

超高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中4种有机磷农药残留量不确定度评定

吴迪¹, 江涛², 李长燕², 孟繁磊^{1*}

(1. 吉林省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所/吉林省农业环境与农产品安全重点实验室, 长春 130033;
2. 吉林省德惠市农业综合行政执法大队畜牧执法队, 吉林 德惠 130300)

摘要:对高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中4种有机磷农药残留量进行不确定度评定。按照《GB 31656.8-2021 食品安全国家标准 水产品中有机磷类农药残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》测定鱼肉中倍硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、蝇毒磷4种有机磷农药残留量, 利用方法确认的数据评定测量不确定度。建立数学模型, 分析样品称量、标准品纯度、计量器具、标准曲线拟合、回收率、精密度、仪器设备等因素并量化。当样品中倍硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、蝇毒磷的含量分别为46.43、94.96、40.91、94.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平时, 扩展不确定度分别为8.90、18.49、8.27、20.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。评定结果表明, 本方法的不确定度来源主要是标准曲线拟合、计量器具、精密度和回收率, 评定的结果可以为科学评价鱼肉中有机磷农药残留量结果的准确性提供依据。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 鱼肉; 有机磷农药; 不确定度评定

中图分类号: O657.7²

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2024)03-0102-07

Evaluation of Uncertainty in Determination of Four Organophosphorus Pesticide Residues in Fish by Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

WU Di¹, JIANG Tao², LI Changyan², MENG Fanlei^{1*}

(1. *Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Jilin Academy of Agricultural Sciences/Jilin Key Laboratory of agricultural environment and agricultural product safety, Changchun 130033*; 2. *Agriculture comprehensive law enforcement corps animal husbandry supervision lochus of Dehui city, Dehui 130300, China*)

Abstract: The uncertainty of determination of four organophosphorus pesticide residues in fish by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was evaluated. According to GB 31656.8-2021 National Food Safety Standard-Determination of organophosphorus pesticide residues in aquatic product-Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, the residues of fenthion, malathion, dichlorvos and coumaphos in fish were determined, and the measurement uncertainty was evaluated by the data confirmed by the method. Establish mathematical model, analyze and quantify factors such as sample weighing, purity of standard, measuring instruments, standard curve fitting, recovery rate, precision, instruments and equipment, etc. When the contents of fenthion, malathion, dichlorvos and coumaphos in the sample were 46.43, 94.96, 40.91, 94.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the expanded uncertainties were 8.90, 18.49, 8.27, 20.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The evaluation results show that the uncertainty of this method mainly comes from standard curve fitting, measuring instruments, precision and recovery rate, and the evaluation results can provide a basis for scientific evaluation of the accuracy of the measurement results of organophosphorus drug residues in fish.

Key words: Ultra Performance Liquid Chromatography-tandem mass spectrometry; Fish; Organophosphorus pesticide; Uncertainty evaluation

收稿日期: 2023-12-06

基金项目: 吉林省科技创新平台和人才专项(20220505044ZP)

作者简介: 吴迪(1988-), 女, 助理研究员, 硕士, 主要从事食品安全检测方面的工作。

通信作者: 孟繁磊, 女, 硕士, 副研究员, E-mail: mengfanlei622@163.com

测量不确定度作为测量结果的一部分,合理表征被测量值的分散性,对测量结果的可信性、可比性和可接受性都有重要影响,是评价测量活动质量的重要指标。测量不确定度可视为报告结果值的上下变异程度,在判断扩展不确定度时将其量化为 U ,可以预期“真实”结果落在测定值 $\pm U$ 的范围之内^[1-2]。

