_{P_1})^2 + u(V_{P_2})^2} = 0.064 \mu\text{L} \quad (10)$$

$$u_{rel}(V_P) = \frac{u(V_P)}{100} = 0.00064 \quad (11)$$

由稀释产生的合成标准不确定度以及相对合成标准不确定度计算见公式(12):

$$u_{rel}(\lambda) = \sqrt{u_{rel}(f)^2 + u_{rel}(V_P)^2} = 0.0047 \quad (12)$$

标准溶液相对合成标准不确定度计算见公式(13):

$$u_{rel}(\varepsilon) = \sqrt{u_{rel}(P)^2 + u_{rel}(\lambda)^2} = 0.0055 \quad (13)$$

3.3.3 样品定容体积的不确定度

在试管中定容, 1.00 mL 试管的实际检定容量为 1.01 mL, 即 $U(V_g) = 0.01 \text{ mL}$, 按照矩形分布对试管误差的标准不确定度计算见公式(14):

$$u(V_{g_1}) = \frac{U(V_g)}{\sqrt{3}} = 0.006 \text{ mL} \quad (14)$$

当温度变化时, 液体的体积变化比移液管体积的膨胀量更多, 因此, 只需要对液体的体积变化情况进行考虑。已知水的体积膨胀系数为 $\beta = 2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 以 20°C 时 1.00 mL 试管作为校准, 试验温度在 $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 之间波动, 按照矩形分布计算的标准不确定度见公式(15):

$$u(V_{g_2}) = \frac{1.00 \times 5 \times \beta}{\sqrt{3}} = 0.0006 \text{ mL} \quad (15)$$

定容体积的合成标准不确定度计算见公式(16), 相对合成标准不确定度计算见公式(17):

$$u(V_g) = \sqrt{u(V_{g_1})^2 + u(V_{g_2})^2} = 0.006 \text{ mL} \quad (16)$$

$$u_{rel}(V) = \frac{u(V_g)}{1.00} = 0.006 \quad (17)$$

3.3.4 样品称量时的不确定度

样品称重为 5.00 g, 根据天平检定证书中所标注的分度值 $U(m_1) = 0.01 \text{ g}$ 进行均匀分布计算, 标准不确定度见公式(18):

$$u(m_1) = \frac{U(m_1)}{2\sqrt{3}} = 0.003 \text{ g} \quad (18)$$

天平的称量误差为 $U(m_2) = 0.01 \text{ g}$, 按照正态分布, 其标准不确定度计算见公式(19):

$$u(m_2) = \frac{U(m_2)}{3} = 0.003 \text{ g} \quad (19)$$

称量的合成标准不确定度计算见公式(20), 相对合成标准不确定度计算见公式(21):

$$u(m) = \sqrt{u(m_1)^2 + u(m_2)^2} = 0.004 \text{ g} \quad (20)$$

$$u_{rel}(m) = \frac{u(m)}{m} = 0.0008 \quad (21)$$

3.4 合成标准不确定度的计算

根据喹诺酮类残留量相关不确定度的来源关系, 对残留量测定的相对标准不确定度按照公式(22)进行计算, 标准不确定度按照公式(23)进行计算, 扩展不确定度(k 取值为 2, 95%置信区间)按照公式(24)进行计算, 结果见表 5。

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel}(X)^2 + u_{rel}(\varepsilon)^2 + u_{rel}(V)^2 + \mu_{rel}(m)^2} \quad (22)$$

