

高效液相色谱-串联质谱法测定鲫鱼中孔雀石绿的不确定度评定

晁伟杰*

(鹤壁市食品药品检验检测中心, 鹤壁 458030)

摘要: **目的** 评定高效液相色谱-串联质谱法测定鲫鱼中孔雀石绿的不确定度。**方法** 参考 GB/T 19857-2005《水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》中的规定和要求, 分析孔雀石绿在测定过程中的各种不确定度的来源。**结果** 在 95%的置信区间下, 当鲫鱼中孔雀石绿和隐色孔雀石绿之和的含量为 7.852 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 其扩展不确定度为 0.726 $\mu\text{g}/\text{kg}(k=2)$ 。**结论** 不确定度的影响因素主要是样品前处理过程。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱法; 鲫鱼; 孔雀石绿; 隐色孔雀石绿; 不确定度

Evaluation of uncertainty in determination of malachite green in *Carassius auratus* by high performance liquid chromatography-mass spectrometry

CHAO Wei-Jie*

(Food and Drug Inspection and Testing Center of Hebi, Hebi 458030, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty for the determination of malachite green in *Carassius auratus* by high performance liquid chromatography-mass spectrometry. **Methods** According to the provisions and requirements in GB/T 19857-2005 *Determination of malachite green and crystal violet residues in aquatic products* and JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of measurement uncertainty*, the sources of various uncertainties in the determination process of malachite green were analyzed. **Results** When the total content of malachite green and leucomalachite green in *Carassius auratus* was 7.852 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the expanded uncertainty was 0.726 $\mu\text{g}/\text{kg} (k=2)$ at a 95% confidence interval. **Conclusion** The influencing factor of uncertainty is mainly the sample preparation process.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-mass spectrometry; *Carassius auratus*; malachite green; leucomalachite green; uncertainty

1 引言

孔雀石绿(malachite green, MG), 别名碱性孔雀(石)绿、品绿、盐基块绿、碱性绿、苯胺绿等, 是一种具有金属光泽的绿色结晶状三苯甲烷类固体染料, 易溶于水和乙醇, 水溶液呈蓝绿色。由于其具有较强染色能力和杀菌效果,

长期被用于纺织、皮革、制陶等工业化学染色, 并作为水产产业杀菌剂, 广泛应用于预防和治疗各类水产生物的水霉病、鳃霉病和小瓜虫病等^[1]。同时, 因为孔雀石绿化学稳定性较差, 极易通过有机体代谢转化为脂溶性的隐色孔雀石绿(leucomalachite green, LMG), 在生物体组织中蓄积, 并具有高毒性和致畸、致癌、致突变的危害^[2,3]。目前已被

*通讯作者: 晁伟杰, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 604210048@qq.com

*Corresponding author: CHAO Wei-Jie, Assistant Engineer, Food and Drug Inspection and Testing Center of Hebi, Hebi 458030, China. E-mail: 604210048@qq.com

中国、美国、欧盟等国家列为水产养殖禁用药物^[4]。

但由于孔雀石绿具有广谱杀菌作用且价格低廉,我国部分地区养殖户仍有违法乱用现象,近年来中国各地区食品安全抽查通报显示孔雀石绿及无色孔雀石绿残留情况不容乐观^[5,6]。因此,对其检测方法的准确性研究是十分必要的。余孔捷等^[7,8]仅初步探讨了孔雀石绿检测的不确定度来源,高娜等^[9,10]对液相色谱法检测孔雀石绿的不确定度进行计算,并分析了影响检测结果的主要因素。液相色谱质谱联用技术(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)是目前针对药残和痕量污染物最准确常用的方法^[11-13],我国国标 GB/T 19857-2005 中规定采用 LC-MS 测定水产品中孔雀石绿和无色孔雀石绿的检出限为 0.5 μg/kg^[14],现阶段针对采用液质联用法测定鲫鱼中不确定度的相关分析研究较少。

本研究将参照 CNAS-GL 06《化学分析中不确定度的评估指南》^[15]和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[16]等对液质联用法检测鲫鱼中孔雀石绿进行不确定度分析,以期发现可能影响孔雀石绿和隐性孔雀石绿测定结果的因素,为日常实验检测质量控制提供科学可靠的依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

6470 高效液相色谱-串联质谱仪(美国安捷伦科技有限公司); Sigma 3-18KS 高速冷冻离心机(美国 Sigma 公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司); SK-1 快速混匀器(金坛市华峰仪器有限公司); RE-2000A 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); KQ-400DE 超声波水浴(昆山市超声仪器有限公司)。

