

# 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中植物生长调节剂残留量的不确定度评定

李 静, 张居舟\*, 余晓娟, 刘 毅  
(安徽省食品药品检验研究院, 安徽 合肥 230051)

**摘 要:** 对超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中3种植物生长调节剂残留量进行不确定度分析评定。根据JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》中有关规定, 构建不确定度评定的数学模型, 深度剖析不确定度的来源, 并对各分量加以量化和合成。评定结果表明, 标准溶液配制和标准曲线拟合所产生的不确定度分量最大; 当豆芽中多效唑含量为5.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 其扩展不确定度为0.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $k=2$ ); 吲哚乙酸含量为15.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 其扩展不确定度为2.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $k=2$ ); 吲哚丁酸含量为16.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 其扩展不确定度为2.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $k=2$ )。

**关键词:** 超高效液相色谱-串联质谱法; 多效唑; 吲哚乙酸; 吲哚丁酸; 不确定度; 豆芽

## Evaluation of Uncertainty in Determination of Plant Growth Regulator Residues in Bean Sprouts by Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

LI Jing, ZHANG Juzhou\*, YU Xiaojuan, LIU Yi  
(Anhui Provincial Institute for Food and Drug Test, Hefei 230051, China)

**Abstract:** The study was aimed at evaluation of the measurement uncertainty in the determination of three plant growth regulator residues in bean sprouts by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). According to *Evaluation and Expression of Uncertainty of Measurement* (JJF 1059.1-2012), a mathematical model of uncertainty evaluation was constructed, and the sources of uncertainty were analyzed in depth, and each component was quantified and synthesized. The results showed that the main sources of uncertainty arose from the preparation of standard solution and curve fitting. Furthermore, the expanded uncertainty was 0.6, 2.3 and 2.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for paclobutrazol, indole-3-acetic acid and 3-indolebutyric acid contents of 5.9, 15.5 and 16.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in bean sprouts ( $k=2$ ), respectively.

**Keywords:** ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; paclobutrazol; indole-3-acetic acid; 3-indolebutyric acid; uncertainty; bean sprout

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180323-304

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2019)10-0292-06

引文格式:

李静, 张居舟, 余晓娟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中植物生长调节剂残留量的不确定度评定[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 292-297. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180323-304. <http://www.spkx.net.cn>

LI Jing, ZHANG Juzhou, YU Xiaojuan, et al. Evaluation of uncertainty in determination of plant growth regulator residues in bean sprouts by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2019, 40(10): 292-297. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180323-304. <http://www.spkx.net.cn>

豆芽因其烹饪方式不拘一格、营养丰富, 且生产不受节令变化、区域限制而成为老百姓喜爱的家常菜。然而, 一些不法商贩为牟取高额利润, 在豆芽生产过程

中滥用人工合成化学植物生长调节剂, 企图缩短豆芽生长周期, 提高发芽率, 增加芽菜颜值等, 以致“毒豆芽”“问题豆芽”事件层出不穷<sup>[1-9]</sup>。添加的植物生长调

收稿日期: 2018-03-23

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2017YFC1601700); 长三角联合科技攻关项目(18395810300)

第一作者简介: 李静(1978—)(ORCID: 0000-0002-0700-8924), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为食品检测技术研究。

E-mail: 1046396214@qq.com

\*通信作者简介: 张居舟(1979—)(ORCID: 0000-0002-1271-9579), 男, 教授级高级工程师, 博士, 研究方向为食品检测技术及标准化。E-mail: juzhouzhang@163.com

节剂主要为多效唑、吲哚乙酸和吲哚丁酸等，长期食用会影响人体内分泌和代谢平衡<sup>[9-11]</sup>。为确保食用安全，我国已明令禁止赤霉素等植物生长调节剂不再作为食品加工助剂，而多效唑等植物生长调节剂则被列为农药范畴，严格控制其残留量<sup>[12-13]</sup>。由于植物生长调节剂种类繁多，化学性质和生物特性各异，残留水平较低，基质干扰较为严重，为确保检测结果的准确性，须进行测量不确定度的评定。目前仅有6-苄基腺嘌呤的非标准方法的不确定度报道<sup>[14]</sup>，而多效唑等指定方法标准的不确定度研究尚处于空白。

