

# 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中4-氯苯氧乙酸钠残留量的不确定度评定

陈婷\*, 彭涛, 张文, 王行智, 闫君, 吴福祥

(兰州市食品药品检验检测研究院, 兰州 730050)

**摘要:** **目的** 评定超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中4-氯苯氧乙酸钠残留量的不确定度。**方法** 通过构建不确定度评定的数学模型, 分析不确定度分量的来源, 对试样称量、前处理过程、标准物质配制、标准工作曲线拟合及实验重复性、回收率等各分量加以量化和合成。**结果** 豆芽中4-氯苯氧乙酸钠含量为59.44  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 其测量扩展不确定度为3.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $k=2$ ), 其中影响测量不确定度的主要因素是标准溶液配制和标准曲线拟合所引入的不确定度。**结论** 在检测过程中应使用纯度较高的标准溶液, 提高标准溶液配制的准确性, 保证标准曲线的相关性符合规定。

**关键词:** 超高效液相色谱串联质谱法; 4-氯苯氧乙酸钠; 不确定度

## Uncertainty evaluation for determination of sodium 4-chlorophenoxyacetate residue in bean sprouts by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHEN Ting\*, PENG Tao, ZHANG Wen, WANG Xing-Zhi, YAN Jun, WU Fu-Xiang

(Lanzhou Institutes for Food and Drug Control, Lanzhou 730050, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the uncertainty of the residual amount of sodium 4-chlorophenoxyacetate in bean sprouts by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Mathematical model of uncertainty evaluation was constructed, the sources of uncertainty were analyzed, and various components were quantified and synthesized such as sample weighing, pretreatment process, standard material preparation, standard working curve fitting, experimental repeatability, and recovery rate. **Results** When the content of 4-chlorophenoxyacetate in bean sprouts was 59.44  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and the expanded uncertainty was 3.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $k=2$ ), the main factor affecting the measurement uncertainty was the uncertainty introduced by the standard solution preparation and standard curve fitting. **Conclusion** In the detection process, a standard solution of higher purity should be used to improve the accuracy of standard solution preparation and ensure that the correlation of the standard curve meets the requirements.

**KEY WORDS:** ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; sodium 4-chlorophenoxyacetate; uncertainty

**基金项目:** 甘肃省食品药品监督管理局青年科技创新项目(2020GSMPA014)、兰州市首席专家工作室基金项目(2019LZFDC009)

**Fund:** Supported by the Youth Science and Technology Innovation Project of Gansu Food and Drug Administration (2020GSMPA014) and Lanzhou Chief Expert Studio Fund Project (2019LZFDC009)

\*通信作者: 陈婷, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。E-mail: 125731803@qq.com

\*Corresponding author: CHEN Ting, Engineer, Lanzhou Institutes for Food and Drug Control, Lanzhou 730050, China. E-mail: 125731803@qq.com

## 0 引言

4-氯苯氧乙酸钠(sodium 4-chlorophenoxyacetate, 4-CPANa)俗称防落素,是一种常用的苯酚类植物生长调节剂,在合理的使用范围内可促进植物细胞分裂、生长,促进提前成熟,提高坐果率,抑制生根等<sup>[1-2]</sup>。在豆芽生产中,4-氯苯氧乙酸钠能促进豆芽下胚轴增粗,抑制轴长及根部萌发,从而达到加速豆芽生长的目的<sup>[3-5]</sup>。但近年来不法生产商为了缩短豆芽生产周期,改善其外观,增加产量,在豆芽的生产过程中滥用生长调节剂,其中以4-氯苯氧乙酸钠的检出率和超标率较为严重<sup>[6-8]</sup>。有研究表明4-氯苯氧乙酸钠对小鼠粘膜的刺激轻微而短暂,急性毒性低,但高剂量对小鼠成熟性细胞有致突变作用,人体长期超量食用会造成一定的伤害<sup>[9-11]</sup>,我国已取消其作为食品添加剂的生产许可申请<sup>[12]</sup>。《关于豆芽生产过程中禁止使用6-苄基腺嘌呤等物质的公告》(国家食品药品监督管理总局、农业部、国家卫生和计划生育委员会公告2015年第11号)<sup>[13]</sup>中要求,豆芽生产经营中禁止使用4-氯苯氧乙酸钠。4-氯苯氧乙酸钠残留量测定没有国家标准,只有地方标准,规定其在豆芽中的残留量不能超过0.001 mg/kg<sup>[14]</sup>,在食品安全监督抽检过程中为确保检测结果的准确性和可靠性,判别检测结果边缘值合格与否,以消除误判率,须进行测量不确定度的评定。