有机磷农药作为一类广谱的杀虫剂和除草剂,广泛地应用于农业生产活动,对人和动物以及环境的危害也日益显现出来。有机磷农药可以经口、皮肤、呼吸道等途径进入人体内,并抑制体内胆碱酯酶的活动,从而产生中毒现象。进入水体中的有机磷农药可以在鱼类体内消化富集,再通过食物链传递,进而对人类健康造成危害。鉴于此种现象,人们越来越关注水产品中的农药残留,政府部门也对水产品中农药残留制定了严苛的限量标准。随着检测技术的发展,当前对有机磷农药残留检测方法日益多样化,主要有生物传感器法^[3]、酶抑制检测法^[4]、免疫分析法^[5]、气相色谱法^[6-10]、气相色谱-串联质谱法^[11-12]、液相色谱-串联质谱法^[13-18]等。鱼肉中含有丰富的蛋白质、氨基酸等影响农药检测的干扰物质,导致对其中农药残留分析难度较大,为了确保检测结果的准确性,有必要对其检测结果进行不确定度评价。本研究参照RB/T 030-2020《化学分析中测量不确定度评估指南》^[19]中测量不确定度的评定方法,按照《GB 31656.8-2021 食品安全国家标准 水产品中有机磷类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[20]测定鱼肉中倍硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、蝇毒磷4种有机磷农药残留量,利用方法确认的数据对测量结果的不确定度进行评定,以期为试验室质量控制提供科学、准确的依据,确保检测数据准确可靠。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

AB SCIEX 5500液相色谱三重四极杆质谱联用仪(美国AB Sciex公司)、2-16P离心机(sigma公司)、Vortex-Genie2涡旋混合器(华创科学器材有限公司)、HSC-24A氮吹仪(恒奥科技)、104/02分析天平(梅特勒托利多公司)。

乙腈、甲醇、甲酸(色谱级,赛默飞世尔科技公司);N-丙基乙二胺,简称PSA(安捷伦科技(中国)有限公司)。

倍硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、蝇毒磷:均为1 000

mg/L,相对扩展不确定度2%, $k=2$;D₆-倍硫磷、D₁₀-马拉硫磷、D₆-敌敌畏、D₁₀-蝇毒磷:浓度均为100 mg/L,相对扩展不确定度3%, $k=2$ (坛墨质检科技有限公司)。

1.2 标准溶液配制

1.2.1 混合标准储备液的配制

分别准确量取倍硫磷0.5 mL、蝇毒磷0.5 mL、马拉硫磷1.0 mL、敌敌畏1.0 mL于同一个50 mL容量瓶,用乙腈稀释定容至刻度。

1.2.2 混合标准中间液的配制

准确量取1.2.1混合标准储备液5.0 mL于50 mL容量瓶,用乙腈稀释定容至刻度。

1.2.3 混合内标储备液配制

准确吸取内标标准物质溶液D₆-倍硫磷0.5 mL、D₁₀-蝇毒磷0.5 mL、D₁₀-马拉硫磷1.0 mL、D₆-敌敌畏1.0 mL于同一个10 mL容量瓶,用乙腈稀释定容至刻度。

1.2.4 混合内标中间液配制

准确量取1.2.3混合内标储备液1 mL于10 mL容量瓶,用乙腈稀释定容至刻度。

1.2.5 系列标准工作溶液的配制

分别准确移取混合标准中间液0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL、1 mL、2 mL、5 mL于6个10 mL容量瓶中,每个容量瓶中在加入20 μ L混合内标中间液,用30%乙腈(含0.1%甲酸)稀释定容至刻度,得到马拉硫磷和敌敌畏浓度分别为10 μ g/L、20 μ g/L、50 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L、500 μ g/L,倍硫磷和蝇毒磷浓度分别为20 μ g/L、40 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L、400 μ g/L、1000 μ g/L系列标准溶液。

