

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中壬基酚残留量方法及不确定度评定

王权帅*, 孙卫明

(北京市怀柔区疾病预防控制中心, 北京 101400)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中壬基酚残留量, 并评定其不确定度。**方法** 分析基质效应, 比较不同流动相的分析效果, 对分析主要的试剂的目标物残留量, 优化超高效液相色谱-串联质谱仪条件。并根据 CNAS-GL 006:2018 及 JJF 1059.1-2012, 评定不确定度。**结果** 牛奶基质会产生很大的基质抑制效应, 该方法检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 85.7%~110.9%, 精密度为 4.9%~9.5%, 相关系数 ≥ 0.9990 。本研究建立了不确定度评价的数学模型, 最后扩展相对标准不确定度为 0.072, 残留量可表示为 $C=(11.33\pm 0.82)$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, $k=2$ 。**结论** 本方法操作简便、检出限低、灵敏度高、满足方法学要求, 适用于牛奶中壬基酚的测定。通过不确定度各分量分析, 其中测量重复性、标准品和标准曲线拟合是对测量不确定度的最重要来源。

关键词: 壬基酚; 牛奶; 超高效液相色谱-串联质谱法; 测量不确定度

Determination of nonylphenol in milk by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and the evaluation of the uncertainty

WANG Quan-Shuai*, SUN Wei-Ming

(Beijing Huairou District Center for Disease Control and Prevention, Beijing 101400, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of nonylphenol in milk samples by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and estimate of the measurement uncertainty. **Methods** The matrix effect was analyzed, the analysis effect of different mobile phases was compared, the target residues of main reagents were analyzed, and the conditions of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometer were optimized. The uncertainty was assessed according to CNAS-GL 006:2018 and JJF 1059.1-2012. **Results** The matrix inhibition effect of milk was very large, and the limit of detection this method was 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recoveries were 85.7%~110.9%, the precision were 4.9%~9.5%, and the correlation coefficient was ≥ 0.9990 . In this study, a mathematical model for the evaluation of uncertainty was established, and the extended relative standard uncertainty was 0.072. The residual amount could be expressed as $C=(11.33\pm 0.82)$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, $k=2$. **Conclusion** This method is simple and rapid, the sensitivity, precision and recovery are all satisfied with the methodological requirements, which can be suitable for determination of nonylphenol in milk samples. The repeated

基金项目: 北京市怀柔区科技计划项目(SHFZ 2020-1)

Fund: Supported by the Huairou District Science and Technology Project of Beijing (SHFZ 2020-1)

*通讯作者: 王权帅, 硕士, 主要研究方向为食品检验。E-mail: wqslunwen@126.com

*Corresponding author: WANG Quan-Shuai, Master, Beijing Huairou District Center for Diseases Control and Prevention, Beijing 101400, China. E-mail: wqslunwen@126.com

measurement, standard substance itself and curve are the important sources of measurement uncertainty.

KEY WORDS: nonylphenol; milk; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; measurement uncertainty

1 引言

壬基酚(nonylphenol, NP)是一种环境内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs), 会对干扰人体自身激素的正常合成代谢过程, 从而影响人体自身的生殖、免疫等功能^[1]。自然环境中存在的壬基酚主要是壬基酚聚氧乙烯醚(nonylphenol ethoxylates, NPEs), 通过环境中微生物的降解产生^[2], 由于 NPEs 在工业、农业和日常生活领域被广泛应用, 所以导致大量的壬基酚在水体、土壤等环境样本中大量富集, 再通过食物链进行生物富集, 最终对人体健康产生危害^[3]。

目前报道的壬基酚的检测方法有气相色谱-串联质谱法^[4,5]、液相色谱法^[6,7]和液相色谱-质谱联用法^[8-10]。气相色谱-质谱联用法及液相色谱法, 前处理复杂, 操作时间较长, 气相色谱-质谱联用法前处理需要进行硅烷化衍生。液相色谱-质谱联用法采用 MRM 模式分析, 检出限更低, 前处理方法相对更加简单, 因此本实验采用液相色谱-质谱联用法进行检测。奶牛的饲养、牛奶的加工和牛奶产品的包装材料都有可能引入壬基酚污染, 由于检测过程也有可能引入壬基酚污染, 因此要尽量简化前处理过程。因此建立一种操作简便、测量准确、方便快捷的检测方法具有十分重要的现实意义。