$$u = u_{rel} \times \bar{X} \quad (23)$$

$$U = u \times 2 \quad (24)$$

表 5 不确定度计算结果

Table 5 Uncertainty evaluation for the determination

添加量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	指标	重复性相对标准不确定度	标准溶液相对合成标准不确定度	定容体积相对合成标准不确定度	称量相对合成标准不确定度	测量相对标准不确定度 (%)	测量标准不确定度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测量扩展不确定度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测量结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1.0	吡哌酸	0.04	0.0055	0.006	0.0008	3.69	0.04	0.07	1.01 \pm 0.07
	氧氟沙星	0.03	0.0055	0.006	0.0008	2.77	0.03	0.05	0.96 \pm 0.05
	诺氟沙星	0.05	0.0055	0.006	0.0008	4.64	0.04	0.08	0.83 \pm 0.08
	环丙沙星	0.07	0.0055	0.006	0.0008	6.65	0.07	0.14	1.06 \pm 0.14
	恩诺沙星	0.06	0.0055	0.006	0.0008	5.74	0.05	0.10	0.88 \pm 0.10
	单诺沙星	0.06	0.0055	0.006	0.0008	5.63	0.05	0.09	0.82 \pm 0.09
	沙拉沙星	0.06	0.0055	0.006	0.0008	5.64	0.05	0.10	0.85 \pm 0.10
	氟甲喹	0.05	0.0055	0.006	0.0008	4.67	0.03	0.06	0.65 \pm 0.06

续表 5

添加量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	指标	重复性相 对标准不 确定度	标准溶液相对 合成标准不确 定度	定容体积相对 合成标准不确 定度	称量相对合 成标准不确 定度	测量相对标 准不确定度 (%)	测量标准不 确定度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测量扩展不 确定度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测量 结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
2.0	吡哌酸	0.05	0.0055	0.006	0.0008	5.15	0.10	0.21	2.02±0.21
	氧氟沙星	0.05	0.0055	0.006	0.0008	5.20	0.10	0.20	1.94±0.20
	诺氟沙星	0.06	0.0055	0.006	0.0008	6.05	0.12	0.23	1.92±0.23
	环丙沙星	0.04	0.0055	0.006	0.0008	3.70	0.08	0.16	2.14±0.16
	恩诺沙星	0.03	0.0055	0.006	0.0008	3.33	0.06	0.11	1.69±0.11
	单诺沙星	0.07	0.0055	0.006	0.0008	6.67	0.10	0.20	1.48±0.20
	沙拉沙星	0.04	0.0055	0.006	0.0008	3.73	0.07	0.14	1.91±0.14
	氟甲喹	0.01	0.0055	0.006	0.0008	1.69	0.03	0.06	1.65±0.06
4.0	吡哌酸	0.02	0.0055	0.006	0.0008	2.10	0.09	0.19	4.44±0.19
	氧氟沙星	0.02	0.0055	0.006	0.0008	2.34	0.10	0.20	4.23±0.20
	诺氟沙星	0.01	0.0055	0.006	0.0008	1.65	0.07	0.14	4.25±0.14
	环丙沙星	0.02	0.0055	0.006	0.0008	1.78	0.08	0.15	4.29±0.15
	恩诺沙星	0.01	0.0055	0.006	0.0008	1.31	0.05	0.10	3.99±0.10
	单诺沙星	0.05	0.0055	0.006	0.0008	5.43	0.20	0.40	3.69±0.40
	沙拉沙星	0.05	0.0055	0.006	0.0008	4.77	0.19	0.38	4.02±0.38
	氟甲喹	0.03	0.0055	0.006	0.0008	3.50	0.14	0.28	3.94±0.28

4 结 论

实验过程中,称量、提取、净化、测定等过程均会引入不确定度,本文讨论了猪肉中 8 种喹诺酮类兽药残留量测定的不确定度评定方法,评估了相对标准不确定度、标准不确定度和扩展不确定度。通过分析,发现在该测定过程中,测量重复性引入的不确定度分量最大,其次为标准溶液配制和定容体积引入的不确定度分量,称量引入的不确定度分量最小。因此,在实际操作过程中,可以通过提高操作人员熟练水平、增加平行样品个数、加强仪器维护保养以提高仪器的灵敏度的方法来减小测量结果的不确定度,从而提高测量结果的准确度。