1.3 样品前处理

鲜活鱼类样本经宰杀、清洗后,去头、骨、内脏等,取肌肉、鱼皮等可食组织,切成1~2 cm的小块,混匀,用四分法缩分至400 g,放入组织捣碎机捣碎,混匀后分装至2个密封袋中,待测;冷冻鱼类样本于25 $^{\circ}$ C以下室温自然解冻后,按上述鲜活鱼类样本处理。准确称取捣碎混合均匀的试样5 g(准确至 ± 0.02 g),加入混合内标工作液100 μ L、1%乙酸乙腈25 mL、无水乙酸钠1 g,涡旋混匀2 min,超声提取30 min,8 000 r/min离心10 min,取上清液于装有500 mg PSA的离心管中,涡旋震荡1 min,8 000 r/min离心10 min,取上清液5.0 mL,45 $^{\circ}$ C下氮气吹干,用30%乙腈(含0.1%甲酸)定容至1 mL,再加入200 mg PSA涡旋1 min,8 000 r/min离心10 min,取上清液过膜,供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.4 UPLC-MS-MS 条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: Kinetex SB-C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温: 40 °C; 进样量: 3 μL。流动相: A 相为 0.1% 甲酸溶液, B 相为乙腈, 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	A/%	B/%	流速/mL·min ⁻¹
0	95	5	0.3
1	95	5	0.3
2	20	80	0.3
4	20	80	0.3
4.1	5	95	0.3
6	5	95	0.3
6.1	95	5	0.3
8	95	5	0.3

1.4.2 质谱条件

电离模式: ESI⁺; 监测方式: MRM; 离子化电压: 5 500 V; 气帘气 206.9 Pa; 雾化温度: 550 °C; 雾化气: 379.3 Pa; 辅助气: 379.3 Pa。其他质谱采集参数见表 2。

表 2 质谱测定参数

农药名称	监测离子对	碰撞能量	去簇电压
		CE/V	DP/V
倍硫磷	279/247*;279/169	15; 19	90
D6-倍硫磷	285/169*	19	90
马拉硫磷	331/127*;331/99	13; 26	90
D10-马拉硫磷	341/132*	14	90
敌敌畏	221/109*;221/79	21; 39	120
D6-敌敌畏	229/115*	21	120
蝇毒磷	363/307*;363/289	18; 27	120
D10-蝇毒磷	373/228*	27	130

注: “*”为定量离子

1.5 数学模型

按照测定方法步骤, 鱼肉中有机磷农药测定结果的计算公式为:

$$X = \frac{\rho \times V}{m} \times D \dots\dots\dots (1)$$

式中: X 为鱼肉中有机磷农药的残留量(μg/kg); ρ 为标准曲线上查得有机磷农药的质量浓度(μg/L); V 为提取液最后定容体积(mL); m 为样品称样量(g); D 为浓缩倍数。

在考虑评定不确定度时还需要考虑回收率和测定结果的精密度, 所以数学模型改写成如下(2)式:

$$X = \frac{\rho \times V}{m \times Rec} \times D \times F_1 \dots\dots\dots (2)$$

式中: Rec 为有机磷农药的回收率(%); F₁ 为精密度条件下变量影响因子。

1.6 不确定度的来源分析

根据测量过程和数学模型, 并合并同类项, 测定鱼肉中有机磷农药的不确定度分量的因果图见图 1。

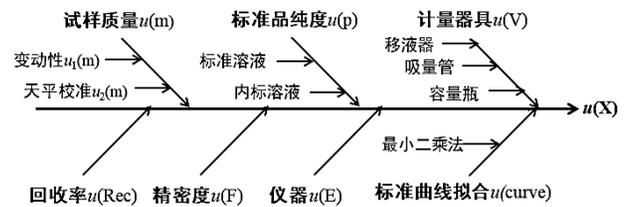


图 1 不确定度分量的因果图

2 结果与分析

2.1 试样称量引入的不确定度 u(m)

称取 5.00 g 均质后鱼肉样品, 天平的置信区间为 ±0.01 g, 服从矩形分布, 其不确定度 u₁(m)=0.01g/√3=0.005 8 g; 天平称量变动性带来的不确定度 u₂(m)=0.5×0.01 g=0.005 g; 试样称量引入的不确定度 u(m) = √u₁²(m) + u₂²(m) =0.007 66。

$$u_{rel}(m)=u(m)/m=0.001 53$$

2.2 标准品溶液纯度引入的不确定度 u(p)

