

高效液相色谱法测定牛奶中四环素类兽药残留量的不确定度评定

陈梦^{1*}, 范蕾¹, 蒋凯亚², 姜川¹, 陈卫平¹, 王伟影¹

(1. 丽水市食品药品与质量技术监督检验检测院, 丽水 323000; 2. 丽水市农业农村局, 丽水 323000)

摘要: **目的** 评定高效液相色谱法测定牛奶中四环素类兽药残留量的不确定度。**方法** 依据 GB/T 21317-2007《动物源性食品中四环素类兽药残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法与高效液相色谱法》, 建立相关数学模型, 对高效液相色谱法实验过程中的不确定度来源进行分析与评定。**结果** 当高效液相色谱法测定牛奶中土霉素、四环素、金霉素、强力霉素的残留量分别为 0.939、0.825、0.838、0.900 mg/kg 时, 扩展不确定度分别为 0.078、0.073、0.081、0.078 mg/kg ($k=2$)。**结论** 检测结果的不确定度主要受标准溶液配制、工作曲线拟合、样品回收率影响。

关键词: 四环素类; 不确定度; 高效液相色谱法; 牛奶

Uncertainty evaluation for the determination of tetracycline drug residues in milk by high performance liquid chromatography

CHEN Meng^{1*}, FAN Lei¹, JIANG Kai-Ya², JIANG Chuan¹, CHEN Wei-Ping¹, WANG Wei-Ying¹

(1. Lishui Institute for Food and Drug & Quality and Technical Inspection, Lishui 323000, China; 2. Lishui agricultural and rural Bureau, Lishui 323000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of the determination of tetracycline drug residues in milk by high performance liquid chromatography. **Methods** According to GB/T 21317-2007 *Determination of tetracycline residues in food of animal origin by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method and high performance liquid chromatography method*, relevant mathematical models were established to analyze and evaluate the sources of uncertainty in the high performance liquid chromatography experiment. **Results** When the content of oxytetracycline, tetracycline, aureomycin, deoxytetracycline in milk was 0.939, 0.825, 0.838, 0.900 mg/kg by high performance liquid chromatography, its extended relative uncertainty was 0.078, 0.073, 0.081, 0.078 mg/kg ($k=2$), respectively. **Conclusion** The uncertainty of detection results is mainly affected by standard solution preparation, working curve fitting and sample recovery rate.

KEY WORDS: tetracycline drug residues; uncertainty; high performance liquid chromatography; milk

*通讯作者: 陈梦, 硕士, 质量工程师, 主要研究方向为食品检测与食品安全。E-mail: 514916479@qq.com

*Corresponding author: CHEN Meng, Master, Quality Engineer, Center for Food and Drug Safety Control, Lishui 232000, China. E-mail: 514916479@qq.com

1 引 言

四环素类抗生素主要包括土霉素、四环素、金霉素和强力霉素等^[1], 价格低廉, 抗菌效果好, 是目前我国使用范围较广的一类抗生素^[2-4]。该类药物在奶牛养殖过程中, 可做抗炎使用, 但抗生素的滥用将直接影响牛奶的品质, 残留的药物进入人体内, 为健康埋下了巨大的安全隐患^[5-10], 现阶段牛奶中四环素类兽药残留检测主要采用高效液相色谱法^[7,8]和高效液相色谱-串联质谱法^[9,10]。为规范养殖业的安全用药, 农业部在 235 号公告^[11]中提出了四环素类药物在动物源性食品中的最高残留量, 但目前尚未发现牛奶中这 4 种抗生素同时进行不确定度评定的报道。本文依据 GB/T 21317-2007《动物源性食品中四环素类兽药残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法与高效液相色谱法》^[12]、CNAS-GL 006-2019《化学分析中不确定度的评估指南》^[13]和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[14]标准, 对高效液相色谱法测定牛奶中土霉素、四环素、金霉素和强力霉素残留量的不确定度进行分析与评定, 旨在提高检验结果的合理性和准确性, 为牛奶的产品质量控制提供参考。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); XPE105 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司); 超纯水发生器(德国 Think-lab 公司); KQ-250DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); ST16 高速离心机(美国 Thermo Fisher 公司); AUTO EVA 全自动浓缩仪(厦门睿科公司)。