测量不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性，与测量结果相联系的参数，其数值的大小反映了测量结果质量的高低，并直接与检验结果的合格判定相关<sup>[15-21]</sup>。本实验参照JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[22]</sup>和JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》<sup>[23]</sup>，通过BJS 201703《豆芽中植物生长调节剂的测定》<sup>[24]</sup>评定豆芽中多效唑、吲哚乙酸和吲哚丁酸3种植物生长调节剂残留量检测的不确定度，以期为实验室质量控制提供科学、准确、可信的依据，同时为测量其他植物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、试剂与仪器

豆芽 市购。

吲哚乙酸标准溶液（100 μg/mL）、吲哚丁酸标准溶液（100 μg/mL）、多效唑标准溶液（100 μg/mL）上海市农药研究所。

1290-6495型超高效液相色谱-串联质谱仪 美国Agilent公司；移液器 美国Gilson公司；XS4002S型电子天平 瑞士梅特勒公司。

其余试剂、材料和设备参见BJS 201703的要求。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品前处理

按照BJS 201703的要求提取后，取上层乙腈溶液5 mL置于QuEChERS离心管（含300 mg无水硫酸镁和100 mg C<sub>18</sub>）中，涡旋2 min，以14 000 r/min离心5 min，精密移取4 mL上清液于离心管中，于45 °C水浴中氮吹至近干，用甲醇定容至1 mL，涡旋混匀，离心5 min，0.22 μm有机相滤膜过滤后，供UPLC-MS/MS测定。

#### 1.2.2 超高效液相色谱条件

色谱柱：Agilent Eclipse Plus C<sub>18</sub> RRHD（2.1 mm×50 mm，1.8 μm）；进样量：5 μL；流速：0.3 mL/min；柱温：40 °C；流动相：A为0.1%甲酸溶液，B为乙腈；梯度洗脱程序：0~1 min，维持10% B；1~3 min，10% B线性变至60% B；3~5 min，60% B线性变至90% B；5~7 min，维持90% B；7~7.1 min，线性变至10% B。

#### 1.2.3 质谱条件

离子源：电喷雾离子源，正离子模式扫描；多反应监测；毛细管电压3 000 V；干燥气温度230 °C；干燥气流速18 L/min；鞘气温度320 °C；鞘气流速12 L/min；喷嘴电压500 V；雾化气压力30 psi。主要质谱参数见表1。

表 1 3种植物生长调节剂的主要质谱参数  
Table 1 Main mass spectrometric parameters for three plant growth regulators

化合物	保留时间/min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/ms	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
吲哚乙酸	2.863	176.1	130.0* 103.1	45	380	15 35
吲哚丁酸	3.815	204.1	186.0* 130.0 144.0	45	380	15 20 35
多效唑	5.001	294.2	70.1* 125.0	45	380	20 35

注：\*，定量离子。

#### 1.2.4 数学模型的建立

按照BJS 201703的测定方法及结果计算，待测物的含量按（1）式计算：

$$X = \frac{C \times V \times f}{m} \quad (1)$$

式中：X为试样中待测组分的含量/（μg/kg）；C为从标准工作曲线中读出的试样溶液中待测组分的质量浓度/（μg/L）；V为试样溶液最终定容体积/mL；f为试样制备过程中的稀释倍数，本方法中为5；m为称样量/g。

标准工作曲线由最小二乘法进行线性拟合而成，外标法定量，并根据标准工作曲线以峰面积计算得到待测组分的质量浓度。标准溶液配制、体积量取等影响不确定度的相关因素之间采取多元回归分析，确定多个变量的因果关系，建立预测的数学模型。

## 2 结果与分析

### 2.1 不确定度的来源分析

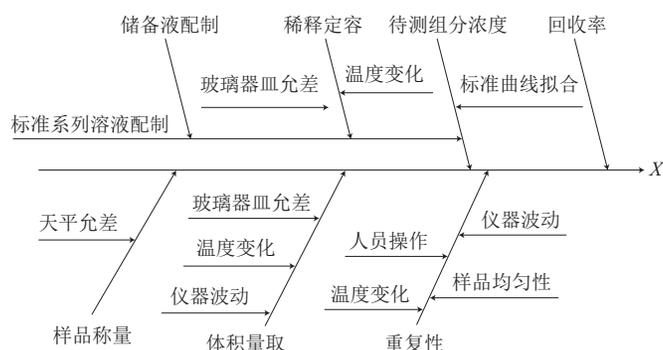


图 1 3种植物生长调节剂的不确定度来源  
Fig. 1 Uncertainty sources for determination of three plant growth regulators