2.2.1 标准品溶液纯度

倍硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、蝇毒磷标准溶液的标准值均为 1 000 mg/L, 证书给出的相对扩展不确定度为 2% (k=2), 所以标准溶液的纯度引入的相对标准不确定度均为 u₁(p)=0.02/2=0.01。

2.2.2 内标溶液的纯度 u₂(p)

D₆-倍硫磷等标准溶液的标准值为 100 mg/L, 证书给出的相对扩展不确定度为 3% (k=2), 所以 D₆-倍硫磷等内标溶液的纯度引入的相对标准不确定度 u₂(p)=0.03/2=0.015。

$$u(p) = \sqrt{u_1^2(p) + u_2^2(p)} = 0.018 03$$

2.3 计量器具使用引入的不确定度 u(V)

2.3.1 标准溶液和内标溶液稀释过程计量器具使用引入的不确定度 u₁(V)

配制标准溶液和内标溶液的稀释过程中用 1 000 μL 可调移液器 7 次、5.0 mL 单标线吸量管 1 次、10 mL 容量瓶 2 次、50 mL 容量瓶 2 次, 具体的结果见表 3。

表3 标准溶液和内标溶液稀释过程引入的不确定度

项目	1 000 μL 可调移液器	1 000 μL 可调移液器	5.0 mL 吸量管	10 mL 容量瓶	50 mL 容量瓶
移取体积/mL	0.5	1.0	5.0	10	50
刻度误差					
容量允差/%	± 1	± 1	± 0.015	± 0.020	± 0.05
计算公式	$0.01/\sqrt{3}$	$0.01/\sqrt{3}$	$0.015/\sqrt{3}$	$0.020/\sqrt{3}$	$0.05/\sqrt{3}$
不确定度	0.005 774	0.005 774	0.008 661	0.011 55	0.288 7
温度波动					
温度变化/ $^{\circ}\text{C}$	± 3	± 3	± 3	± 3	± 3
乙腈体积膨胀系数 $\beta/^{\circ}\text{C}$	1.37×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.37×10^{-3}
计算公式	$\beta_{\text{乙腈}}\times 3\times 0.5/\sqrt{3}$	$\beta_{\text{乙腈}}\times 3\times 1/\sqrt{3}$	$\beta_{\text{乙腈}}\times 3\times 5/\sqrt{3}$	$\beta_{\text{乙腈}}\times 3\times 10/\sqrt{3}$	$\beta_{\text{乙腈}}\times 3\times 50/\sqrt{3}$
不确定度	0.001 186	0.002 373	0.011 86	0.023 73	0.118 6
相对不确定度	0.011 79	0.006 243	0.002 937	0.002 639	0.006 242

综上,标准溶液和内标溶液稀释过程引入的不确定度为:

$$u_1(V) = \sqrt{0.011\ 79^2 \times 4 + 0.006\ 243^2 \times 5 + 0.002\ 937^2 + 0.002\ 639^2 \times 4 + 0.006\ 242^2 \times 2} = 0.029\ 18$$

2.3.2 标准系列工作液的配制过程计量器具使用引入的不确定度引入的不确定度 $u_2(V)$
标准系列工作液的配制过程中用100 μL 可调

移液器7次、200 μL 可调移液器1次、1 000 μL 可调移液器2次、2 mL单标线吸量管1次、5 mL单标线吸量管1次、10 mL容量瓶6次,具体的结果见表4。

表4 标准系列工作液配制引入的不确定度 $u_2(V)$

项目	100 μL 移液器	100 μL 移液器	200 μL 移液器	1 000 μL 移液器	1 000 μL 移液器	2 mL 吸量管	5 mL 吸量管	10 mL 容量瓶
移取体积/mL	0.02	0.1	0.2	0.5	1.0	2	5	10
相对不确定度	0.002 938	0.012 58	0.011 48	0.011 79	0.006 243	0.003 200	0.002 937	0.002 639