参考文献

- [1] 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].
- [2] CNAS-GL06: 2006 化学分析中不确定度的评估指南[S]. CNAS-GL06: 2006 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].
- [3] CNAS-CL07: 2011 测量不确定度的要求[S]. CNAS-CL07: 2011 Requirements for measurement uncertainty [S].
- [4] 周伟澄,张秀平. 氟喹诺酮类药物研究新进展[J]. 中国新药杂志, 2000, 9(10): 667-669.
- [5] Zhou WC, Zhang XP. New progress of fluoroquinolone research [J]. Chin New Drugs J, 2000, 9(10): 667-669.
- [5] GB/T 21312-2007 动物源性食品中 14 种喹诺酮类药物残留检测方法 液相色谱-质谱/质谱法[S]. GB/T 21312-2007 Analysis of fourteen quinolones in food of animal origin by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [S].
- [6] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S]. JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement [S].
- [7] 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.
- [8] 霍艳敏,王艳丽,王骏,等. 高效液相色谱法测定婴幼儿乳粉中烟酰胺的不确定度评定[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 330-333. Huo YM, Wang YL, Wang J, et al. Uncertainty evaluation for nicotinamide determination in infant formula milk powder by high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2011, 32(16): 330-333.
- [9] 崔向云,张雪峰,袁凤琴,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中土霉素残留的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2):

- 546–550.
- Cui XY, Zhang XF, Yuan FQ, *et al.* Uncertainty evaluation of oxytetracycline in liquid milk by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(2): 546–550.
- [10] 李兰英, 丁敏, 徐勤, 等. LC-MS/MS 测定猪尿中盐酸克伦特罗不确定度的评定[J]. *中国计量学院学报*, 2012, 23(1): 7–12.
- Li LY, Ding M, Xu Qin, *et al.* The evaluation of uncertainty in the determination of clenbuterol hydrochloric residue in swine urine by LC-MS/MS [J]. *J China Jiliang Univ*, 2012, 23(1): 7–12.
- [11] 赵媛, 张燕宾, 解鑫, 等. ELISA 法测定牛奶中链霉素不确定度的评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(7): 1517–1520.
- Zhao Y, Zhang YB, Xi X, *et al.* Evaluation of the uncertainty in measuring streptomycin in milk by ELISA [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(7): 1517–1520.
- [12] 高宏, 徐慧, 郭芳芳, 等. 牛奶中艾氏剂、狄氏剂测定的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(7): 315–320.
- Gao H, Xu H, Guo FF, *et al.* Evaluation of uncertainty of aldrin and dieldrin in milk [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(7): 315–320.
- [13] 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.* Evaluation uncertainty for determination of sulfonamide residues in chicken by high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2013, 34(10): 144–147.
- [14] 王吉祥, 张学忠, 王亚琴, 等. 气相色谱法和气相色谱-质谱法测定茶叶中联苯菊酯的不确定度评定[J]. *食品科学*, 2014, 35(12): 200–203.
- Wang JX, Zhang XZ, Wang YQ, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of bifenthrin in tea by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2014, 35(12): 200–203.
- [15] 魏博娟, 吴成业, 钱卓真. 液质联用法测定水产品中喹诺酮类药物残留量的不确定度评定[J]. *南方水产科学*, 2012, 8(3): 59–64.
- Wei BJ, Wu CY, Qian ZZ. Evaluation of uncertainty for detection of quinolones residues in aquatic products by HPLC-MS/MS [J]. *South China Fish Sci*, 2012, 8(3): 59–64.
- [16] 张厚森, 武晓静, 王玮, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定猪肉中磺胺多辛的不确定度评定[J]. *食品工程*, 2012, 3: 55–58.
- Zhang HS, Wu XJ, Wang W, *et al.* Evaluation of the uncertainty of sulfadoxine in pork by chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Eng*, 2012, 3: 55–58.

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



李 华, 硕士, 主要研究方向为食品检验。

E-mail: 20835134@qq.com



陈 黎, 博士, 副高, 主要研究方向为食品质量安全。

E-mail: chenli167541@aliyun.com