目前我国规定食品包装中壬基酚的特定迁移限量为不得检出^[11], 欧盟对包装材料中壬基酚的检出量不得超过 6%。在检测过程中, 为了保证检测结果的准确度和可信度, 必须进行不确定度评估, 且关于牛奶中壬基酚测定的不确定度评定还未见文献报道。因此, 本研究参考 CNAS-GL006:2018《化学分析中不确定度的评估指南》^[12]和 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[13]中的相关规定, 对超高效液相色谱-串联质谱法检测牛奶中壬基酚含量进行不确定度来源分析及评估, 对实验过程中引入不确定度的各个因素进行分析, 确定影响影响可信度的主要分量, 从而提高检测结果的准确性。

2 材料与方

2.1 仪器与设备

LCMS-8050 超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪(日本岛津公司); ACQUITY UPLC® BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); BSA623S-CW 电子天平(德国 Sartorius 公司); VORTEX-5 调速振荡器(海门其林贝尔仪器制造有限公司); NDK-24W 氮吹仪(上海皓庄仪器有限公司); Centrifuge

5810R 高速低温离心机(德国 Sigma 公司)。

2.2 材料与试剂

4-壬基酚(4-nonylphenol, 4-NP)(纯度: 100.0%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 4-n-壬基酚-D₄(4-n-nonylphenol-D₄, 4-n-NP-D₄)(纯度: 98.9%, C/D/N Isotopes 公司); 乙腈、甲醇(色谱纯级, 北京迪科马科技有限公司); 氨水(ACS 级)、QuEChERS 净化柱(美国 Agilent 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液的配制

准确称取 4-NP 和 4-n-NP-D₄ 标准品各 10 mg(精确至 0.1 mg), 用少量甲醇溶解, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 即为标准储备液。再分别准确吸取 1 mL 标准储备液至 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 混匀, -18 °C 保存。4-NP 和 4-n-NP-D₄ 标准使用液浓度均为 1.0 μg/mL。

2.3.2 样品前处理

提取: 称取 2.000 g 左右液态奶试样, 置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 100 μL 同位素内标使用液, 加入乙腈 10 mL, 再加入适量固体 NaCl, 混匀, 超声提取 10 min。

净化: 吸取 1.5 mL 上清液至 QuEChERS 净化柱, 充分混匀, 于 4 °C 冷冻离心机 10000 r/min 离心 10 min, 取 1 mL 上清液于 15 mL 具塞离心管中, 氮吹至尽干, 用 1 mL 甲醇复溶, 充分震荡溶解后, 上机测定。

2.3.3 仪器条件

液相色谱条件流动相 A: 甲醇; 流动相 B: 水(含有 0.05% 氨水), 梯度洗脱程序见表 1; 流速: 0.2 mL/min; 进样量: 5 μL; 柱温: 40 °C。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program

时间/min	A/%	B/%
1.00	40	60
1.50	90	10
2.00	100	0
7.00	100	0
7.10	40	60
9.00	40	60

质谱条件电喷雾电离正离子模式(ESI+); 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 接口温度: 300 °C; 脱溶剂管温度 200 °C; 加热模块温度 500 °C; 干燥气流速 10.00 L/min; 加热气流速 10.00 L/min; 雾化气流速

3.00 L/min。

3 结果与分析

3.1 基质效应分析

基质效应是超高效液相色谱-串联质谱分析时无法回避的问题,极大影响检测结果的准确度。根据 Frenich 等^[14]的报道,基质效应(matrix effect, ME)在±20%之间为可接受范围。其计算公式为:

$$ME(\%) = [(A_2 - A_1) / A_1] \times 100\%$$

式中: A_1 为壬基酚溶于有机溶剂中的平均峰面积; A_2 为溶于基质空白中的平均峰面积。

本实验所得壬基酚溶于有机溶剂中测得平均峰面积 117781, 而溶于基质空白中测得平均峰面积为 22823, 基质效应为-80.6%, 有严重的基质抑制效应。因此基质效应不可忽略, 本方法使用内标法来进行定量分析以消除基质