综上,标准系列工作液配制过程引入的不确定度为:

$$u_2(V) = \sqrt{0.002\ 938^2 \times 7 + 0.012\ 58^2 + 0.011\ 48^2 + 0.011\ 79^2 \times 2 + 0.006\ 243^2 + 0.003\ 200^2 + 0.002\ 937^2 + 0.002\ 639^2 \times 6} = 0.026\ 98$$

2.3.3 提取液定容使用计量器具引入的不确定度 $u_3(V)$

鱼肉样品经提取、净化后用1 000 μL 移液枪吸取1 mL 30%乙腈溶液(含0.1%的甲酸)复溶,根据JJG 646-2006《移液器检定规程》规定,1 000 μL 移液枪容量允许误差为1.0%,则其不确定度为: $0.01/\sqrt{3}=0.005\ 774$;测量重复性为0.5%,按照均匀分布处理,其不确定度为 $0.005/\sqrt{3}=0.002\ 887$;试验室温度变化为 $\pm 3\ ^{\circ}\text{C}$,水的体积膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$,则温度引起的不确定度为: $3\times 2.1\times$

$10^{-4}\times 1/\sqrt{3}=0.000\ 637$ 。

提取液定容体积引入的不确定度为:

$$u_3(V) = \sqrt{0.005\ 774^2 + 0.002\ 887^2 + 0.000\ 637^2} = 0.006\ 487$$

2.3.4 提取液浓缩使用计量器具引入的不确定度 $u_4(V)$

提取液浓缩过程包括提取液的加入和分取,用25 mL量筒和5 mL吸量管,不确定度计算结果见表5。

表5 提取液浓缩使用计量器具引入的不确定度

项目	25 mL量筒	5 mL吸量管
不确定度	0.156 1	0.014 68
相对标准不确定度	0.006 244	0.002 935

$$u(X) = \sqrt{u^2(m) + u^2(p) + u^2(V) + u^2(\text{curve}) + u^2(\text{Rec}) + u^2(F_1) + u^2(E)}$$

2.4 标准曲线拟合 $u(\text{curve})$

以系列混合标准工作液中各农药标准溶液的峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标,以各标准溶液浓度为横坐标,用最小二乘法进行线性拟合,得到标准曲线方程 $y=kx+b$,具体数据见表6。

表6 最小二乘拟合标准曲线数据

农药名称	浓度/ ng·mL ⁻¹	峰面积 比值	农药名称	浓度/ ng·mL ⁻¹	峰面积 比值
倍硫磷	10	21.1	敌敌畏	10	34.7
	20	37.2		20	61.6
	50	96.1		50	147.8
	100	181.2		100	239.4
	200	342.1		200	461.8
	500	872.1		500	1 101.2
马拉硫磷	20	211.2	蝇毒磷	20	131.2
	40	345.7		40	245.7
	100	856.7		100	556.7
	200	1 533.5		200	1 033.5
	400	2 998.5		400	1 898.5
	1 000	7 112.8		1 000	4 482.8

使用此标准曲线,对待测样品溶液测量3次,由回归方程计算得鱼肉样品中的倍硫磷、马拉硫

$$u_4(V) = \sqrt{0.006\ 244^2 + 0.002\ 935^2} = 0.006\ 899$$

综上,计量器具使用引入的不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(V) + u_3^2(V) + u_4^2(V)} = 0.040\ 85$$

磷、敌敌畏、蝇毒磷质量浓度分别为46.43、94.96、40.91、94.34 mg/L。

$$u(c) = \frac{S_R}{k} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{c} - \bar{c}_0)^2}{\sum_{i=1}^n (C_{0i} - \bar{c})^2}}$$