孔雀石绿、隐色孔雀石绿(100 μg/mL, 农业部环境保护科研监测所); 氘代孔雀石绿、氘代隐色孔雀石绿(纯度>95%, 北京曼哈格公司); 乙酸铵(质谱纯, 美国 Fisher Chemical 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Honeywell 公司)。

2.2 实验方法

称取约 5.00 g 已捣碎的市售鲫鱼试样于 50 mL 离心管中,加入 200 μL 内标标准溶液,加入 11 mL 乙腈,超声提取 2 min, 8000 r/min 匀浆提取 30 s, 4000 r/min 离心 5 min, 上清液转移至 25 mL 比色管中,另取一个 50 mL 离心管加入 11 mL 乙腈,洗涤匀浆刀头 10 s, 洗涤液移入前一离心管中,用玻璃棒捣碎离心管中的沉淀,旋涡震荡 5 min, 4000 r/min 离心 5 min, 上清液合并并用乙腈定容至 25 mL 容量瓶。从容量瓶中取 5.00 mL 样品溶液加至已用 5 mL 乙腈活化的中性氧化铝柱上,用 25 mL 浓缩瓶接收流出液,4 mL 乙腈洗涤中性氧化铝柱,收集全部流出液,45 °C 旋转蒸发至约 1 mL, 残液用乙腈定容至 1 mL, 超声震荡 5 min, 加入 1 mL 5 mmol/L 乙酸铵, 超声震荡 1 min, 样液经 0.22 μm 滤膜过滤后供液相色谱-串联质谱测定^[14]。

2.3 仪器条件

色谱柱: ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ (2.1 mm × 50 mm, 1.8 μm); 流动相: 乙腈+5 mmol 乙酸铵=80:20(V:V); 流速: 0.2 mL/min; 柱温 35 °C; 进样量 5 μL; 等度洗脱。

电喷雾离子源 ESI, 鞘气流量 12 l/min; 正离子, 多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)。质谱定性定量离子对: 孔雀石绿 m/z 329.1/313.1(定量离子)、329.1/208.1, 隐色孔雀石绿 m/z 331.3/239.2(定量离子)、331.3/316.1, 氘代孔雀石绿 m/z 334.2/318.2(定量离子)、334.2/213.0, 氘代隐色孔雀石绿 m/z 337.3/240.1(定量离子)、337.3/322.2。

3 结果与分析

3.1 不确定度数学模型

按照上述实验方法,样品中孔雀石绿或隐色孔雀石绿残留量的计算公式为:

$$X = \frac{C \times V \times 0.001}{m \times 0.001}$$

式中:

X —试样中待测组分的含量, μg/kg;

C —试样中待测组分的浓度, μg/L;

V —试样定容体积, mL;

m —试样质量, g;

0.001—单位换算系数。

3.2 不确定度来源

结合数学模型可知, 高效液相色谱-串联质谱法测定鲫鱼中孔雀石绿的不确定度来源包括以下 4 个方面: (1) 标准曲线配制过程中引入的不确定度; (2) 标准曲线拟合引入的不确定度; (3) 样品前处理主要包括样品称量和定容时引入的不确定度; (4) 样品重复性测量引入的不确定度; (5) 加标回收率引入的不确定度分量。

3.3 不确定度的量化计算

3.3.1 标准曲线配制过程中引入的不确定度分量 $u_r(std)$

(1) 标准储备液引入的不确定度 $u_r(std_1)$

孔雀石绿和隐色孔雀石绿标准溶液的浓度是 100 μg/mL, 其标准物质证书上的不确定度是 0.08 μg/mL ($k=2$), 则孔雀石绿和隐色孔雀石绿标准溶液的相对不确定度:

$$u_r(std_1) = \frac{0.08}{2 \times 100} = 0.0004。$$

(2) 标准中间液配制过程引入的不确定度 $u_r(std_2)$

1 μg/mL 混合标准溶液的配制: 用单标线 1 mL 移液管分别取 100 μg/mL 的标准储备溶液孔雀石绿和隐色孔雀石绿 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 乙腈定容。