效应对结果的影响。

3.2 流动相的选择

分别选取甲醇-水和甲醇-含有 0.05% 氨水的水溶液 2 种流动相, 对 500 μg/L 标准溶液进行分析。用甲醇-水做流动相时, 其目标物峰高为 451028, 用甲醇-含有 0.05% 氨水的水溶液做流动相, 响应值达到了 5710502, 极大的增强壬基酚目标物的响应值(图 1), 因此, 本实验采用醇-含有 0.05% 氨水的水溶液为流动相。

3.3 试剂及管路残留分析

本实验对操作过程中使用的水、乙腈和甲醇进行壬基酚残留分析(图 2), 实验中使用的水为纯净水, 乙腈和甲醇等试剂为色谱级, 但均有不同程度的检出。根据文献报道宁洁等^[3,10]的方法, 本实验在进样器前加装捕集柱, 虽然消除流动相对本底的影响, 但并未有效减少带入的污染, 所以在每一批实验时均需做本底空白, 并在计算时将本底空白扣除。

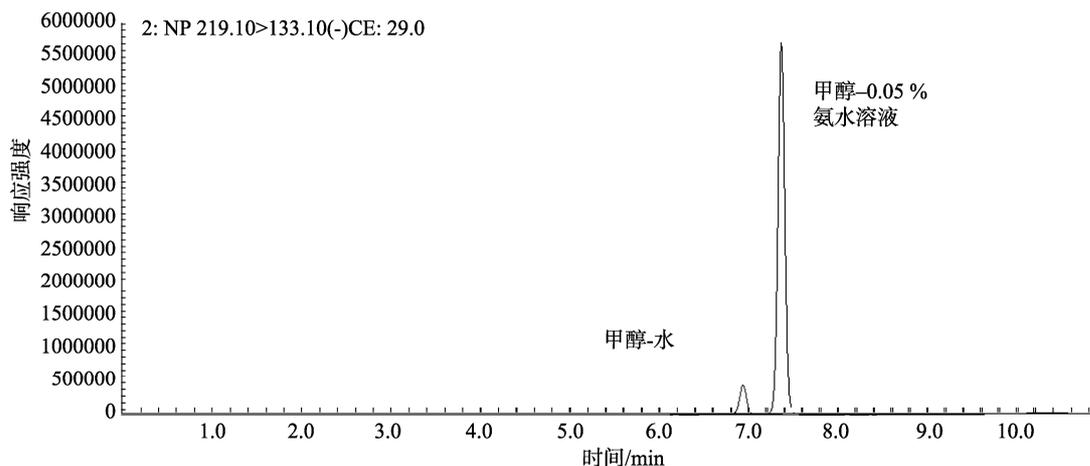
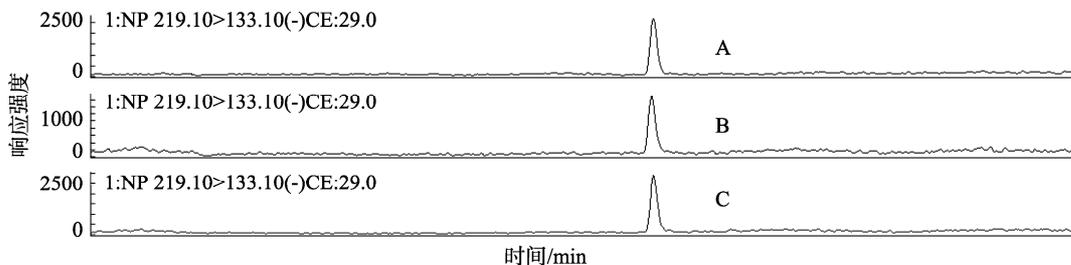


图 1 2 种不同流动相对壬基酚响应值的影响

Fig.1 Effects of 2 different mobile phases



注: A: 水; B: 甲醇; C: 乙腈。

图 2 水、乙腈和甲醇试剂中壬基酚残留

Fig.2 Analysis of nonylphenol content in water, methanol and acetonitrile

3.4 质谱条件优化

对不同仪器参数及质谱条件的优化, 最终确定壬基酚和壬基酚-D₄ 的保留时间、前体离子、产物离子、电压等质谱条件, 具体见表 2。在优化好的条件下, 对目标化合物进行分析, 获得的 MRM 谱图见图 3。