测量不确定度(简称不确定度)指根据所用到的信息,表征赋予被测量值分散性的非负参数。实际检测中为了获取测量结果的不确定度估计值需要规定被测量和被测量所依赖的输入量、识别不确定度的来源、量化不确定度分量、计算合成不确定度,其数值的大小反映了检测结果质量的高低,并直接与检验结果的判定相关<sup>[15-17]</sup>。目前4-氯苯氧乙酸指定标准方法的不确定度研究报道较少。本研究结合实际检测条件,根据BJS 201703《豆芽中植物生长调节剂的测定》<sup>[14]</sup>提供的检测方法,参考JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[18]</sup>以及CNAS-GL006《化学分析中不确定度的评估指南》<sup>[19]</sup>规定的方法,确定采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)对豆芽中4-氯苯氧乙酸钠进行测定,并建立数学模型对测定方法进行不确定度评定及合成,分析在检测过程中造成误差的可疑环节,为实验室检测质量控制的科学性、准确性及超出标准限值的检测结果提供可靠的理论依据,同时为测量其他生长调节剂残留量的不确定度评定提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

豆芽(市售);乙腈、甲醇、乙酸铵、甲酸(色谱纯,美

国Fisher公司);提取剂包(4.0 g无水硫酸镁,1.0 g无水乙酸钠)、净化剂包(300 mg无水硫酸镁、100 mg十八烷基键合硅胶吸附剂C<sub>18</sub>,美国安捷伦公司);实验用水为一级水;4-氯苯氧乙酸钠农药标准品(纯度≥95%,德国Dr Ehrenstorfer公司)。

Agilent 6460 高效液相色谱-质谱联用仪(配有电喷雾离子源、三重四极杆线性离子阱质量分析及MassHunter工作站,美国安捷伦公司);VORTEX-5 涡旋混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司);KS501 摇床(德国IKA公司);Centrifuge 5810R 高速离心机(德国Eppendorf公司);ME204/02 电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司);EVA50A 氮吹仪(北京普立泰科仪器有限公司);Milli-Q 超纯水机(美国Millipore公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品处理

准确称取10.0 g(精确至0.01 g)试样置于50 mL具塞离心管中,加入20 mL含1%甲酸的乙腈溶液,高速匀浆2 min,加入提取剂,立即涡旋混合1 min,以10000 r/min离心5 min,精密量取上层乙腈溶液4 mL置于含净化剂的离心管中,涡旋混合2 min,以14000 r/min离心5 min,移取全部上清液于15 mL离心管中,于45 °C水浴中氮吹至近干,加1.00 mL甲醇,涡旋混匀,过0.22 μm有机滤膜后,供UPLC-MS/MS测定。

#### 1.2.2 色谱条件

色谱柱:CAPCELL PAK C<sub>18</sub> (50 mm×2.0 mm, 2.5 μm);流速:0.3 mL/min;柱温:室温;进样体积:5 μL;流动相:乙腈(A)-5 mmol/L 乙酸铵溶液(B);梯度洗脱:0~0.5 min, 90% B;0.5~7.0 min, 90% B~5% B;7.0~8.0 min, 90% B。

#### 1.2.3 质谱条件

离子源:电喷雾离子源,负离子模式扫描;多反应监测;干燥气温度300 °C;干燥气流速12 L/min。

#### 1.2.4 测量模型的建立

待测物残留量 $X$ 按公式(1)计算:

$$X = \frac{C \times V_1 \times V_3 \times 10^{-3}}{m \times V_2 \times 10^{-3}} \quad (1)$$

其中: $X$ 为试样中4-氯苯氧乙酸钠的含量(以4-氯苯氧乙酸计),μg/kg; $C$ 为由标准曲线查得的4-氯苯氧乙酸的浓度,ng/mL; $V_1$ 为提取液体积,mL; $V_2$ 为提取液分取体积,mL; $V_3$ 为试样定容体积,mL; $m$ 为试样称重质量,g。

## 2 结果与分析

### 2.1 不确定度的来源

依据实际实验过程,对豆芽中4-氯苯氧乙酸钠残留量测定结果有影响的不确定度来源有:样品称量、样品前处理过程、标准物质纯度、标准溶液配制、稀释过程、标

准工作曲线的拟合及实验重复性、回收率等。

2.2 不确定度的评定

2.2.1 样品称量引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(m)$

称取 10.0 g 豆芽所用天平的最大允许误差为±0.01 g, 按矩形分布计算, 则其不确定度  $u(m)=0.01/\sqrt{3}=0.0058$  g;  $u_{\text{rel}}(m)=0.0058/10=0.00058$ 。