其中:k为标准曲线的斜率; S_R 为回归曲线的剩余标准差;p为样品的重复测定次数;n为回归曲线的点数; \bar{c} 为待测样品浓度的平均值; \bar{c}_0 为回归曲线各点浓度的平均值; C_{0i} 为各标准溶液的浓度值。

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_{0i} - (b + kC_{0i})]^2}{n - 2}}$$

其中: A_{0i} 为各个标准溶液的实际峰面积; $b+kC_{0i}$ 为根据回归曲线计算出来的理论值。计算得到倍硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、蝇毒磷标准曲线拟合引入的不确定度 $u(\text{curve})$ 分别为0.057 65、0.061 20、0.057 65、0.079 09。

2.5 回收率引入的不确定度 $u(\text{Rec})$

回收率的不确定度评价采用方法确认的数据,4种有机磷农药的定量限水平的加标平均回收率和结果的相对标准偏差(n=10)及计算的不确定度 $u(\text{Rec})$ 见表7。

表7 回收率引入的不确定度

农药	平均回收率/%	相对标准偏差 RSD/%	不确定度计算公式	$u(\text{Rec})$	t
倍硫磷	91.5	10.2	$RSD/\sqrt{10}$	0.035 25	2.411
马拉硫磷	91.2	9.6	$RSD/\sqrt{10}$	0.033 28	2.643
敌敌畏	90.3	13.6	$RSD/\sqrt{10}$	0.047 62	2.036
蝇毒磷	94.6	6.9	$RSD/\sqrt{10}$	0.023 06	2.341

用t检验来确定平均回收率是否与100有显著性差异,用下式计算:

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\text{Rec})}$$

计算的t值与95%置信度,n-1自由度下的双临界值 T_{crit} 比较,若t大于或等于 T_{crit} 值,则平

均回收率与100有显著性差异。查t分布表可知 $T_{crit} \approx 2.021$,由表7可知,4种有机磷农药的t值都大于2.021,因此 \overline{Rec} 应该明确地包含在结果的计算中。

2.6 精密度引入的不确定度 $u(F)$

对不同的鱼肉样品中的有机磷农药进行平行

测试,结果见表8。由标准化差值的数据(差值除以平均值),得到该方法总的精密度数值,将该标准化差值的标准偏差除以 $\sqrt{2}$,就可以把成对差

值的标准差修正为单次测定值的标准不确定度。

$$u(F)=0.059\ 82/\sqrt{2} = 0.042\ 31$$

表8 平行分析结果

农药	D1/mg·kg ⁻¹	D2/mg·kg ⁻¹	平均值/mg·kg ⁻¹	D1-D2的差值	差值/平均值
马拉硫磷	0.562	0.669	0.615 5	-0.107	-0.173 8
马拉硫磷	0.098	0.089	0.093 5	0.009	0.096 25
敌敌畏	0.521	0.545	0.533	-0.024	-0.045 02
敌敌畏	0.094	0.089	0.091 5	0.005	0.054 64
倍硫磷	0.501	0.493	0.497	0.008	0.016 09
倍硫磷	0.109	0.102	0.105 5	0.007	0.066 35
蝇毒磷	0.497	0.469	0.483	0.028	0.057 97
蝇毒磷	0.123	0.131	0.127	-0.008	-0.062 99

2.7 液相色谱串联质谱仪引入的不确定度 u(E)

参考液相色谱串联质谱仪检定证书,给出液相色谱串联质谱仪的扩展不确定度为2.8%(k=2),所以,液相色谱串联质谱仪引入的不确定度

$$u(E)=0.028/2=0.014。$$

2.8 结果表示

合成不确定度按下式计算:

$$u(X) = \sqrt{u^2(m) + u^2(p) + u^2(V) + u^2(\text{curve}) + u^2(\text{Rec}) + u^2(F_1) + u^2(E)}$$