盐酸土霉素(含量: 96.02%, 不确定度: 1.68%)、盐酸四环素(含量: 94.23%, 不确定度: 1.40%)、盐酸金霉素(含量: 99.5%, 不确定度: 2.0%)、盐酸强力霉素(含量: 98.7%, 不确定度: 1.0%)(德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 乙酸乙酯、氢氧化钠(分析纯, 德国 CNW 公司); 乙二胺四乙酸二钠(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 柠檬酸、三氟乙酸(分析纯, 麦克林生化科技公司); 磷酸氢二钠(分析纯, 上海展云化工有限公司); 盐酸(优级纯, 西陇科学股份有限公司); 有机相滤膜(0.22 μm, 天津津腾公司); Oasis HLB 固相萃取柱(60 mg, 3 mL, 美国 Agela 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

准确称取牛奶试样 5 g(精确至 0.1 mg)于 50 mL 离心管中, 0.1 mol/L EDTA-McIlvaine 缓冲液溶解后定容至

50 mL 容量瓶, 混匀, 冰水浴超声 10 min, 转移至 50 mL 聚丙烯离心管中, 冷却至 0 °C, 冷冻离心, 过滤, 吸取 10.0 mL 提取液转移至 HLB 固相萃取柱中(使用前依次用 5 mL 甲醇, 5 mL 水进行活化), 提取液流干后分别用 5 mL 水和 5 mL 5% 甲醇水进行淋洗, 抽干后用 10 mL 甲醇-乙酸乙酯(1+9)(V/V)洗脱, 洗脱液氮吹至干, 0.5 mL 甲醇-10 mmol/L 三氟乙酸水溶液(1+19)(V/V)溶解残渣, 0.22 μm 有机相滤膜过滤, 供高效液相色谱仪测定。

2.2.2 标准溶液的配制

准确称取土霉素 28.38 mg, 四环素 26.97 mg, 金霉素 25.76 mg, 强力霉素 27.87 mg 于不同 25 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 甲醇超声溶解, 冷却至室温后定容, 摇匀, 作为标准储备液。准确吸取各标准储备液 1.0 mL 于同一 10 mL 容量瓶中, 用 EDTA-McIlvaine 缓冲液定容, 得到标准中间液, 再逐步稀释得到标准工作溶液, 各组分浓度约为 1、5、10、20、30 μg/mL。

2.2.3 仪器条件

色谱柱: 岛津 Inertsil C₈ 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 3.5 μm); 流速: 1.5 mL/min; 柱温: 30 °C; 进样量: 10 μL; 检测波长: 350 nm; 流动相梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure

时间/min	甲醇/%	乙腈/%	10 mmol/L 三氟乙酸/%
0	1	4	95
5	6	24	70
9	7	28	65
12	0	35	65
15	0	35	65
15.1	1	4	95
20	1	4	95

2.2.4 不确定度数学模型建立

$$\text{牛奶中四环素类兽药含量计算公式: } X = \frac{A \times C_s \times V}{m \times R \times A_s}$$

X: 供试品中待测组分的含量, mg/kg; m: 样品质量, g; R: 待测组分的回收率; A_s: 标准品溶液中待测组分的峰面积; A: 试样溶液中待测组分的峰面积; V: 样品溶液的稀释倍数, mL; C_s: 对照品溶液中待测组分的浓度, μg/mL。

3 结果与分析

3.1 不确定度来源分析

根据检测方法以及数学模型, 牛奶中四环素类兽药

含量不确定度分量的主要来源为: $U_{rel(1)}$ 样品称量引入的不确定度; $U_{rel(2)}$ 样品定容引入的不确定度; $U_{rel(3)}$ 标准物质引入的不确定度; $U_{rel(4)}$ 回收率引入的不确定度; $U_{rel(5)}$ 测试过程中随机效应引入的不确定度。

$$\text{方差合成: } U_{rel} = \sqrt{U_{rel(1)}^2 + U_{rel(2)}^2 + U_{rel(2)}^2 + U_{rel(4)}^2 + U_{rel(5)}^2}。$$

3.2 不确定度分量的评定

3.2.1 样品称量引入的不确定度

实验室电子天平的检定证书提供的允许误差为 ± 0.1 mg, 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 标准不确定度为: $U_{(1.1)} = 0.0001/\sqrt{3} = 5.77 \times 10^{-5}$ g。样品称样量为 5 g, 相对标准不确定度为: $U_{rel(1)} = 5.77 \times 10^{-5} / 5 = 1.15 \times 10^{-5}$ 。