2.2.2 被测物检测结果引入的不确定度

(1)标准物质纯度的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(c_1)$

由标准物质证书查得 4-氯苯氧乙酸标准溶液的扩展相对不确定度为 0.30%( $k=2$ ), 则由标准物质纯度引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(c_1)$  为 0.0015。

(2)储备液配制、稀释过程引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(c_2)$

准确称取 25.0 mg 4-氯苯氧乙酸标准品(纯度为 97.28%) 用甲醇定容至 25 mL 容量瓶中, 得到浓度为 1.216 mg/mL 的储备液。标准品称量天平最大允许误差为±0.1 mg, 按均匀分布计算, 由称量标准品引入的不确定度为:  $u(m_1)=0.1/\sqrt{3}=0.058$  mg;  $u_{\text{rel}}(m_1)=0.058/25.0=0.0023$ 。

用 0.1 mL 分度吸量管移取 0.1 mL 储备液至 100 mL

容量瓶中, 甲醇定容至刻度, 混匀, 得到 4-氯苯氧乙酸为 1.216 μg/mL 的标准工作液, 参考 GB/T 12806-2011《实验室玻璃仪器 单标线容量瓶》<sup>[20]</sup>及 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》<sup>[21]</sup>的要求, 按照矩形分布计算, 玻璃器皿及温度波动引入的不确定度  $u_{\text{rel}}(V_b)$  见表 1, 则储备液配制、稀释过程引入的相对标准不确定度:  $u_{\text{rel}}(c_2)$

$$= \sqrt{u_{\text{rel}}(m_1)^2 + u_{\text{rel}}(V_b)^2} = \sqrt{0.0023^2 + 0.0033^2} = 0.0131。$$

(3)系列标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(c_3)$

使用 10、20、100、200 μL 移液器分别移取 10、20、50、100、200 μL 混合标准溶液于 1 mL 容量瓶中, 用空白基质溶液定容至刻度, 配成质量浓度分别为 10、20、50、100、200 ng/mL 的系列标准工作溶液, 参考 JJG 646-2006《移液器检定规程》<sup>[22]</sup>的要求, 按照矩形分布计算, 结果见表 2。系列标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_3) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}(V_{10})^2 + u_{\text{rel}}(V_{20})^2 + u_{\text{rel}}(V_{50})^2}{+u_{\text{rel}}(V_{100})^2 + u_{\text{rel}}(V_{200})^2 + u_{\text{rel}}(V_{1.0})^2 \times 5}} = 0.0171。$$

表 1 储备液配制、稀释过程中引入的不确定度  
Table 1 Uncertainties resulting from preparation and dilution of stock solution

| 项目   |                                             | 25 mL 容量瓶                                   | 0.1 mL 分度吸量管                                 | 100 mL 容量瓶                                   |
|------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 刻度误差 | 移取/定容体积/mL                                  | 25                                          | 0.1                                          | 100                                          |
|      | 容量允差/mL                                     | ±0.03                                       | ±0.002                                       | ±0.10                                        |
|      | 计算公式                                        | $0.03/\sqrt{3}$                             | $0.002/\sqrt{3}$                             | $0.10/\sqrt{3}$                              |
|      | 不确定度 $u(V_v)$ /mL                           | 0.01732                                     | 0.00115                                      | 0.05774                                      |
| 温度波动 | 温度允差/°C                                     | ±5                                          | ±5                                           | ±5                                           |
|      | 甲醇体积膨胀系数 $\beta_{\text{甲醇}}/^\circ\text{C}$ | $1.1\times10^{-3}$                          | $1.1\times10^{-3}$                           | $1.1\times10^{-3}$                           |
|      | 计算公式                                        | $\beta_{\text{甲醇}}\times5\times25/\sqrt{3}$ | $\beta_{\text{甲醇}}\times5\times0.1/\sqrt{3}$ | $\beta_{\text{甲醇}}\times5\times100/\sqrt{3}$ |
|      | 不确定度 $u(V_T)/^\circ\text{C}$                | 0.07939                                     | 0.00032                                      | 0.31755                                      |
|      | 合成不确定度 $u(V_b)$                             | 0.0813                                      | 0.0012                                       | 0.3227                                       |
|      | 相对合成不确定度 $u_{\text{rel}}(V_b)$              | 0.0033                                      | 0.0120                                       | 0.0032                                       |