根据RB/T 030-2020《化学分析中测量不确定度评估指南》取包含因子k=2(95%置信度)时,扩展不确定度U=u(X)×2×X,由此得到鱼肉中4种有

机磷农药的测量结果见表9,不确定度来源分布见图2。

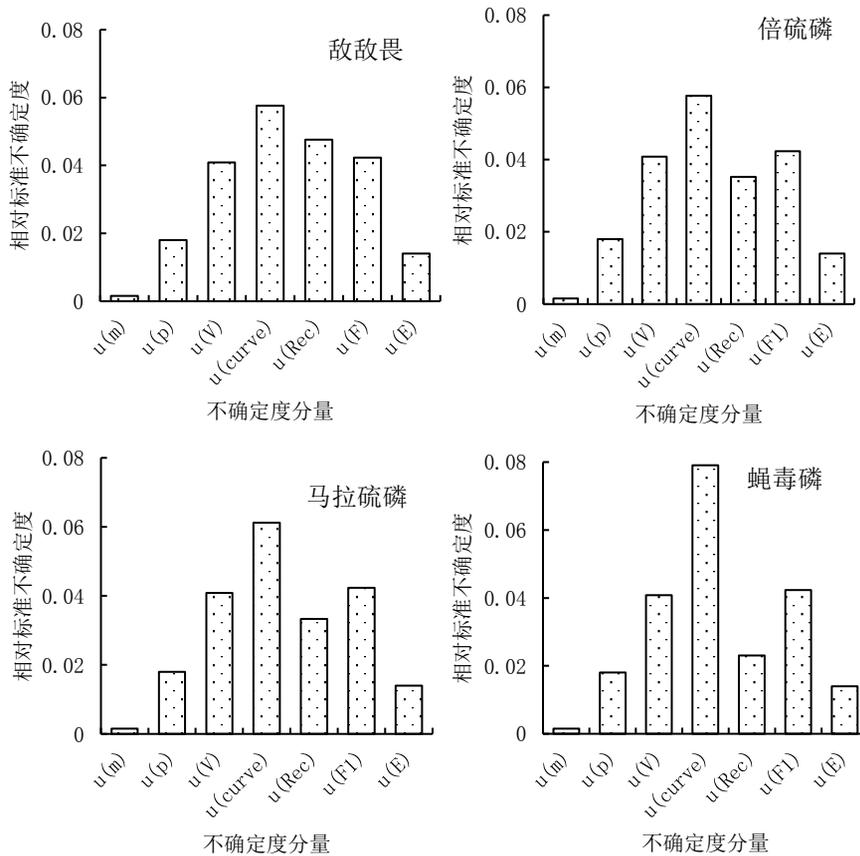


图2 鱼肉中4种有机磷农药残留量测定的不确定度分量分布图

表9 鱼肉中4种有机磷农药的测定结果

农药名称	测定结果平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	合成相对不确定度	扩展不确定度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检测结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
倍硫磷	46.43	0.096	8.90	46.43±8.90
马拉硫磷	94.96	0.097	18.49	94.96±18.49
敌敌畏	40.91	0.101	8.27	40.91±8.27
蝇毒磷	94.34	0.107	20.16	94.34±20.16

3 结 论

根据RB/T 030-202《化学分析中测量不确定度评估指南》中测量不确定度的评定方法,按照《GB 31656.8-2021 食品安全国家标准 水产品中有机磷类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》测定鱼肉中倍硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、蝇毒磷残留量的检测结果进行评价,评估了试验过程中产生的不确定度组成,发现不确定度的主要来源从大到小为标准曲线拟合、精密度、计量器具使用、回收率、标准品纯度、分析仪器、样品称量。因此,可以在试验过程中增加混合标准系列工作溶液的测定次数,选择相关系数高的标准曲线,降低标准曲线拟合引入的不确定度;增加样品平行测定次数,提升试验人员的操作规范性和稳定性,同时选用精度高的计量器具来配制标准溶液和加入、浓缩提取液,使用纯度高的标准品和内标,并定期对使用的液相色谱串联质谱仪进行维护保养和检定,以此来减小各个不确定度分量的量值,从而保证检测结果的准确性。