根据本实验的测定过程,对豆芽中植物生长调节剂残留量的测定结果有影响的各种不确定度的分量进行分析,具体引入的不确定度来源如图1所示。

## 2.2 不确定度的评定

### 2.2.1 试样称量产生的不确定度 $u(m)$

使用去皮称量,称取10.00 g豆芽样品,天平校准证书说明最大允许误差为 $\pm 0.01$  g,假设按矩形分布<sup>[15]</sup>,其不确定度 $u(m) = 0.01/\sqrt{3} = 0.0058$  g;  $u_{rel}(m) = u(m)/m = 0.00058$ 。

### 2.2.2 体积量取产生的不确定度 $u(V)$

#### 2.2.2.1 提取液总体积引入的不确定度 $u(V_1)$

用20 mL单标吸量管移取 $V_1$ 为20 mL 1%甲酸的乙腈提取液,按A类评定,其体积允差为 $\pm 0.03$  mL,假设按矩形分布,其不确定度 $u(V_{1-1}) = 0.03/\sqrt{3} = 0.01732$  mL;若温度允差为 $\pm 5$  °C,则温度变化引起的不确定度 $u(V_{1-2}) = 20 \times 5 \times \beta_{乙腈}/\sqrt{3} = 20 \times 5 \times 1.37 \times 10^{-3}/\sqrt{3} = 0.07909$  mL。

故 $u(V_1) = \sqrt{u(V_{1-1})^2 + (V_{1-2})^2} = 0.0809$  mL,  $u_{rel}(V_1) = u(V_1)/V_1 = 0.0040$ 。

#### 2.2.2.2 浓缩体积引入的不确定度 $u(V_2)$

用5 mL分度吸量管移取 $V_2$ 为4 mL 1%甲酸的乙腈净化液进行浓缩,按A类评定,其体积允差为 $\pm 0.025$  mL,假设按矩形分布,其不确定度 $u(V_{2-1}) = 0.025/\sqrt{3} = 0.01443$  mL;若温度允差为 $\pm 5$  °C,则温度变化引起的不确定度 $u(V_{2-2}) = 4 \times 5 \times \beta_{乙腈}/\sqrt{3} = 4 \times 5 \times 1.37 \times 10^{-3}/\sqrt{3} = 0.01582$  mL。故 $u(V_2) = \sqrt{u(V_{2-1})^2 + (V_{2-2})^2} = 0.0158$  mL,  $u_{rel}(V_2) = u(V_2)/V_2 = 0.0040$ 。

#### 2.2.2.3 最终定容体积引入的不确定度 $u(V_3)$

试样净化液经氨吹浓缩后,用1 mL单刻度吸量管移取 $V_3$ 为1 mL甲醇溶解残渣,按A类评定,其体积允差为 $\pm 0.007$  mL,假设按矩形分布,其不确定度 $u(V_{3-1}) = 0.007/\sqrt{3} = 0.00404$  mL;若温度允差为 $\pm 5$  °C,则温度变化引起的不确定度 $u(V_{3-2}) = 1 \times 5 \times \beta_{甲醇}/\sqrt{3} = 1 \times 5 \times 1.1 \times 10^{-3}/\sqrt{3} = 0.00318$  mL;故 $u(V_3) = \sqrt{u(V_{3-1})^2 + (V_{3-2})^2} = 0.0051$  mL,  $u_{rel}(V_3) = u(V_3)/V_3 = 0.0051$ 。

## 2.2.3 待测物引入的不确定度

待测物(C)的不确定度来源由两个因素组成,即标准系列溶液配制和由标准曲线拟合时所产生的不确定度。其中标准系列溶液配制包括储备液配制、稀释及标准曲线溶液配制3个部分<sup>[25-28]</sup>。