表 2 系列标准溶液配制过程引入的不确定度  
Table 2 Uncertainties resulting from standard solution preparation

|      |                                             | 10 μL 移液器                                   | 20 μL 移液器                                   | 100 μL 移液器                                  | 100 μL 移液器                                   | 200 μL 移液器                                   | 1 mL 容量瓶                                   |
|------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 刻度误差 | 移取/定容体积/mL                                  | 10                                          | 20                                          | 50                                          | 100                                          | 200                                          | --                                         |
|      | 容量允差                                        | ±8.0%                                       | ±4.0%                                       | ±3.0%                                       | ±2.0%                                        | ±1.5%                                        | ±0.010 mL                                  |
|      | 计算公式                                        | $0.08/\sqrt{3}$                             | $0.04/\sqrt{3}$                             | $0.03/\sqrt{3}$                             | $0.02/\sqrt{3}$                              | $0.015/\sqrt{3}$                             | $0.010/\sqrt{3}$                           |
|      | 不确定度 $u(V_v)$ /mL                           | 0.04619                                     | 0.02309                                     | 0.01732                                     | 0.01155                                      | 0.00866                                      | 0.00577                                    |
| 温度波动 | 温度允差/°C                                     | ±5                                          | ±5                                          | ±5                                          | ±5                                           | ±5                                           | ±5                                         |
|      | 甲醇体积膨胀系数 $\beta_{\text{甲醇}}/^\circ\text{C}$ | $1.1\times10^{-3}$                          | $1.1\times10^{-3}$                          | $1.1\times10^{-3}$                          | $1.1\times10^{-3}$                           | $1.1\times10^{-3}$                           | $1.1\times10^{-3}$                         |
|      | 计算公式                                        | $\beta_{\text{甲醇}}\times5\times10/\sqrt{3}$ | $\beta_{\text{甲醇}}\times5\times20/\sqrt{3}$ | $\beta_{\text{甲醇}}\times5\times50/\sqrt{3}$ | $\beta_{\text{甲醇}}\times5\times100/\sqrt{3}$ | $\beta_{\text{甲醇}}\times5\times200/\sqrt{3}$ | $\beta_{\text{甲醇}}\times5\times1/\sqrt{3}$ |
|      | 不确定度 $u(V_T)/^\circ\text{C}$                | 0.03176                                     | 0.06352                                     | 0.15878                                     | 0.31755                                      | 0.63510                                      | 0.00318                                    |
|      | 合成不确定度 $u(V_i)$                             | 0.05606                                     | 0.06759                                     | 0.15972                                     | 0.31776                                      | 0.63516                                      | 0.00659                                    |
|      | 相对合成不确定度 $u_{\text{rel}}(V_i)$              | 0.0056                                      | 0.0034                                      | 0.0032                                      | 0.0032                                       | 0.0032                                       | 0.0066                                     |

(4)标准工作曲线拟合引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(c_4)$

取标准系列工作溶液各浓度点, 重复测定 3 次, 利用最小二乘法拟合标准曲线, 得到回归方程为:  $A=B_1C_i+B_0$  ( $A$  为标准曲线各点的峰面积,  $B_1$  为斜率,  $B_0$  为截距,  $C_i$  为标准曲线各点的浓度), 检测结果及计算结果见表 3。取阳性样品重复测定 3 次, 测定结果见表 4。则标准曲线拟合引入的不确定度按下式计算:

$$u(c_4)=\frac{S}{B_1}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{n}+\frac{(C_0-\bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n(C_i-\bar{C})^2}}$$

其中:  $S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n[A_i-(B_0+B_1C_i)]^2}{n-2}}=9.2336$ 。

式中:  $S$  为标准残差;  $p$  为被测样品的测量次数, 即 3;  $n$  为标准工作曲线各浓度点的测量次数, 即  $5\times 3=15$ ;  $C_0$  为校准方程求得的阳性样品溶液中 4-氯苯氧乙酸的质量浓度;  $\bar{C}$  为标准曲线各浓度点 4-氯苯氧乙酸的平均质量浓度,

表 3 标准工作曲线数据( $n=3$ )  
Table 3 Results of standard working curves ( $n=3$ )

| 标准溶液质量浓度<br>$C_i$ /(ng/mL) | 12.16            | 24.32 | 60.80 | 121.6 | 243.2 |
|----------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|
| 峰面积 $A_1$                  | 82               | 165   | 329   | 712   | 1388  |
| 峰面积 $A_2$                  | 79               | 150   | 328   | 720   | 1369  |
| 峰面积 $A_3$                  | 88               | 152   | 337   | 718   | 1354  |
| 回归方程                       | $Y=5.626X+9.496$ |       |       |       |       |