① 1 mL 移液管移液过程中引入的不确定度 $u_r(std_{2-1})$

JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[17], 单标线

1 mL 刻度吸管(A级)的容量允差为 ± 0.007 mL, 取矩形分布, 则移液管引入的相对不确定度分量为:

$$u_r(std_{2-1}) = \frac{0.007}{\sqrt{3} \times 1} = 0.00404。$$

②标准溶液定容过程 100 mL 容量瓶引入的不确定度 $u_r(std_{2-2})$

JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17], 100 mL 容量瓶(A级)的容量允差为 ± 0.10 mL, 取矩形分布, 则容量瓶引入的相对不确定度分量为:

$$u_r(std_{2-2}) = \frac{0.10}{\sqrt{3} \times 100} = 0.000577。$$

③温度变化引入的不确定度 $u_r(std_{2-3})$

实验室温度变化范围为 (20 ± 4) °C, 20 °C时乙腈的体积膨胀系数为 1.37×10^{-3} , 按照均匀分布计算由温度波动引入的相对不确定度为:

$$u_r(std_{2-3}) = \frac{4 \times 1.37 \times 0.001}{\sqrt{3}} = 0.00316。$$

④本组分量合成

以上 3 个分量相关性较小, 则标准中间液的配制引入的不确定度分量合成为:

$$u_r(std_2) = \sqrt{u_r(std_{2-1})^2 \times 2 + u_r(std_{2-2})^2 + u_r(std_{2-3})^2} \\ = \sqrt{0.00404^2 \times 2 + 0.000577^2 + 0.00316^2} = 0.00655$$

(3) 标准曲线配制过程引入的不确定度 $u_r(std_3)$

采用逐级稀释的方法将 1 $\mu\text{g/mL}$ 中间液用乙腈+5 mmol/L 的乙酸铵(1:1, V:V)配制成 20、10、5、2、1、0.5 ng/mL 的标准系列工作液, 其中氘代孔雀石绿和氘代隐色孔雀石绿的浓度为 2 ng/mL。稀释过程中采用了 200 μL 刻度吸管 1 次, 5 mL 刻度吸管移取 5 mL 体积 2 次, 5 mL 刻度吸管移取 4 mL 体积 3 次, 最终定容至 10 mL 容量瓶中。则其不确定度有以下方面组成:

①200 μL 单标线吸管引入的不确定度

JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17]规定 200 μL 单标线吸管(A级)的容量允差为 ± 0.003 mL, 取矩形分布, 则刻度移液管引入的相对不确定度分量为:

$$u_r(std_{3-1}) = \frac{0.003}{\sqrt{3} \times 0.2} = 0.00866。$$

②5 mL 刻度吸管引入的不确定度

JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17]规定 5 mL 刻度吸管(A级)的容量允差为 ± 0.025 mL, 取矩形分布, 则刻度移液管吸取 5 mL 和 4 mL 溶液引入的相对不确定度分量分别为:

$$u_r(std_{3-2-1}) = \frac{0.025}{\sqrt{3} \times 5} = 0.00289,$$

$$u_r(std_{3-2-2}) = \frac{0.025}{\sqrt{3} \times 4} = 0.00361。$$

③10 mL 容量瓶引入的不确定度

JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17]规定 10 mL 容量瓶(A级)的容量允差为 ± 0.020 mL, 取矩形分布, 则容量瓶引入的相对不确定度分量为:

$$u_r(std_{3-3}) = \frac{0.020}{\sqrt{3} \times 10} = 0.00115。$$

④温度变化引入的不确定度

实验室温度变化范围为 (20 ± 4) °C, 20 °C时乙腈的体积膨胀系数为 1.37×10^{-3} , 按照均匀分布计算由温度波动引入的相对不确定度为:

$$u_r(std_{3-4}) = \frac{4 \times 1.37 \times 0.001}{\sqrt{3}} = 0.00316。$$

⑤本组分量合成

以上 4 个分量相关性较小, 则标准系列溶液稀释过程带来的相对不确定度分量合成为:

$$u_r(std_3) = \sqrt{u_r(std_{3-1})^2 + u_r(std_{3-2-1})^2 \times 2 + u_r(std_{3-2-2})^2} \\ = \sqrt{3 \times 0.00115^2 + 0.00316^2} \\ = \sqrt{0.00866^2 + 0.00289^2 \times 2 + 0.00361^2} \\ = \sqrt{3 \times 0.00115^2 + 0.00316^2} = 0.0132。$$

综上所述, 标准曲线配制过程中引入的不确定度分量使用方和根公式为:

$$u_r(std) = \sqrt{u_r(std_1)^2 \times 2 + u_r(std_2)^2 + u_r(std_3)^2} \\ = \sqrt{0.0004^2 \times 2 + 0.00655^2 + 0.0132^2} = 0.01475。$$