### 2.2.3.1 储备液配制过程引入的不确定度 $u(C_1)$

由标准证书可知,吡啶乙酸、吡啶丁酸及多效唑标准溶液相对不确定度均为 $u_{rel}(C_1) = 0.0400$ 。

### 2.2.3.2 储备液稀释过程引入的不确定度 $u(C_2)$

分别用1 mL单标线吸量管移取1 mL吡啶乙酸和吡啶丁酸储备液、用0.2 mL分度吸量管移取0.2 mL多效唑储备液于100 mL容量瓶中,甲醇定容至刻度,摇匀,得到吡啶乙酸和吡啶丁酸为1  $\mu$ g/mL、多效唑为0.2  $\mu$ g/mL质量浓度的混合标准溶液。按照矩形分布处理,参考GB/T 12806—2011《实验室玻璃仪器 单标线容量瓶》<sup>[29]</sup>和JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》的要求<sup>[30]</sup>,按A类评定,玻璃器皿及温度波动引入的不确定度见表2;则储备液稀释过程引入的相对标准不确定度吡啶乙酸和

吡啶丁酸按 $u_{rel}(C_2) = \sqrt{u_{rel}(V_1)^2 + u(V_{100})^2}$ 计算,多效唑按 $u_{rel}(C_2) = \sqrt{u_{rel}(V_{0.2})^2 + u(V_{100})^2}$ 。

表2 储备液稀释过程中引入的不确定度  
Table 2 Uncertainty resulting from dilution of stock solution

项目	吡啶乙酸、吡啶丁酸		多效唑		
	1 mL单标线吸量管	100 mL容量瓶	0.2 mL分度吸量管	100 mL容量瓶	
刻度误差	容量允差/mL	$\pm 0.07$	$\pm 0.100$	$\pm 0.003$	$\pm 0.100$
	计算公式	$0.07/\sqrt{3}$	$0.100/\sqrt{3}$	$0.003/\sqrt{3}$	$0.100/\sqrt{3}$
	不确定度 $u(V_p)$ /mL	0.0404	0.0577	0.0017	0.0577
温度波动	温度允差/°C	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$
	甲醇体积膨胀系数 $\beta_{甲醇}/^\circ\text{C}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$
	计算公式	$\beta_{甲醇} \times 5 \times 1/\sqrt{3}$	$\beta_{甲醇} \times 5 \times 100/\sqrt{3}$	$\beta_{甲醇} \times 5 \times 0.2/\sqrt{3}$	$\beta_{甲醇} \times 5 \times 100/\sqrt{3}$
	不确定度 $u(V_T)$ /°C	0.00318	0.31754	0.00064	0.31754
合成不确定度 $u(V)$	0.0405	0.3227	0.0018	0.3227	
相对合成不确定度 $u_{rel}(V)$	0.0405	0.0032	0.0090	0.0032	
相对标准不确定度 $u_{rel}(C_2)$	0.0406		0.0096		

### 2.2.3.3 标准系列溶液配制过程产生的不确定度 $u(C_3)$

表3 标准系列溶液配制过程引入的不确定度  
Table 3 Uncertainty resulting from preparation of standard solution

项目	20 $\mu$ L	20 $\mu$ L	100 $\mu$ L	100 $\mu$ L	200 $\mu$ L	1 mL	
	移液器	移液器	移液器	移液器	移液器	容量瓶	
刻度误差	移取体积/ $\mu$ L	10	20	50	100	200	
	容量允差	$\pm 8.0\%$	$\pm 4.0\%$	$\pm 3.0\%$	$\pm 2.0\%$	$\pm 1.5\%$	$\pm 0.01$ mL
	计算公式	$0.08/\sqrt{3}$	$0.04/\sqrt{3}$	$0.03/\sqrt{3}$	$0.02/\sqrt{3}$	$0.015/\sqrt{3}$	$0.010/\sqrt{3}$
重复性	不确定度 $u(V_p)$ / $\mu$ L	0.04619	0.02309	0.01732	0.01155	0.00866	0.00577
	测量重复性/%	4.0	2.0	1.5	1.0	1.0	
	计算公式	$0.04/\sqrt{3}$	$0.02/\sqrt{3}$	$0.015/\sqrt{3}$	$0.01/\sqrt{3}$	$0.01/\sqrt{3}$	
温度误差	不确定度 $u(V_T)$ /°C	0.02309	0.01155	0.00866	0.00577	0.00577	
	温度误差/°C	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$	
	甲醇体积膨胀系数 $\beta_{甲醇}/^\circ\text{C}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$
	计算公式	$10 \times 5 \beta_{甲醇}/\sqrt{3}$	$20 \times 5 \beta_{甲醇}/\sqrt{3}$	$50 \times 5 \beta_{甲醇}/\sqrt{3}$	$100 \times 5 \beta_{甲醇}/\sqrt{3}$	$200 \times 5 \beta_{甲醇}/\sqrt{3}$	$1 \times 5 \beta_{甲醇}/\sqrt{3}$
合成不确定度 $u(V)$	0.03176	0.06352	0.158775	0.31755	0.63510	0.00318	
相对合成不确定度 $u_{rel}(V)$	0.06062	0.06856	0.15994	0.33795	0.63518	0.0066	
相对标准不确定度 $u_{rel}(C_3)$	0.0061	0.0034	0.0032	0.0033	0.0032	0.0066	