3.5 方法精密度和准确度

以牛奶为基质, 分别测定加标量为低、中、高 3 个浓度(2.5、10、25 μg/kg)的加标回收率, 具体见表 3。4 种组分的回收率在 85.7%~110.9%之间, 精密度的在 4.9%~9.5%之间, 均满足方法学要求。

3.6 方法线性关系、定性限及定量限

取样量按 2 g 计算, 3 倍信噪比(S/N)下的浓度为检出

限(LOD), 10 倍信噪比(S/N)下的浓度为定量限(LOQ), 具体见表 4。

3.7 不确定度分析

3.7.1 数学模型建立

$$X = \frac{(C_1 - C_0) \times V \times 1000}{m \times 1000}$$

X -试样中壬基酚的含量, μg/kg; C_1 -样液中壬基酚的浓度, μg/L; C_0 -样液中空白的浓度, μg/L; V -样液最终定容体积, mL; m -试样质量, g。

3.7.2 标准物质引入的相对标准不确定度

由标准物质证书可知, 95%置信水平, $k=2$, 壬基酚标准物质相对标准不确定度 $u_{rel}(\text{STD})$ 为 0.02。

表 2 质谱仪器条件及各目标化合物的保留时间

Table 2 Parameters of mass spectrometers and retention time of nonylphenol

毒素名称	保留时间/min	前体离子(m/z)	产物离子 (m/z)	Q1 电压/V	CE/eV	Q3 电压/V
壬基酚	4.909	219.10	133.10	10.0	29.0	21.0
		219.10	147.15	10.0	26.0	26.0
壬基酚-D ₄	5.045	224.10	111.00	11.0	22.0	18.0
		224.10	124.15	11.0	40.0	21.0

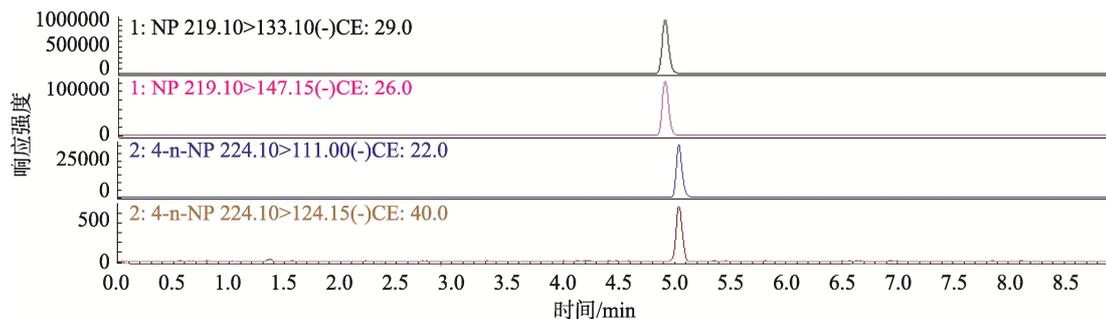


图 3 壬基酚标准谱图

Fig.3 Chromatogram of nonylphenol standard

表 3 方法的回收率和精密度($n=6$)

Table 3 Recoveries and precisions of this method ($n=6$)

毒素名称	加标量/(μg/kg)	回收率范围/%	平均回收率/%	精密度/%
壬基酚	2.5	85.7~110.9	101.5	9.5
	10	91.3~103.4	98.0	4.9
	25	93.5~98.8	109.2	5.9

表 4 方法的线性方程、相关系数、定性限和定量限

Table 4 Linear equation, correlation coefficient, limit of detection and limit of quantitation of this method

毒素名称	线性方程	相关系数 r	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
壬基酚	$Y=0.314379X+1.09963$	0.9996	0.10	0.30

3.7.3 标准溶液配制引入的相对标准不确定度

标准溶液配制过程中, 会使用到万分之一天平、100 mL 容量瓶、1 mL 移液管, 另外温度对体积的影响也不可忽略。因此, 配制过程引入的不确定度主要就是这 4 方面。

万分之一天平检定证书可得, 天平的示值误差为 0.0002 g, 按矩形分布计算, 万分之一天平引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_m) = \frac{0.2/k}{m} = \frac{0.2/\sqrt{3}}{10} = 0.00003464$ 。