3.2.2 样品定容引入的不确定度

(1) 容量瓶和移液管刻度引入的不确定度: 依据 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[15], A 级 50 mL 容量瓶、10 mL 移液管、1 mL 刻度移液管的最大允许误差分别为 ± 0.05 、 ± 0.020 、 ± 0.008 mL, 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 标准不确定度为: $U_{(2.1)} = 0.05/\sqrt{3} = 0.0289$ mL, $U_{(2.2)} = 0.020/\sqrt{3} = 0.0115$ mL, $U_{(2.3)} = 0.008/\sqrt{3} = 0.00462$ mL, 容量瓶和移液管引入的相对标准不确定度为:

$$U_{(2.4)} = \sqrt{\frac{(0.0289/50)^2 + (0.0115/10)^2}{+(0.00462/0.5)^2}} = 9.33 \times 10^{-3}。$$

(2) 温度引入的不确定度: 实验室温度范围是 (20 ± 2) °C, 水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 假设温度变化按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 50 mL 容量瓶、10 mL 移液管和 1 mL 刻度移液管的标准不确定度分别为: $U_{(2.5)} = 50 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.0121$, $U_{(2.6)} = 10 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.00242$, $U_{(2.7)} = 0.5 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.000121$ (mL), 温度变化引入的相对标准不确定度为:

$$U_{(2.8)} = \sqrt{\frac{(0.0121/50)^2 + (0.00242/10)^2}{+(0.000121/0.5)^2}} = 4.19 \times 10^{-4}。$$

样品定容引入的相对标准不确定度为:

$$U_{rel(2)} = \sqrt{(9.33 \times 10^{-3})^2 + (4.19 \times 10^{-4})^2} = 9.34 \times 10^{-3}。$$

3.2.3 标准物质引入的不确定度

(1) 标准物质纯度引入的不确定度: 根据标准物质证书, 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 标准物质纯度的相对标准不确定度为: $U_{(3.1)} = u / (p \times \sqrt{3})$, 见表 2。

(2) 标准物质称量引入的不确定度: 电子天平的检定证书提供的允许误差为 ± 0.01 mg, 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 标准物质称量引入的相对标准不确定度为: $U_{(3.2)} = 0.01 / (m \times \sqrt{3})$, 见表 3。

表 2 标准物质纯度的相对标准不确定度
Table 2 Standard uncertainty of purity

标准物质	p 纯度/%	u 不确定度/%	$U_{(3.1)}$
土霉素	96.02	1.68	0.0101
四环素	94.23	1.40	0.00858
金霉素	99.5	2.0	0.0116
强力霉素	98.7	1.0	0.00585

表 3 标准物质称量的相对标准不确定度
Table 3 Standard uncertainty of weighting

组分	称样量 m /mg	$U_{(3.2)}$
土霉素	28.38	0.000203
四环素	26.97	0.000214
金霉素	25.76	0.000224
强力霉素	27.87	0.000207

(3) 标准储备液定容产生的不确定度: 25 mL A 级容量瓶允许误差为 ± 0.03 mL, 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 标准不确定度为: $U_{(3.3)} = 0.03/\sqrt{3} = 0.0173$ mL, 实验室的温度变化范围是 (20 ± 2) °C, 甲醇的膨胀系数为 1.24×10^{-3} , 标准不确定度为: $U_{(3.4)} = 25 \times 2 \times 1.24 \times 10^{-3} / \sqrt{3} = 0.0358$ mL, 则标准储备液定容产生的相对标准不确定度为: $U_{(3.5)} = \sqrt{0.0173^2 + 0.0358^2} / 25 = 1.59 \times 10^{-3}$ 。