使用20、100、200  $\mu$ L移液器分别移取10、20、50、100、200  $\mu$ L混合标准溶液于1 mL容量瓶中,用空白豆芽基质溶液定容至刻度,得到质量浓度分别为

10、20、50、100、200 μg/L的标准系列工作溶液，其中多效唑的质量浓度为2、4、10、20、40 μg/L。移液器的刻度误差参考JJG 646—2006《移液器检定规程》的要求<sup>[31]</sup>，按A类评定，如表3所示。则标准系列溶液配制过程引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(C_3) = \sqrt{u_{rel}(V_{0.01})^2 + u_{rel}(V_{0.02})^2 + u_{rel}(V_{0.05})^2 + u_{rel}(V_{0.1})^2 + u_{rel}(V_{0.2})^2 + u_{rel}(V_1)^2} \times 5 = 0.0173。$$

2.2.3.4 标准曲线拟合产生的不确定度  $u(C_4)$

将空白豆芽基质溶液配制的5种不同质量浓度的标准系列溶液，各取5 μL分别重复进样3次，以峰面积 ( $A_i$ ) 为纵坐标，标准溶液浓度 ( $C_i$ ) 为横坐标，采用最小二乘法拟合而成的线性回归方程为  $A_i = aC_i + b$ ，测定数据及计算结果如表4。取一阳性样品，对各待测化合物浓度  $C_0$  进行3次重复测定，其结果见表5，则由标准曲线拟合产生的不确定度按 (2) 式计算：

$$u(C_4) = \frac{S_R}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad (2)$$

$$其中, S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (aC_i + b)]^2}{n-2}}$$

式中： $S_R$  为标准溶液待测物峰面积残差的标准差； $a$  为斜率； $b$  为截距； $p$  为对样品溶液  $C_0$  的测定次数， $p=3$ ； $n$  为标准溶液测试次数，本实验中5个质量浓度重复测定3次， $n=5 \times 3=15$ ； $A_i$  为标准溶液各点的待测物的峰面积； $C_i$  为标准溶液各点的待测物的质量浓度； $C_0$  为校准方程求得的阳性样品溶液中待测物的质量浓度； $\bar{C}$  为标准溶液的平均质量浓度， $\bar{C} = \sum_{i=1}^{15} C_i / 15$ ；则相对标准不确定度  $u_{rel}(C_4) = u(C_4) / C_0$ ，结果见表6。

表4 标准曲线数据

待测化合物	标准溶液质量浓度 $C_i$ (μg/L)	峰面积 $A_1$	峰面积 $A_2$	峰面积 $A_3$	回归方程	相关系数 $R$
吲哚乙酸	10	18 279	17 249	19 386	$A=1.021.9C+7.818.1$	0.999 2
	20	26 816	24 623	27 156		
	50	56 606	59 892	59 479		
	100	107 492	108 594	110 092		
	200	210 682	215 565	212 882		
吲哚丁酸	10	20 414	20 461	20 552	$A=2.167.9C-47.7$	0.999 1
	20	41 525	40 960	40 373		
	50	102 837	105 604	109 112		
	100	208 805	217 762	215 145		
	200	429 212	434 587	443 477		
多效唑	2	82 012	86 061	81 890	$A=46.007.6C-10.327.8$	0.999 1
	4	165 963	177 543	178 070		
	10	456 614	455 153	453 192		
	20	883 971	885 072	926 699		
	40	1 786 948	1 864 432	1 851 197		

表5 阳性样品测定结果

待测化合物	峰面积	质量浓度 / (μg/L)	平均质量浓度 $C_p$ / (μg/L)
吲哚乙酸	37 986	30.3	30.9
	38 508	30.8	
	39 448	31.7	
吲哚丁酸	66 992	31.9	32.0
	67 884	32.3	
	66 769	31.8	
多效唑	280 158	12.1	11.7
	273 047	11.4	
	275 118	11.6	