3.3.2 标准曲线拟合引入的不确定度分量 $u_r(L)$

将 3.3.1(3)中的系列标准溶液上机, 每个浓度进样 1 次, 结果如表 1。

则校准曲线为: $y_i = bC_i + a$

其中 y_i ——第 i 个标准溶液的峰面积与内标峰面积的比值;

C_i ——第 i 个标准溶液的浓度;

b ——斜率;

a ——截距。

孔雀石绿和隐色孔雀石绿的线性关系按照最小二乘的拟合结果分别为: $y_i = 0.5647C_i - 0.0313$, $r^2 = 1$; $y_i = 0.4927C_i - 0.0192$, $r^2 = 1$ 。

则由拟合直线求 C_0 时产生的不确定度:

$$u(L) = \frac{s(y)}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}}, s(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bC_i)]^2}{n-2}}, \bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$$

式中: $u(L)$ ——由拟合直线求 C_0 时产生的不确定度;

$s(y)$ ——按贝塞尔公式求出拟合标准曲线的标准偏差;

p ——样品溶液的测定次数, $p=2$;

n ——标准溶液的测定总次数, $n=6$;

y_i ——标准溶液峰面积与内标溶液峰面积比值;

b ——常数, 其值为 0.5647 和 0.4927;

a ——常数, 其值为 -0.0313 和 -0.0192;

C_i ——标准溶液中孔雀石绿或隐色孔雀石绿的浓度, ng/mL;

表 1 孔雀石绿和隐色孔雀石绿标准系列溶液及内标溶液的对应的峰面积

Table 1 Corresponding peak area of malachite green & leucomalachite green standard series solution and internal standard solution

孔雀石绿和隐色孔雀石绿的浓度 C (ng/mL)	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20
孔雀石绿峰面积/ A_s	12896	26745	53616	139089	279071	560490
氘代孔雀石绿峰面积/ A_{s_i}	49269	49161	49385	49826	49846	49721
孔雀石绿与其内标峰面积比值	0.2617	0.5440	1.0857	2.7915	5.5987	11.2727
隐色孔雀石绿峰面积/ A_s	19828	41479	82463	211079	422019	848129
氘代隐色孔雀石绿峰面积/ A_{s_i}	86089	85829	86619	86657	85757	86270
隐色孔雀石绿与其内标峰面积比值	0.2303	0.4833	0.9520	2.4358	4.9211	9.8311

\bar{c} ——标准溶液中孔雀石绿或隐色孔雀石绿的浓度的测定平均值, 6.4 ng/mL;

C_0 ——样品溶液中孔雀石绿或隐色孔雀石绿的浓度, 2 ng/mL。

将表 1 中的数据代入上述公式, 计算得孔雀石绿和隐色孔雀石绿 $u(L)$ 分别为 0.0211 ng/mL 和 0.0208 ng/mL, 则孔雀石绿和隐色孔雀石绿 $u_r(L)=u(L)/C_0$ 分别为 0.0105 和 0.0104。由于样品最后结果为孔雀石绿和隐色孔雀石绿之和, 两者之间不存在相关性或相关性较弱, 故标准曲线拟合引入的相对不确定度分量:

$$u_r(L) = \sqrt{0.0105^2 + 0.0104^2} = 0.0147$$

3.3.3 样品前处理引入的不确定度分量 $u_r(P)$

(1) 样品称重过程天平校准引入的不确定度 $u_r(P_1)$

称量样品使用的电子天平检定证书中最大允差为 0.5 mg, 样品质量为 5 g, 按均匀分布考虑, 则其相对标准不确定度为: $u_r(P_1) = \frac{0.5}{\sqrt{3} \times 5000} = 0.0000577$ 。

(2) 样品定容至 25mL 时引入的不确定度 $u_r(P_2)$

JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17]规定 25 mL 容量瓶(A 级)的容量允差为±0.03 mL, 取矩形分布, 则其相对不确定度分量为: $u_r(P_2) = \frac{0.03}{\sqrt{3} \times 25} = 0.000693$ 。

(3) 样品定容至 1 mL 时引入的不确定度 $u_r(P_3)$

JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17]规定 1 mL 容量瓶(A 级)的容量允差为±0.01 mL, 取矩形分布, 则其相对不确定度分量为: $u_r(P_3) = \frac{0.01}{\sqrt{3} \times 1} = 0.00577$ 。