参考文献:

- [1] 张振都,余泽宏,张奇,等.湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中镉的不确定度评定[J].东北农业科学,2021,46(2):116-119.
- [2] 吴迪,刘笑笑,王莹,等.分光光度法测定酸菜中亚硝酸盐含量的不确定度评定[J].东北农业科学,2020,45(5):107-111.
- [3] 彭邹君,邱萍.基于乙酰胆碱酯酶抑制的有机磷农药生物传感器研究进展[J].分析测试学报,2022,41(3):426-434.
- [4] 曲林姣,王金鑫,姜磊,等.基于植物酯酶 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 杂化纳米花的酶抑制型方法检测敌敌畏残留[J].分析化学,2021,49(9):1506-1514.
- [5] 赵志高,骆骄阳,付延伟,等.免疫分析技术在农药残留分析中的研究进展及在中药中的应用展望[J].分析测试学报,2021,40(1):149-158.
- [6] 许仁杰,蔡春平,丁立平,等.气相色谱法测定水产品有机氯农药和多氯联苯[J].食品工业,2017,38(3):287-292.

- [7] 钟秋玉.气相色谱法测定水产品中敌百虫和敌敌畏残留方法研究[D].广州:华南农业大学,2019.
- [8] 李丽春,刘书贵,尹怡,等.气相色谱法检测水产品中拟除虫菊酯类农药的基质效应研究[J].现代食品科技,2018,34(4):270-280,220.
- [9] 李荣,甘金华,徐进,等.气相色谱-火焰光度法测定水产品中敌敌畏残留[J].分析科学学报,2014,30(6):923-926.
- [10] 余霞奎,王晓娟,王贤波,等.气相色谱法测定水产品中10种有机磷农药残留研究[J].安徽农业科学,2014,42(24):8165-8166.
- [11] 王莎莎,沈习习,李曼曼,等.QuEChERS-气相色谱-三重四级杆串联质谱法高通量检测生鲜肉中有机磷农药残留[J].食品与发酵工业,2022,48(5):262-271.
- [12] 叶茂盛,孙秀梅,郝青,等.水产品中有机磷农药多残留的固相萃取-气相色谱串联质谱测定[J].浙江海洋大学学报(自然科学版),2019,38(2):174-179.
- [13] 任传博,吴蒙蒙,王倩,等.水产品中辛硫磷、倍硫磷和蝇毒磷的超高效液相色谱-串联质谱法检测[J].中国渔业质量与标准,2017,7(5):39-44.
- [14] 王玉健,黄惠玲,董存柱,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中9种有机磷农药残留量[J].理化检验(化学分册),2013,49(4):398-401,404.
- [15] 赵建晖,郑香平,吴文凡,等.液相色谱串联质谱法测定水产品中的敌百虫残留量[J].光谱实验室,2012,29(2):941-946.
- [16] 张云,李耀平,李敏新,等.液相色谱-串联质谱法测定水产品中7种有机磷类农药残留物[J].分析实验室,2009,28(S1):191-194.
- [17] 刁银军,刘莉,肖珊美,等.UPLC-MS/MS法测定元胡中4种有机磷农药残留的不确定度评定[J].安徽农业科学,2018,46(6):157-161.
- [18] 李永刚,毛燕妮,陈子亮,等.凝胶渗透色谱-高效液相色谱串联质谱法测定咸鱼中7种有机磷农药[J].食品安全质量检测学报,2014,5(9):2670-2676.
- [19] 国家认证认可监督管理委员会.RB/T030-2020 化学分析中测量不确定度评估指南[S].北京:中国计量出版社,2020.
- [20] 农业农村部,国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局.GB 31656.8-2021 食品安全国家标准 水产品中有机磷类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].北京:中国农业出版社,2021.

(责任编辑:王 昱)