表6 曲线拟合引入的不确定度相关量

待测化合物	吲哚乙酸	吲哚丁酸	多效唑
$S_R$	1 970	4 342	20 093
$\bar{C}$ (μg/L)	76	76	15.4
$(C_0 - \bar{C})^2$ / (μg/L) <sup>2</sup>	2 034.01	1 936.00	13.69
$\sum_{i=1}^{15} (C_0 - \bar{C})^2$ / (μg/L) <sup>2</sup>	72 360	72 360	2 894
$u(C_4)$ / (μg/L)	1.261 7	1.308 5	0.277 8
$u_{rel}(C_4)$	0.040 8	0.040 9	0.023 8

2.2.4 重复性产生的不确定度  $u(\bar{X})$

在空白豆芽试样中添加水平为7.5 μg/kg多效唑和25 μg/kg吲哚乙酸及吲哚丁酸的标准溶液，平行测定10次。将重复测定的含量平均值  $\bar{X}$ 、标准偏差  $S(\bar{X})$  结果分别代入公式  $u(\bar{X}) = S(\bar{X}) / \sqrt{10}$  和  $u_{rel}(\bar{X}) = u(\bar{X}) / \bar{X}$ ，由重复性引入的不确定度和相对不确定度结果如表7所示。

表7 豆芽中吲哚乙酸、吲哚丁酸和多效唑的测定结果

Table 7 Results of determination of indole-3-acetic acid, 3-indolebutyric acid and hydrochloride in bean sprouts

序号	吲哚乙酸			吲哚丁酸			多效唑		
	质量浓度 / (μg/L)	含量 / (μg/kg)	回收率 / %	质量浓度 / (μg/L)	含量 / (μg/kg)	回收率 / %	质量浓度 / (μg/L)	含量 / (μg/kg)	回收率 / %
1	42.30	21.15	84.6	43.37	21.68	86.7	11.88	5.94	79.2
2	41.67	20.83	83.3	44.27	22.13	88.5	11.82	5.91	78.8
3	41.89	20.94	83.7	45.31	22.65	90.6	12.16	6.08	81.1
4	43.41	21.70	86.8	44.43	22.21	88.8	11.77	5.88	78.4
5	43.56	21.78	87.1	45.29	22.64	90.5	11.91	5.95	79.4
6	42.27	21.13	84.5	44.13	22.06	88.2	11.92	5.95	79.4
7	40.97	20.48	81.9	45.02	22.51	90.0	11.97	5.98	79.8
8	41.69	20.84	83.4	44.19	22.09	88.3	12.23	6.11	81.4
9	42.08	21.04	84.1	44.61	22.30	89.2	12.21	6.10	81.4
10	42.73	21.36	85.4	44.02	22.01	88.0	11.88	5.94	79.2
平均值	42.21	21.10	84.4	44.54	22.26	89.0	12.02	5.98	79.8
标准偏差	0.798 7	0.400 2	1.601 2	0.609 9	0.305 1	1.220 9	0.165 3	0.082 4	1.095 9
不确定度	0.252 6	0.126 5	0.506 4	0.192 9	0.096 5	0.386 1	0.052 3	0.026 1	0.346 6
相对不确定度	0.006 0	0.006 0	0.006 0	0.004 3	0.004 3	0.004 3	0.004 3	0.004 4	0.004 3

注：相对不确定度无单位。

2.2.5 回收率产生的不确定度  $u(R)$

测量回收率结果列于表7，按A类评定，将平均回收率  $\bar{R}$ 、标准偏差  $S(R)$  的结果分别代入公式  $u(R) =$

$S(R)/\sqrt{10}$ 和 $u_{rel}(R) = u(R)/\bar{R}$ , 则得到回收率引入的不确定度和相对不确定度。

### 2.3 合成不确定度

3种植物生长调节剂的相对不确定度分量见表8, 若不考虑各不确定度的相关性, 则其合成不确定度按公式

$$u_{rel}(X) = \sqrt{u_{rel}(C)^2 + u_{rel}(\bar{X})^2 + u_{rel}(R)^2 + u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(V)^2}$$