$\bar{C}=92.42\text{ ng/mL}$ ; 则  $(C_0-\bar{C})^2=26.69$ ;  $\sum_{i=1}^n(C_i-\bar{C})^2=35662.18$ 。因此, 标准工作曲线拟合引入的相对标准不确定度为:  $u_{\text{rel}}(c_4)=u(c_4)/C_0=0.0119$ 。

2.2.3 体积量取引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V)$

体积量取过程包括提取液体积、分取体积、定容体积引入的不确定度, 由量取工具允许误差的标准不确定度、溶剂温度校准的标准不确定度构成。样品置于 50 mL 离心管中, 用 20 mL 单标线吸管移取 1% 甲酸乙腈提取液 20 mL ( $V_1$ ), 净化后, 用 5 mL 分度吸量管移取净化液 4 mL ( $V_2$ ), 在 40 °C 水浴中氮气吹干, 用 1 mL 单刻度吸量管移取 1.00 mL 乙腈溶解残渣( $V_3$ ), 按 A 类评定, 假设按矩形分布, 体积量取引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V)=\sqrt{u_{\text{rel}}(V_1)^2+u_{\text{rel}}(V_2)^2+u_{\text{rel}}(V_3)^2}=0.0088$ , 结果见表 5。

2.2.4 重复性引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\bar{x})$

在豆芽空白样品中添加 60.80  $\mu\text{g/kg}$  的 4-氯苯氧乙酸标准溶液, 平行测定 7 次。重复性引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\bar{x})=S(\bar{x})/\sqrt{7}/\bar{x}$ , 其中:  $S(\bar{x})$  为标准偏差;  $\bar{x}$  为重复测定含量的平均值。计算结果如表 6 所示。

表 4 阳性样品测定结果  
Table 4 Results of determination of positive samples

| 重复次数 | 峰面积 | 质量浓度/(ng/mL) | $C_0$ /(ng/mL) |
|------|-----|--------------|----------------|
| 1    | 519 | 91.10        |                |
| 2    | 499 | 87.57        | 87.25          |
| 3    | 473 | 83.07        |                |

表 5 体积量取引入的不确定度  
Table 5 Uncertainties resulting from volume measurement

| 项目   |                                             | 20 mL 单标线吸量管                              | 5 mL 分度吸量管                               | 1 mL 单标线吸量管                              |
|------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| 刻度误差 | 移取/定容体积/mL                                  | 20                                        | 4                                        | 1                                        |
|      | 容量允差/mL                                     | $\pm 0.030$                               | $\pm 0.025$                              | $\pm 0.007$                              |
|      | 计算公式                                        | $0.030/\sqrt{3}$                          | $0.025/\sqrt{3}$                         | $0.007/\sqrt{3}$                         |
|      | 不确定度 $u(V_j)$ /mL                           | 0.01732                                   | 0.01443                                  | 0.00404                                  |
| 温度波动 | 温度允差/°C                                     | $\pm 5$                                   | $\pm 5$                                  | $\pm 5$                                  |
|      | 乙腈体积膨胀系数 $\beta_{\text{乙醇}}/^\circ\text{C}$ | $1.37\times 10^{-3}$                      | $1.37\times 10^{-3}$                     | $1.37\times 10^{-3}$                     |
|      | 计算公式                                        | $B_{\text{乙醇}}\times 5\times 20/\sqrt{3}$ | $B_{\text{乙醇}}\times 5\times 4/\sqrt{3}$ | $B_{\text{乙醇}}\times 5\times 1/\sqrt{3}$ |
|      | 不确定度 $u(V_T)$ /°C                           | 0.07910                                   | 0.01582                                  | 0.00395                                  |
|      | 合成不确定度 $u(V)$                               | 0.0810                                    | 0.0214                                   | 0.0057                                   |
|      | 相对合成不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$                | 0.0040                                    | 0.0054                                   | 0.0057                                   |

2.2.5 回收率引入的相对不确定度  $u_{\text{rel}}(R)$

回收率引入的相对不确定度按公式  $u_{\text{rel}}(R) = S(R) / \sqrt{7} / \bar{R}$  计算, 其中:  $S(R)$  为标准偏差;  $\bar{R}$  为回收率平均值。采用  $t$  检验法对回收率进行显著性检验, 以确定是否采用回收率校正因子对结果进行修正, 计算公式为:  $t = |100\% - \bar{R}| / u_{\text{rel}}(R)$ , 结果如表 7 所示。通过查  $t$  检验临