(4) 标准中间液引入的不确定度: 1 mL A 级移液管的允许误差为 ± 0.008 mL, 移液管的标准不确定度为: $U_{(3.6)} = 0.008/\sqrt{3} = 0.00462$ mL, 受温度影响的标准不确定度为: $U_{(3.7)} = 1 \times 2 \times 1.24 \times 10^{-3} / \sqrt{3} = 0.00143$ mL, 则移液管的相对合成标准不确定度为: $U_{(3.8)} = \sqrt{0.00462^2 + 0.00143^2} / 1 = 0.00484$ 。10 mL 容量瓶的允许误差为 ± 0.020 mL, 标准不确定度为: $U_{(3.9)} = 0.020/\sqrt{3} = 0.0115$ mL, 水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 温度影响的标准不确定度为: $U_{(3.10)} = 10 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.00242$ mL, 则容量瓶的相对合成标准不确定度为: $U_{(3.11)} = \sqrt{0.0115^2 + 0.00242^2} / 10 = 0.00118$ 。标准中间液产生的相对合成标准不确定度为: $U_{(3.12)} = \sqrt{0.00484^2 + 0.00118^2} = 4.98 \times 10^{-3}$ 。

(5) 标准工作曲线引入的不确定度: 分别移取 3.0、2.0、1.0、0.5 mL 标准中间液至 10 mL 容量瓶, 用 EDTA-McIlvaine 缓冲液定容, 移取 1.0 mL 10 μ g/mL 组分, 定容至 10 mL 容量瓶, 得到标准工作曲线。标准工作曲线

的相对合成标准不确定度为:

$$U_{(3.13)} = \sqrt{0.00290^2 + 2 \times 0.00405^2 + 0.00290^2 + 0.00809^2 + 5 \times 0.00118^2} = 0.0130$$

(6)标准曲线拟合引入的不确定度: 对标准工作溶液的 5 个点分别测定 1 次, 得到相应的色谱峰面积, 采用最小二乘法进行拟合, 计算得出标准溶液峰面积的残差标准差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 [y_i - (ax_i + b)]^2}{n-2}} \quad (a: \text{校准曲线斜率}; b: \text{校准曲线截距};$$

n : 标曲测定次数; x_i : 不同标准曲线浓度; y_i : 不同浓度对应的峰面积) 和标准工作曲线拟合引入的不确定度

$$U_{(3.14)} = \frac{s}{\bar{x}a} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(\bar{X} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2}} \quad (p: \text{样品测定次数为 } 6 \text{ 次,}$$

\bar{x} : 校准曲线浓度平均值, \bar{X} : 测得样品浓度平均值) 具体见表 5。

对上述标准物质的各分量不确定度进行合成, 得到相对合成标准不确定度, 详见表 6。

表 4 标准曲线溶液配制引入的不确定度
Table 4 Uncertainty introduced by standard solution preparation

不确定度来源	项目	A 级 2 mL 单标线移液管	A 级 1 mL 单标线移液管	A 级 5 mL 单标线移液管	A 级 1 mL 单标线移液管	A 级 10 mL 单标线容量瓶
刻度误差	允许误差/mL	±0.010	±0.007	±0.015	±0.007	±0.020
	移取体积/mL	2	1	3	0.5	10
	不确定度	0.00577	0.00404	0.00866	0.00404	0.0115
温度误差	温度误差/°C	±2	±2	±2	±2	±2
	膨胀系数/°C ⁻¹	2.1×10 ⁻⁴	2.1×10 ⁻⁴	2.1×10 ⁻⁴	2.1×10 ⁻⁴	2.1×10 ⁻⁴
	不确定度	0.000485	0.000242	0.000727	0.000242	0.00242
	相对不确定度	0.00290	0.00405	0.00290	0.00809	0.00118
	使用次数	1	2	1	1	5

表 5 标准曲线
Table 5 Standard curve

组分	线性回归方程	相关系数 r^2	s	$U_{(3.14)}$
土霉素	$Y=12.28X+4.78$	0.994	5.611	0.0216
四环素	$Y=12.08X+6.06$	0.996	4.614	0.0194
金霉素	$Y=5.19X+2.25$	0.995	2.185	0.0208
强力霉素	$Y=7.53X+2.04$	0.993	3.630	0.0176

3.2.4 回收率引入的不确定度

样品前处理方法较为复杂, 包含提取、净化、洗脱、

浓缩等过程, 实验采用空白样品中添加标准品, 加标水平为 1 mg/kg, 共平行加标 6 份, 测得各组分的回收率, 计

算相对标准著性检验分析 $t = \frac{|100\% - \bar{R}|}{U_{rel(4)}}$, 土霉素 $t=5.383$,

四环素 $t=7.679$, 金霉素 $t=6.557$, 强力霉素 $t=2.804$, 当自由度 $f=4$ 时, 查 t 临界值分布表, $t(0.05,4)=2.776$, 故回收率与 100% 具有显著性, 因此, 应考虑平均回收率引入的