计算。

**表8 3种植物生长调节剂相对不确定度分量**  
**Table 8 List of relative uncertainty components for three plant growth regulators**

不确定度分量	不确定度来源	吲哚乙酸	吲哚丁酸	多效唑
$u_{rel}(m)$	样品称量	0.000 58	0.000 58	0.000 58
$u_{rel}(V)$	$u_{rel}(V_1)$ 提取液总体积	0.004 0	0.004 0	0.004 0
	$u_{rel}(V_2)$ 浓缩体积	0.004 0	0.004 0	0.004 0
	$u_{rel}(V_3)$ 定容体积	0.005 1	0.005 1	0.005 1
$u_{rel}(C)$	$u_{rel}(C_1)$ 储备液配制	0.040 0	0.040 0	0.040 0
	$u_{rel}(C_2)$ 储备液稀释	0.040 6	0.040 6	0.009 6
	$u_{rel}(C_3)$ 标准系列溶液配制	0.017 3	0.017 3	0.017 3
	$u_{rel}(C_4)$ 标准曲线拟合	0.040 8	0.040 9	0.023 8
$u_{rel}(\bar{X})$	重复性	0.006 0	0.004 3	0.004 4
$u_{rel}(R)$	回收率	0.006 0	0.004 3	0.004 3

### 2.4 扩展不确定度及结果表示

依据CNAS-GL006:2018《化学分析中不确定度的评估指南》<sup>[15]</sup>, 在95%置信区间, 对于大多数测量选择包含因子 $k=2$ , 则扩展不确定度 $U = u_{rel}(X) \times 2 \times \bar{X}$ , 由此得到豆芽中3种植物生长调节剂含量的结果, 详见表9。

**表9 3种植物生长调节剂不确定度评定结果**  
**Table 9 Uncertainty evaluation for the determination of three plant growth regulators**

项目	吲哚乙酸	吲哚丁酸	多效唑
实测值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	15.5	16.0	5.9
合成相对不确定度	0.073 1	0.072 9	0.051 5
扩展不确定度 $U$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	2.3	2.3	0.6
检测结果 $U$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	15.5 $\pm$ 2.3	16.0 $\pm$ 2.3	5.9 $\pm$ 0.6

## 3 结论

从豆芽中3种植物生长调节剂的测量不确定度评定过程可知, 实验的前处理、质谱测定、数据处理等过程均会引入不确定度。本研究系统深入地对比标准溶液配制、标准溶液稀释、实验环境温度、玻璃器皿、重复性、回收率、样品称量、体积量取等因素进行综合考量, 结果表明, 标准溶液配制和标准曲线拟合过程引入的不确定度最大, 其次是重复性、回收率和体积量取, 而样品称量引入的不确定度可忽略不计。因此, 在实验操作过程中, 可采取增加标准曲线溶液和平行样品的测定次数, 保持超高效液相色谱-质谱联用仪良好的稳定性和较高的灵敏度, 对标准溶液定期开展期间核查, 对仪