界值分布表得到双侧临界值  $t_{(0.05,8)}$  为 2.306, 本实验  $t$  值大于  $t_{(0.05,8)}$ , 说明差异显著, 因此须采用回收率校正因子对结果进行修正。

2.2.6 豆芽中 4-氯苯氧乙酸钠相对合成不确定度

将产生不确定度的分量合成, 得到试样中 4-氯苯氧乙酸钠残留量测定的合成相对标准不确定度为:

表 6 豆芽中 4-氯苯氧乙酸钠重复性及回收率测定结果引入的不确定度  
Table 6 Uncertainties resulting from the repeatability and recovery results of sodium 4-chlorophenoxyacetate in bean sprouts

| 测定次数   | 4-氯苯氧乙酸      |              |        |
|--------|--------------|--------------|--------|
|        | 测定浓度/(ng/mL) | 测定含量/(μg/kg) | 回收率/%  |
| 1      | 118.25       | 57.77593199  | 95.03  |
| 2      | 117.45       | 58.7144314   | 96.57  |
| 3      | 119.37       | 59.64742212  | 98.10  |
| 4      | 120.42       | 60.13723395  | 98.91  |
| 5      | 118.65       | 59.30839365  | 97.55  |
| 6      | 125.71       | 62.83363656  | 103.34 |
| 7      | 115.36       | 57.66097188  | 94.84  |
| 平均值    | 119.32       | 59.44        | 97.76  |
| 标准偏差   | 3.2357       | 1.7571       | 2.8899 |
| 不确定度   | 1.2229       | 0.6641       | 1.0923 |
| 相对不确定度 | 0.0102       | 0.0112       | 0.0112 |

表 7 豆芽中 4-氯苯氧乙酸钠重复性及回收率测定结果引入的不确定度  
Table 7 Uncertainties resulting from the repeatability and recovery results of sodium 4-chlorophenoxyacetate in bean sprouts

| 测定次数     | 测定浓度/(ng/mL) | 测定含量/(μg/kg) | 添加浓度/(ng/mL) | 回收率/%  |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------|
|          |              |              |              |        |
| 1        | 118.25       | 57.78        | 24.32        | 93.03  |
| 2        | 117.45       | 58.71        | 24.32        | 101.57 |
| 3        | 119.37       | 59.65        | 24.32        | 95.10  |
| 4        | 120.42       | 60.14        | 121.60       | 97.31  |
| 5        | 118.65       | 59.31        | 121.60       | 93.66  |
| 6        | 125.71       | 62.83        | 121.60       | 102.48 |
| 7        | 115.36       | 57.66        | 194.56       | 98.12  |
| 8        | 116.24       | 58.10        | 194.56       | 94.25  |
| 9        | 117.82       | 58.90        | 194.56       | 96.31  |
| 平均值      | 118.81       | 59.23        | —            | 96.87  |
| 标准偏差     | 3.00         | 1.59         | —            | 3.37   |
| 相对标准不确定度 | 0.0084       | 0.0089       | —            | 0.0116 |
| $T$      | —            | —            | —            | 2.70   |
| $P$      | —            | —            | —            | 显著     |

$$u_{\text{crel}} = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(c_1) + u_{\text{rel}}^2(c_2) + u_{\text{rel}}^2(c_3) + u_{\text{rel}}^2(c_4) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(\bar{x}) + u_{\text{rel}}^2(R)}{(5.8 \times 10^{-4})^2 + (1.5 \times 10^{-3})^2 + (1.31 \times 10^{-2})^2 + (1.71 \times 10^{-2})^2 + (1.19 \times 10^{-2})^2 + (8.8 \times 10^{-3})^2 + (8.9 \times 10^{-3})^2 + (1.16 \times 10^{-2})^2}} = 0.030$$

### 2.2.7 测量结果及扩展不确定度

相对扩展不确定度(置信概率取 95%时, 包含因子  $k=2$ ), 按下式计算:

$$U_{\text{rel}} = u_{\text{crel}} \times k = 0.030 \times 2 = 0.060$$

4-氯苯氧乙酸钠测定结果为  $59.44 \mu\text{g/kg}$ , 因此测量结果的扩展不确定度  $U = U_{\text{rel}} \times \bar{x} = 0.060 \times 59.44 = 3.6 \mu\text{g/kg}$ 。