(4) 1 mL 单标线吸管引入的不确定度 $u_r(P_4)$

JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》^[17]规定 1 mL 单标线吸管(A 级)的容量允差为±0.07 mL, 取矩形分布, 则其相对不确定度分量为: $u_r(P_4) = \frac{0.07}{\sqrt{3} \times 1} = 0.0404$ 。

综上所述, 样品前处理过程中引入的不确定度分量使用方和根公式为:

$$u_r(P) = \sqrt{u_r(P_1)^2 + u_r(P_2)^2 + u_r(P_3)^2 + u_r(P_4)^2} = \sqrt{0.0000577^2 + 0.000693^2 + 0.00577^2 + 0.0404^2} = 0.0408$$

3.3.4 样品重复性测量引入的不确定度分量 $u_r(R)$

考虑到上样仪器、操作人员等其他不可控因素, 进行样品重复性不确定度的评价。在阴性样品中添加 4 μg/kg 浓度水平的孔雀石绿和隐色孔雀石绿, 并进行了 6 次重复性测试实验, 对结果进行统计计算, 评价出随机效应的 A 类不确定度分量。6 次重复性测定实验结果见下表 2。

表 2 阴性样品中孔雀石绿和隐色孔雀石绿的实验结果

Table 2 Experimental results of malachite green and leucomalachite green in negative samples

编号	孔雀石绿		隐色孔雀石绿	
	质量浓度 / (μg/kg)	回收率 / %	溶液浓度 / (ng/mL)	回收率 / %
1	3.806	95.150	4.073	101.825
2	3.873	96.825	3.968	99.200
3	3.819	95.475	4.044	101.100
4	3.860	96.500	4.003	100.075
5	3.837	95.925	3.995	99.875
6	3.802	95.050	4.033	100.825
算术平均值	3.833	95.82	4.019	100.48
贝塞尔标准差	0.02909	0.727	0.03787	0.9467
不确定度 $u(R)$	0.01188	0.297	0.01546	0.3865
相对不确定 $u_r(R)$	0.00297	0.00310	0.00387	0.00385

因此, 孔雀石绿和隐色孔雀石绿重复性测定的质量浓度相对标准不确定度分别为 0.00297、0.00387。由于样品最后结果为孔雀石绿和隐色孔雀石绿之和, 两者之间不

存在相关性或相关性较弱,故样品重复性测量引入的相对不确定度分量:

$$u_r(P) = \sqrt{0.00297^2 + 0.00387^2} = 0.00488。$$

3.3.5 加标回收率引入的不确定度分量 $u_r(Re)$

在表 2 中可知孔雀石绿和隐色孔雀石绿在 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度水平的回收率分别为 95.82% ($n=6$)和 100.48% ($n=6$),根据 CNAS-GL06 化学分析中不确定度的评估指南^[15]进行 T 检验,取置信概率为 95%,则 T 不小于 $T_{0.05}=2.571$ (自由度 $df=5$),则回收率与 1 之间有显著性差异,应考虑加标回收率引入的不确定度;反之则不考虑。

由公式 $T = \frac{1-R}{u(R)}$ 可得孔雀石绿和隐色孔雀石绿的 T 值分别为 14.077 和 1.229,则需要考虑孔雀石绿加标回收率引入的相对不确定度:

$$u_r(Re)=0.00310。$$

3.4 合成不确定度计算

在 3.3 中 5 个主要子分量之间不存在相关性或相关性较弱,则按照不确定度合成的简化公式计算如下:

$$u_r(C) = \sqrt{u_r(\text{std})^2 + u_r(L)^2 + u_r(P)^2 + u_r(R)^2 + u_r(Re)^2}$$

$$= \sqrt{0.0147^2 + 0.0147^2 + 0.0408^2 + 0.00488^2 + 0.00310^2} = 0.0462。$$

3.5 扩展不确定度 U 计算

当测试样品中孔雀石绿与隐色孔雀石绿之和含量为 7.852 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其合成标准不确定度为:

$$u(X)=u_r(C) \times 7.852=0.0462 \times 7.852=0.363 \mu\text{g}/\text{kg};$$

由扩展不确定度计算公式 $U=k \times u(X)$,其中 $k=2$,得出 $U=0.726 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

4 结 论

通过对测定鲫鱼中的孔雀石绿(包括隐色孔雀石绿)不确定度的分析,发现不确定的主要来源为样品前处理过程,其次是配制标准曲线过程和标准曲线拟合过程,而样品重复性实验和加标回收率引入的不确定度对孔雀石绿的测定影响较小。故在日常检测工作中应注意使用比较高精度的量具以减小可能引入的不确定度,从而保证实验结果的准确性。

参考文献

- [1] 李秀霞,李娇,孙协军,等.水产品中孔雀石绿及其代谢产物残留检测方法研究进展[J].食品工业科技,2015,36(3):385-393.
Li XX, Li J, Sun XJ, et al. Research progress in detection methods of malachite green and its metabolites residues in aquatic products [J]. Sci Technol Food Ind, 2015, 36(3): 385-393.