器进行校准或检定, 提升实验员的操作水准等途径, 以减小测量的不确定度, 从而确保检测结果的准确性和可信度。

### 参考文献:

- [1] KIM K G, PARK D W, KANG G R, et al. Simultaneous determination of plant growth regulator and pesticides in bean sprouts by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2016, 208: 239-244. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.04.002.
- [2] JI S L, QI L, LI N, et al. Preparation of amino acid-based polymer functionalized magnetic nanoparticles as adsorbents for analysis of plant growth regulators in bean sprouts[J]. Talanta, 2016, 158: 229-234. DOI:10.1016/j.talanta.2016.05.056.
- [3] CHO S-K, EI-ATY A M A, PARK K H, et al. Simple multiresidue extraction method for the determination of fungicides and plant growth regulator in bean sprouts using low temperature partitioning and tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2013, 136: 1414-1420. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.09.068.
- [4] 张文华, 谢文, 侯建波, 等. 气相色谱-串联质谱法测定豆芽与番茄中6种植物生长调节剂[J]. 分析测试学报, 2016, 35(10): 1241-1247. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2016.10.004.
- [5] 袁文新, 刘平, 赵榕, 等. 混合固相萃取-HPLC测定豆芽中5种植物生长调节剂[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(10): 1381-1388.
- [6] ZHANG W, HE L S, ZHANG R, et al. Development of a monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay for the analysis of 6-benzylaminopurine and its ribose adduct in bean sprouts[J]. Food Chemistry, 2016, 207: 233-238. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.03.103.
- [7] 胡祥娜, 顾亚萍, 林慧纯, 等. 高效液相色谱串联四极杆质谱法同时测定豆芽中7种药物残留[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 253-257. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201420050.
- [8] 谢寒冰, 周明莹, 赵海峰, 等. 高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法同时检测豆芽中的3种外源植物激素残留[J]. 色谱, 2014, 32(5): 493-498. DOI:10.3724/SP.J.1123.2013.12029.
- [9] 宋利军, 付倩, 刘瑞弘, 等. QuEChERS提取-气相色谱-质谱法测定豆芽中的7种植物生长调节剂残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(13): 1855-1857.
- [10] 刘春生, 罗海英, 洗燕萍, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中7种药物残留[J]. 质谱学报, 2014, 35(4): 302-310. DOI:10.7538/zpxb.youxian.2014.0023.
- [11] 刘运明, 刘华良, 吉文亮, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定豆芽中7种植物生长调节剂的残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(12): 1880-1883.
- [12] 国家卫生和计划生育委员会, 农业部, 国家食品药品监督管理总局. 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S]. 北京: 中国计量出版社, 2016.
- [13] 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. 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.sda.gov.cn/WS01/CL0050/118260.html>.
- [14] 曾志杰, 刘红, 李传勇. 豆芽中6-苄基腺嘌呤残留量的不确定度评定[J]. 福建分析测试, 2016, 25(3): 19-23. DOI:10.3969/j.issn.1009-8143.2016.03.04.
- [15] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL006:2018[S]. 北京: 中国计量出版社, 2018.
- [16] 赖添财, 蔡恩兴. GC-MS内标法测定苹果中哒螨灵残留量不确定度的评定[J]. 山西农业科学, 2013, 41(9): 959-962. DOI:10.3969/j.issn.1002-2481.2013.09.18.

- [17] 欧舒颖, 蔡恩兴, 林旭梅, 等. 气质联用测定甘蓝中氟虫腈残留的不确定度评定[J]. 福建农业科技, 2014(6): 1-4. DOI:10.13651/j.cnki.fjnykj.2014.06.004.
- [18] 胡礼渊, 孙高英, 廖和菁. 液相色谱测定水产品中组胺含量不确定度评估[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(1): 106-109. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2015.01.028.
- [19] 张立东, 刘同英, 钱家亮. 气相色谱-质谱仪测定蔬菜中敌敌畏残留量的不确定度评定[J]. 江苏农业科学, 2010(6): 490-492. DOI:10.15889/j.issn.1002-1302.2010.06.068.
- [20] 周瑞芳. 气相色谱测定蔬菜中甲基对硫磷的不确定度评定[J]. 实用医技杂志, 2012, 19(5): 508-510.
- [21] 官咏仪, 邱志超, 宋阳, 等. 高效液相色谱法测定葡萄酒中山梨酸含量的不确定度评定[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 231-235. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201516044.
- [22] 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S]. 北京: 中国计量出版社, 2012.
- [23] 国家质量监督检验检疫总局. 化学分析测量不确定度评定: JJF 1135—2005[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.
- [24] 国家食品药品监督管理总局. BJS 201703豆芽中植物生长调节剂的测定: 2017年第24号公告[EB/OL]. [2017-09-20]. <http://www.sda.gov.cn/WS01/CL1993/177669.html>.
- [25] 宁霄, 金绍明, 梁瑞强, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 $\beta$ -受体激动剂残留量的不确定度分析[J]. 食品科学, 2017, 38(6): 315-320. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201706049.
- [26] 李菊颖, 何健, 孔德洋, 等. 液相色谱串联质谱法测定大米中多菌灵残留量的不确定度分析[J]. 食品科学, 2015, 36(22): 169-172. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201522032.
- [27] 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): 235-239. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201724038.
- [28] 图雅, 张海燕, 董长征. 液质联用法测定水产品中氯霉素残留量的不确定度评定[J]. 职业与健康, 2017, 33(6): 753-755. DOI:10.13329/j.cnki.zyyjk.2017.0231.
- [29] 国家质量监督检验检疫总局. 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶: GB/T 12806—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [30] 国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器检定规程: JJG 196—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [31] 国家质量监督检验检疫总局. 移液器检定规程: JJG 646—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.