100 mL 容量瓶体积误差根据产品说明书可知为 0.1 mL, 按三角形分布计算, 其引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_1) = \frac{0.1/k}{V_1} = \frac{0.1/\sqrt{6}}{100} = 0.0004082$ 。由检定证书可知, 1 mL 移液管的误差为 0.005 mL。按三角形分布计算, 其引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_2) = \frac{0.005/k}{V_2} = \frac{0.005/\sqrt{6}}{1} = 0.0020412$ 。甲醇在 20 °C 下的膨胀系数为 0.00118/°C, 按矩形分布计算, 实验室允许的温度误差为 5 °C, 由温度引起的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(T_1) = \frac{(V_1 \times \Delta T \times \alpha) / k}{V_1} = \frac{(100 \times 5 \times 0.00118) / \sqrt{3}}{100} = 0.003406。$$

因此, 由标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(S) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(S_m) + 2 \times u_{\text{rel}}^2(S_1) + u_{\text{rel}}^2(S_2) + 2 \times u_{\text{rel}}^2(T_1)} = 0.005263。$$

3.7.4 样品称量引入的相对标准不确定度

样品称量采用千分之一天平, 由天平检定证书可得, 天平的示值误差为 0.001 g, 按矩形分布计算, 千分之一天平引入的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{0.001/k}{m} = \frac{0.001/\sqrt{3}}{2} = 0.0005774。$$

3.7.5 提取、净化过程引入的相对标准不确定度

提取、净化过程要使用 10 mL 分度吸管加提取液, 用 2 mL 分度吸管吸取 1.5 mL 提取液于 QuEChERS 净化柱。取 1 mL 上清液于 15 mL 具塞离心管中使用 1 mL 移液枪。10 mL 分度吸管的误差由检定证书可知为 0.03 mL, 2 mL 分度吸管的误差由检定证书可知为 0.010 mL, 按三角形分布计算, 二者引入的相对标准不确定度分别为

$$u_{\text{rel}}(Q_1) = \frac{0.03/k}{V_1} = \frac{0.03/\sqrt{6}}{10} = 0.0012247;$$

$$u_{\text{rel}}(Q_2) = \frac{0.010/k}{V_2} = \frac{0.010/\sqrt{6}}{1.5} = 0.002722。$$

1 mL 移液枪的允许误差为 1%, 按三角形分布计算, 其引入的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(Q_3) = \frac{0.01}{k} = \frac{0.010}{\sqrt{6}} = 0.004083。$$

乙腈在 20 °C 下的膨胀系数为 0.00137/°C, 按矩形分布计算, 由温度引起的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(T_2) = \frac{(V_1 \times \Delta T \times \alpha) / k}{V_1} = \frac{(10 \times 5 \times 0.00137) / \sqrt{3}}{10} = 0.003955。$$

因此, 提取、净化过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(Q)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(Q) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(Q_1) + u_{\text{rel}}^2(Q_2) + u_{\text{rel}}^2(Q_3) + u_{\text{rel}}^2(T_2)} = 0.006420。$$

3.7.6 定容过程引入的相对标准不确定度

使用 1 mL 移液枪进行定容。1 mL 移液枪的允许误差为 1%, 按三角形分布计算, 其引入的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(D_1) = \frac{0.01}{k} = \frac{0.010}{\sqrt{6}} = 0.004083。$$

甲醇在 20 °C 下的膨胀系数为 0.00118/°C, 按矩形分布计算, 由温度引起的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(T_3) = \frac{(V_D \times \Delta T \times \alpha) / k}{V_D} = \frac{(1 \times 5 \times 0.00118) / \sqrt{3}}{1} = 0.003406。$$

因此, 定容过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(D)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(D) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(D_1) + u_{\text{rel}}^2(T_3)} = 0.005317。$$

3.7.7 样品重复测定引入的相对标准不确定度

对加标水平为 10 μg/kg 的样品进行 6 次重复测定, 10.343、10.132、10.043、9.832、9.337、9.126 μg/kg, 平均值为 9.802 μg/kg, 标准偏差为 0.4762 μg/kg, 相对标准偏差为 4.9%。标准不确定度 $u(x)$ 为: $u(x) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} = \frac{0.4762}{\sqrt{6}} = 0.1944$ μg/kg。样品重复引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(x)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(x) = \frac{u(x)}{\bar{x}} = \frac{0.1944}{9.802} = 0.01983。$$