- [2] Alderman DJ. Malachite green: A review [J]. J Fish Dis, 1985, 8(3): 289-298.
- [3] 翟毓秀,郭莹莹,耿霞,等.孔雀石绿的代谢机理及生物毒性研究进展[J].中国海洋大学学报,2007,37(1):27-32.
Zhai YX, Guo YY, Geng X, et al. Advances in studies on metabolic mechanism and bio-toxicity of malachite green [J]. Period Ocean Univ China, 2007, 37(1): 27-32.
- [4] 林功师.超高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中孔雀石绿及其代谢物的残留量[J].渔业研究,2018,40(4):295-301.
Lin GS. Determination of malachite green and metabolites residues in fish by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Fish Res, 2018, 40(4): 295-301.
- [5] 刘少彬,胡浩光,谢翠美,等.超高效液相色谱法快速测定水产品中孔雀石绿、结晶紫的含量[J].食品质量与安全检测学报,2017,8(3):998-1002.
Liu SB, Hu HG, Xie CM, et al. Rapid determination of malachite green and crystal violet in aquatic products by ultra performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(3): 998-1002.
- [6] 孙映,康焯,陈韬,等.10种市售水产品中孔雀石绿的危害现状调查[J].昆明学院学报,2014,36(6):30-32.
Sun Y, Kang Y, Chen T, et al. Investigation on the present status of malachite green hazards in ten aquatic products sold in some cities [J]. J Kunming Univ, 2014, 36(6): 30-32.
- [7] 余孔捷,黄杰,刘正才,等.液质联用法测定水产品中孔雀石绿、结晶紫的不确定度评定[J].分析实验室,2008,27(s1):203-209.
Yu KJ, Huang J, Liu ZC, et al. Uncertainty evaluation in determination of malachite green, crystal violet in aquatic products by liquid chromatography/mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2008, 27(s1): 203-209.
- [8] 邵秋荣,方邢有,张群玲,等.水产品中孔雀石绿残留量的不确定度评定[J].中国农学通报,2007,23(4):105-109.
Shao QR, Fang XY, Zhang QL, et al. The assessment of uncertainty of the malachite green residues in aquatic product [J]. Chin Agric Sci Bull, 2007, 23(4): 105-109.
- [9] 高娜,王文兰,郭军,等.高效液相法测定水产品中孔雀石绿含量的不确定度评定[J].食品质量与安全检测学报,2019,10(3):653-657.
Gao N, Wang WL, Guo J, et al. Uncertainty evaluation for determination of malachite green in *Gadus* by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(3): 653-657.
- [10] 林敏,沈雨锋,潘圆圆,等.HPLC法测定水产品中孔雀石绿残留量的不确定度评定[J].中国卫生检验杂志,2010,20(8):2088-2090.
Lin M, Shen YF, Pan YY, et al. Evaluation of uncertainty for detection of malachite green residue in aquatic product by HPLC [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 20(8): 2088-2090.
- [11] 汪丽.水产品中孔雀石绿残留的快速检测技术研究[D].杭州:浙江大学,2015.
Wang L. Study on rapid detection of malachite green residues in aquatic products [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [12] 吴向阳.环境水体中孔雀石绿的分析方法及归趋研究[D].镇江:江苏大学,2013.
Wu XY. Study on the analytical methods and fate of malachite green in environmental water [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2013.

- [13] 桂英爱, 王洪军, 刘春林, 等. 孔雀石绿及其代谢产物在水产动物体内的残留危害及检测研究进展[J]. 大连水产学院学报, 2007, 22(4): 293-298.
Gui YA, Wang HJ, Liu CL, *et al.* Potential hazards of malachite green residues and its metabolites and detection in aquatic animals [J]. J Dalian Fisher Univ, 2007, 22(4): 293-298.
- [14] GB/T 19857-2005 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定[S].
GB/T 19857-2005 Determination of malachite green and crystal violet residues in aquatic product [S].
- [15] CNAS-GL 06 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL 06 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].
- [16] 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].

- [17] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].

JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



晁伟杰, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 604210048@qq.com