不确定度: $U_{rel(4)} = \frac{s}{r \times \sqrt{6}}$, 见表 7。对回收率进行显度。

表 6 标准物质的相对标准不确定度
Table 6 Relative standard uncertainty of standard substance

组分	纯度 $U_{(3.1)}$	称量 $U_{(3.2)}$	储备液定容 $U_{(3.5)}$	标准中间液制备 $U_{(3.12)}$	标准工作曲线 $U_{(3.13)}$	标准曲线拟合 $U_{(3.14)}$	相对合成标准不确定度 $U_{rel(3)}$
土霉素	0.0101	0.000203	0.00159	0.00498	0.0130	0.0216	0.0276
四环素	0.00858	0.000214	0.00159	0.00498	0.0130	0.0194	0.0254
金霉素	0.0116	0.000224	0.00159	0.00498	0.0130	0.0208	0.0276
强力霉素	0.00585	0.000207	0.00159	0.00498	0.0130	0.0176	0.0232

3.2.5 随机效应引入的不确定度

对加标样品重复测定 6 次, 计算随机效应引入的相对不确定度: $U_{rel(5)} = s/r$, 见表 8。

3.3 合成标准不确定度评定

由上述各相对不确定度合成牛奶中四环素类兽药残留含量的相对标准不确定度, 见表 9。

$$U_{rel} = \sqrt{U_{rel(1)}^2 + U_{rel(2)}^2 + U_{rel(2)}^2 + U_{rel(4)}^2 + U_{rel(5)}^2}$$

高效液相色谱法测定牛奶中四环素类兽药含量测定结果表示为: 土霉素 (0.939±0.078) mg/kg, 四环素

(0.825±0.073) mg/kg, 金霉素(0.838±0.081) mg/kg, 强力霉素(0.900±0.078) mg/kg, $k=2$ 。

4 结 论

高效液相色谱法测定牛奶中 4 种四环素兽药残留量的不确定度主要来源于实验过程中标准溶液的配制、拟合以及样品的回收率。因此, 在实际检测工作中可以通过选择纯度更高的标准物质、简化标准溶液的配制步骤、选择精度更高的玻璃仪器、改进实验方法的回收率等途径来提高检测结果的准确性。

表 7 样品回收率
Table 7 Sample recovery

组分	回收率%						平均回收率 $r/\%$	标准偏差 $s/\%$	相对标准不确定度 $U_{rel(4)}$
	1	2	3	4	5	6			
土霉素	93.57	81.29	82.06	90.27	85.64	86.07	86.65	5.27	0.0248
四环素	90.67	81.84	81.71	89.65	87.02	84.35	85.87	3.86	0.0184
金霉素	86.27	75.82	75.30	88.77	82.54	83.92	82.10	5.50	0.0273
强力霉素	96.81	87.17	86.87	101.73	85.26	93.22	91.84	6.55	0.0291

表 8 样品数据
Table 8 Sample results

组分	浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)						平均浓度 $r/(\mu\text{g}/\text{mL})$	标准偏差 $s/\%$	相对标准不确定度 $U_{rel(5)}$
	1	2	3	4	5	6			
土霉素	1.889	1.856	1.874	1.873	1.893	1.882	1.878	0.0133	0.00708
四环素	1.645	1.664	1.652	1.663	1.630	1.648	1.650	0.0126	0.00764
金霉素	1.683	1.653	1.692	1.673	1.680	1.673	1.676	0.0132	0.00788
强力霉素	1.813	1.792	1.804	1.789	1.82	1.785	1.801	0.0141	0.00783

表 9 相对标准不确定度
Table 9 Relative standard uncertainty

组分	相对不确定度					相对标准不确定度 $U_{rel(4)}$	扩展不确定度/(mg/kg)
	$U_{rel(1)}$	$U_{rel(2)}$	$U_{rel(3)}$	$U_{rel(4)}$	$U_{rel(5)}$		
土霉素	0.0000115	0.00934	0.0276	0.0248	0.00708	0.0389	0.0778
四环素	0.0000115	0.00934	0.0254	0.0184	0.00764	0.0366	0.0732
金霉素	0.0000115	0.00934	0.0276	0.0273	0.00788	0.0407	0.0814
强力霉素	0.0000115	0.00934	0.0232	0.0291	0.00783	0.0392	0.0784