## 3 结 论

本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法对豆芽中生长调节剂 4-氯苯氧乙酸钠进行测定, 参照豆芽中生长调节剂检测方法 BJS 201703<sup>[17]</sup>及测量不确定度评定与表示方法, 得出本研究测定豆芽中 4-氯苯氧乙酸钠残留量的最佳估计值为  $59.44 \mu\text{g/kg}$ , 其测量扩展不确定度为  $3.6 \mu\text{g/kg}$  ( $k=2$ )。通过对各测量不确定度的分量建立不确定度评定方法, 对测量结果进行不确定度评定。由各分量的评定结果得出, 对定量结果影响较大的因素有标准溶液的配制及稀释过程、标准曲线的拟合过程, 其次是实验的重复性、回收率。因此在实验中应使用纯度较高的标准品, 提高检测人员操作规范性和熟练性, 尽量减少标准溶液稀释步骤; 适当增加标准工作曲线各点的测量次数, 保证标准曲线的相关性符合规定; 及时做好对照品期间核查及仪器设备的校准和检定, 为提高检测结果的准确性, 降低误判风险提供保障。

## 参考文献

- [1] 冯家望, 吴洁珊, 曹桂云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中对氯苯氧乙酸的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(10): 1219-1221.
- [2] FENG JW, WU JS, CAO GY, *et al.* Determination of residues of P-chlorophenoxyacetic acid in food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2012, 48(10): 1219-1221.
- [3] 张婧雯, 郭春海, 葛世辉, 等. 固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法同时测定豆芽中 6-苄基腺嘌呤、赤霉素和 4-氯苯氧乙酸的残留量[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(5): 441-444.
- [4] ZHANG JW, GUO CH, GE SH, *et al.* Simultaneous determination of 6-benzylaminopurine, gibberellin and 4-chlorophenoxyacetic acid in bean sprouts by solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2014, 26(5): 441-444.
- [5] KIM KG, PARK DW, KANG GR, *et al.* Simultaneous determination of plant growth regulator and pesticides in bean sprouts by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2016, 208(7): 239-244.
- [6] 马雪丰. 高效液相色谱法测定豆芽中 4-氯苯氧乙酸钠残留量[J]. 南方农业, 2016, 10(16): 27-30.
- [7] MA XF. Determination of 4-chlorophenoxyacetic acid sodium residue in bean sprouts by high performance liquid chromatography [J]. South China Agric, 2016, 10(16): 27-30.
- [8] 杨婕, 黄少文, 孙远明, 等. 4-氯苯氧乙酸钠对绿豆芽生长的影响及其残留分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(15): 104-108.
- [9] YANG J, HUANG SW, SUN YM, *et al.* Analysis of sodium 4-chlorophenoxyacetate on mung bean sprouts growth and residue [J]. Sci Technol Food Ind, 2015, 36(15): 104-108.
- [10] 芦智远, 冯歆轶, 汪静雯, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定豆芽中 4-氯苯氧乙酸钠和 6-苄基腺嘌呤的残留量[J]. 化学分析计量, 2017, 26(5): 55-58.
- [11] LU ZY, FENG XY, WANG JW, *et al.* Determination of residual of 4-chlorobenzene sodium acetate and 6-benzyladenine in bean sprout by SPE-HPLC [J]. Chem Anal Meter, 2017, 26(5): 55-58.
- [12] 李娜, 卢娜, 邵辉, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定豆芽中 6-苄基腺嘌呤、4-氯苯氧乙酸钠、2,4-滴和赤霉素[J]. 天津农业科学, 2020, 26(4): 1-5.
- [13] LI N, LU N, SHAO H, *et al.* Rapid determination of 6-benzylam inopurine, 4-chlorophenoxyacetic sodium, 2,4-D and gibberellic acid in bean sprout by liquid chromatography -tandem mass spectrometry [J]. Tianjin Agric Sci, 2020, 26(4): 1-5.
- [14] 李长风, 王沙沙, 崔小利, 等. 4-氯苯氧乙酸钠对大豆芽品质的影响及其安全风险性分析[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(10): 80-86.
- [15] LI CF, WANG SS, CUI XL, *et al.* Analysis of sodium 4-chlorophenoxyacetate on bean sprouts quality and safety evaluation [J]. Food Ferment Ind, 2017, 43(10): 80-86.
- [16] 王春阳. 七种主要植物激素信号通路的起源与进化[D]. 泰安: 山东农业大学, 2013.
- [17] WANG CY. The origin and evolution of seven major plant hormone signaling pathways [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2013.
- [18] 谢寒冰. 豆芽质量安全的关键影响因素分析及对策[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- [19] XIE HB. The influencing factors analysis and countermeasures of bean sprouts quality and safety [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.
- [20] 王一茜, 张广华, 赵学志, 等. 对氯苯氧乙酸钠在绿豆芽中的残留量分析[J]. 食品科技, 2013, 38(10): 316-319.
- [21] WANG YQ, ZHANG GH, ZHAO XZ, *et al.* Analysis of sodium 4-chlorophenoxyacetate residue in mung bean sprouts [J]. Food Sci Technol, 2013, 38(10): 316-319.
- [22] 卫生部办公厅关于《食品添加剂使用标准》(GB 2760-2011)有关问题的复函[R]. 2011.
- [23] Reply of the General Office of the Ministry of Health on issues related to the Standard for use of food additives (GB 2760-2011) [R]. 2011.
- [24] 关于豆芽生产过程中禁止使用 6-苄基腺嘌呤等物质的公告: 2015 年第 11 号[EB/OL]. [2015-04-13]. [http://www.360doc.com/content/15/0505/08/10327450\\_468139774.shtml](http://www.360doc.com/content/15/0505/08/10327450_468139774.shtml)
- [25] Notice concerning the prohibition of substances such as 6-benzylidene adenine in the production of bean sprouts: No. 11 of 2015 [EB/OL].