3.7.8 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度

本实验采用内标法定量, 标准曲线横坐标为浓度点与内标浓度的比值, 纵坐标为浓度点的峰面积与内标峰面积的比值。计算公式为 $Y = 0.314379X + 1.09963$ 。斜率 $b = 0.314379$, 截距 $a = 1.09963$, 标准系列共 6 个点, 分别为 5、10、20、50、80、100 μg/L, 每个点测定 2 次, $n = 12$ 。样品重复测定 3 次。则残差标准偏差 S_R 为:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - (bc_i + a))^2}{n-2}} = 0.21416。$$

根据如下公式计算标准曲线拟合引入的标准不确定度 $u(c)$ 为:

$$u(c) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} = 0.4703 \mu\text{g/L}。$$

则, 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(c) = \frac{c}{u(c)} = \frac{0.4703}{22.661} = 0.02075。$$

3.7.9 合成相对标准不确定度

合成相对标准不确定度 $u_{\text{crel}}(C)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}^2(STD) + u_{\text{rel}}^2(s) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(Q) + u_{\text{rel}}^2(D) + u_{\text{rel}}^2(x) + u_{\text{rel}}^2(c)}{}} = 0.03635。$$

测定值 C 为 $11.331 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 95% 的置信水平下, 包含因子 $k=2$, 相对扩展不确定度为 $U(C) = k \times u_{\text{rel}}(C) = 2 \times 0.036 = 0.072$, 则扩展不确定度为 $U(C) = C \times u(C) = 11.331 \times 0.072 = 0.82$, 因此其结果表示为 $C = (11.33 \pm 0.82) \mu\text{g}/\text{kg}$, $k=2$ 。

本实验对 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法对牛奶中壬基酚检测的 7 个不确定度来源进行分析。由表 5 可知, 其中标准物质本身、样品重复测定和标准曲线

拟合过程导致的误差对结果影响最大。样品称量过程对结果影响最小, 这与其他学者高效液相色谱-串联质谱法分析的不确定度结果一致^[15,16]。进行大量样品测定时, 吸取 1 mL 净化液及最后的定容, 如果使用移液管, 不仅需要量大, 而且加液过程耗时费力, 所以使用移液枪则更为方便。从本实验不确定度分析可知, 使用移液枪并未引入大量的误差。

4 结论

本研究建立、优化的方法, 前处理过程比传统方法更简单便捷, 且灵敏度和回收率等满足方法学要求, 适用于对牛奶中壬基酚的检测。本研究对牛奶中壬基酚检测的测量不确定度进行了分析, 对影响实验结果的各个因素进行了分析, 标准物质本身、样品重复测定和标准曲线拟合对结果影响最大, 需在检测过程中重点关注和控制。

表 5 不确定度评定结果

Table 5 Results of measurement uncertainty

不确定度来源	代表符号	评定方法	合成相对标准不确定度	百分比/%
标准物质	$u_{\text{rel}}(STD)$	B 类评定	0.02	25.6
标准溶液配制	$u_{\text{rel}}(s)$	B 类评定	0.005263	6.7
样品称量	$u_{\text{rel}}(m)$	B 类评定	0.0005774	0.7
提取、净化过程	$u_{\text{rel}}(Q)$	B 类评定	0.004255	8.2
定容	$u_{\text{rel}}(D)$	B 类评定	0.003971	6.8
样品重复测定	$u_{\text{rel}}(x)$	A 类评定	0.01983	25.4
标准曲线拟合	$u_{\text{rel}}(c)$	A 类评定	0.02075	26.5