参考文献

- [1] 伍玉琪, 吴安华. 新型四环素类抗生素 omadacycline 的研究进展[J]. 中国感染控制杂志, 2019, 18(11): 1087-1092.
Wu YQ, Wu AH. Research progress in omadacycline, a novel tetracycline antibiotic [J]. Chin J Infect Control Vol, 2019, 18(11): 1087-1092.
- [2] 黄希汇, 刘少颖, 金铨, 等. 杭州城区动物性食品中四环素类抗生素残留调查[J]. 预防医学, 2019, 31(7): 735-736, 739.
Huang XH, Liu SY, Jin Q, et al. Research of tetracycline residues in food of animal origin in the city zone of Hangzhou [J]. Prev Med, 2019, 31(7): 735-736, 739.
- [3] 张婷婷, 苗娇娇, 强裕俊, 等. 四环素类耐药基因在不同国家人体、动

- 物和环境微生态中的多样性[J]. 中国感染控制杂志, 2019, 18(9): 797-802.
- Zhang TT, Miao JJ, Qiang YJ, *et al.* Diversity of tetracycline resistance genes in human, animal and environmental micro-ecology in different countries [J]. *Chin J Infect Control*, 2019, 18(9): 797-802.
- [4] 涂棋, 徐艳, 李二虎, 等. 典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(1): 97-107.
- Tu Q, Li Y, Li EH, *et al.* Diversity of tetracycline resistance genes in human, animal and environmental micro-ecology in different countries [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2020, 39(1): 97-107.
- [5] 卢光菊, 周德刚, 赵莹, 等. 高效液相色谱法测定牛奶中四环素残留量的不确定度评价[J]. 中国兽药杂志, 2013, 47(7): 55-57.
- Lu GJ, Zhou DG, Zhao Y, *et al.* Evaluation on the uncertainty of measurement for the determination of tetracycline residue in milk by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Veter Drug*, 2013, 47(7): 55-57.
- [6] 文红, 李涛, 朱宽正. 鱼肉中四环素、土霉素、金霉素兽药残留量及不确定度评估研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 4(18): 735-738.
- Wen H, Li T, Zhu KZ. Determination of tetracycline, oxytetracycline, aureomycin residues in fish and evaluation the uncertainty of measurement [J]. *Chin J Food Hyg*, 2008, 4(18): 735-738.
- [7] 王蓓, 张鑫, 顾欣, 等. 液相色谱法测定猪鸡可食性组织中四环素类残留量的不确定度评估[J]. 中国兽药杂志, 2010, 44(11): 8-11.
- Wang B, Zhang X, Gu X, *et al.* Evaluation on uncertainty of measurement in the determination of four kinds of tetracyclines in meat by HPLC [J]. *Chin J Veter Drug*, 2010, 44(11): 8-11.
- [8] 范露, 靖涵之. 高效液相色谱法测定猪肉中土霉素、四环素和金霉素[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(3): 162-168.
- Fan L, Jing HZ. Determination of oxytetracycline, by high performance tetracycline and aureomycin in pork liquid chromatography [J]. *Chin Food Add*, 2019, 30(3): 162-168.
- [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价[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] 黄媛, 闫玉. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定 3 种水产品氯霉素、四环素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 7844-7848.
- Huang Y, Yan Y. Determination of chloramphenicol and tetracycline in 3 aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(23): 7844-7848.
- [11] 中华人民共和国农业部公告第 235 号 动物性食品中兽药最高残留限量[S].
Ministry of Agriculture of People's republic of China No. 235 [S].
- [12] GB/T 21317-2007 动物源性食品中四环素类兽药残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法与高效液相色谱法[S].
GB/T 21317-2007 Determination of tetracycline residues in food of animal origin-LC-MS/MS method and HPLC method [S].
- [13] CNAS-GL006-2019 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL006-2019 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].
- [14] 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].
- [15] 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: 王 欣)

作者简介



陈 梦, 硕士, 质量工程师, 主要研究方向为食品检测与食品安全
E-mail: 514916479@qq.com