- [2015-04-13].  
[http://www.360doc.com/content/15/0505/08/10327450\\_468139774.shtml](http://www.360doc.com/content/15/0505/08/10327450_468139774.shtml)
- [14] BJS 201703 豆芽中植物生长调节剂的测定[S].  
BJS 201703 Determination of plant growth regulators in bean sprouts [S].
- [15] 赵莹, 尹丹阳. 离子色谱法同时测定饮用水中 5 种消毒副产物的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(9): 3021–3028.  
ZHAO Y, YIN DY. Uncertainty evaluation for the simultaneous determination of 5 kinds of disinfection by-products in drinking water by ion chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(9): 3021–3028.
- [16] 潘城, 胡朝阳, 吴凌, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中异菌脲残留量的不确定度分析[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 235–240.  
PAN C, HU ZY, WU L, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of Iprodione residues in vegetables by high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2017, 38(24): 235–240.
- [17] 杜兵, 刘爱民, 黄业茹, 等. 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定土壤样品中二恶英类化合物的等价毒性当量不确定度的评定[J]. 色谱, 2014, 32(9): 967–970.  
DU B, LIU AM, HUANG YR, *et al.* Uncertainty evaluation of the determination of toxic equivalent quantity of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil by isotope dilution high resolution gas chromatography and high resolution mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(9): 967–970.
- [18] JJF1059.1—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].
- [19] CNAS-GL 006—2019 化学分析中不确定度的评估指南[S].  
CNAS-GL 006—2019 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].
- [20] GB/T12806—2011 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶[S].  
GB/T12806—2011 Laboratory glassware-One-mark volumetric flasks [S].
- [21] JJG 196—2006 常用玻璃量器检定规程[S].  
JJG 196—2006 Verification regulation of working glass container [S].
- [22] JJG 646—2006 移液器检定规程[S].  
JJG 646—2006 Verification regulation of locomotive pipette [S].

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



陈 婷, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。  
E-mail: 125731803@qq.com

## 食品安全风险评估与风险监测

食品安全问题是“食物中有毒、有害物质对人体健康影响的公共卫生问题”。食品安全要求食品对人体健康造成急性或慢性损害的所有危险都不存在, 是一个绝对的概念, 降低疾病隐患, 防范食物中毒的一个跨学科领域。食品安全中的风险评估是根据各个国家的具体条件来进行判定的, 其中, 人与动物的健康安全情况均在考量范围内。食品安全不仅关系人类与动物的生命健康, 也会关系整个社会经济的可持续发展, 与国家的国际形象和政府形象也有所关联, 更是衡量一个政府执政能力的重要判断指标。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品安全风险评估与风险监测”专题, 专题将围绕(1)危害识别、(2)危害特征描述、(3)暴露评估、(4)风险特征描述、(5)区域性风险监测、(6)风险管理等方面。或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可, 专题计划在 2021 年 4、5 月出版。

本刊主编国家食品安全风险评估中心吴永宁技术总师邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 综述、研究论文和研究简报均可。请在 2021 年 2 月 9 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

投稿方式(注明专题):

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)

E-mail: [jfoodsq@126.com](mailto:jfoodsq@126.com)

《食品安全质量检测学报》编辑部