参考文献

- [1] 丁一, 赵军, 惠寒冰, 等. 浊点萃取-高效液相色谱法测定牛奶中双酚 A 和壬基酚[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 9(5): 2746-2752.
Ding Y, Zhao J, Hui HB, et al. Analysis of bisphenol A and 4-n-nonylphenol in milk by cloud point extraction and high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2014, 9(5): 2746-2752.
- [2] Kouakou YS, Zhang CX, Akpo KS, et al. Determination of nonylphenol and its ethoxylates by HPLC 1100 in water environment of Taiyuan city [J]. Int J Environ Climate Change, 2019, 9(11): 660-670.
- [3] 宁洁, 李帮锐. 在线捕集消除本底-超高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿辅助食品中双酚 A 和壬基酚[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(14): 1983-1986.
Nin J, Li BR. Simultaneous determination of bisphenol A and nonylphenol in infant food by UPLC-MS/MS after elimination of background with online capture technology [J]. Chin J Health Lab Technol, 2016, 26(14): 1983-1986.
- [4] 吴维吉, 李旭, 刘佳, 等. 气相色谱串联质谱法测定植物油中壬基酚[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(6): 67-70.
Wu WJ, Li X, Liu J, et al. Determination of nonylphenol in vegetable oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Sci Technol Cere
- [5] 施嵘, 倪红妹. 婴幼儿配方乳粉中壬基酚检测[J]. 食品工业, 2019, 40(8): 266-269.
Shi R, Ni HM. Detection of nonylphenol method in infant formula milk powder [J]. Food Ind, 2019, 40(8): 266-269.
- [6] 孙艺, 吴天伟, 崔蓉, 等. 高效液相色谱法测定动物组织中壬基酚、辛基酚和 2, 4-二叔丁基酚[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, (15): 2164-2167.
Sun Y, Wu TW, Cui R, et al. Determination of nonylphenol, octylphenol and 2, 4-di-tert-butylphenol in animal tissue by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Health Lab Tec, 2016, (15): 2164-2167.
- [7] 张钰, 奚晔, 詹铭. 超高效液相色谱法测定饮用水中壬基酚、辛基酚[J]. 实用预防医学, 2016, 23(3): 289-291.
Zhang Y, Xi Y, Zhan M, et al. Determination of nonylphenol and octylphenol in drinking water by ultra high performance liquid chromatography [J]. Pract Prev Med, 2016, 23(3): 289-291.
- [8] 王浩, 贾婧怡, 于晓瑾, 等. 液相色谱-串联质谱法测定食品中壬基酚残留[J]. 食品工业, 2020, 41(2): 272-275.
Wang H, Jia JY, Yu XJ, et al. Determination of nonyl phenol residue in food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Ind, 2020, 41(2): 272-275.

- [9] 孙多志, 周耀斌. 液相色谱串联质谱法测定复合膜袋中壬基酚的迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(21): 7133–7137.
Sun DZ, Zhao YB. Determination of the migration of nonylphenol in composite film bags by liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(21): 7133–7137.
- [10] 公丕学, 廉贞霞, 薛霞, 等. UPLC–MS/MS 测定婴幼儿配方乳粉中双酚 A 和壬基酚[J]. 食品工业科技, 2019, 40(17): 238–243, 250.
Gong PX, Lian ZX, Xue X, *et al.* Determination of bisphenol a and nonylphenol in infant formula milk powder by UPLC–MS/MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(17): 238–243, 250.
- [11] GB 9685–2016 食品安全国家标准食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685–2016 National food safety standard–Use standards of additives for food contact materials and products [S].
- [12] CNAS–GL006: 2018 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS–GL006: 2018 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].
- [13] JJF1059. 1–2012 测量不确定度评定与表示[S].
JJF1059. 1–2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [14] Frenich AG, Romero–González R, Gómez–Pérez ML, *et al.* Multi–mycotoxin analysis in eggs using a QuEChERS–based extraction procedure and ultra–high–pressure liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(28): 4349–4356.
- [15] 刘畅. 超高效液相色谱–串联质谱法测定香菇中吡虫啉残留的不确定度评估[J]. 农业科学研究, 2018, 39(4): 12–17.
Liu C. Uncertainty evaluation of determination of imidacloprid residues in *lentinus edodes* by QuEChERS–ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Sci*, 2018, 39(4): 12–17.
- [16] 夏义平, 李建平, 党亚敏, 等. UPLC–MS/MS 内标稀释法测定粮食中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的不确定度评定[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(4): 599–603.
Xia, YP, Li JP, Dang YM, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of deoxynivalenol in grain by UPLC–MS/MS internal standard dilution method [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(4): 599–603.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



王权帅, 硕士, 主要研究方向为食品检验。
E-mail: wqslunwen@126.com