

高效液相色谱法测定动物性食品中环丙氨嗪残留量的 不确定度评定

王浩鑫^{1,2}, 王凤香^{1,2}, 张萌^{1,2}, 王瑞冬^{1,2}, 东诗迪^{1,2}, 刘佳^{1,2}, 陈修红^{1,2*}

(1. 国家副食品质量检验检测中心, 国贸食品科学研究院有限公司, 北京 102209;
2. 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 中粮营养健康研究院有限公司, 北京 102209)

摘要: 目的 评定高效液相色谱法测定动物性食品中环丙氨嗪残留量的不确定度。**方法** 样品经三氯乙酸和乙腈混合液多次均质提取, 取上清液用正己烷除脂, 再用水浴旋转蒸发浓缩, 三氯乙酸和乙腈混合液复溶, 再用混合阳离子交换固相萃取柱净化, 经氨基色谱柱分离, 以乙腈水作为流动相进行等度洗脱, 二极管阵列检测器, 外标法定量测定动物性食品中环丙氨嗪残留量。依据 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》, 评估整个检测过程中所产生的不确定度包含称量、标物、标准工作曲线配制、标准曲线拟合、样品测量重复性、仪器和加标回收率, 并对各个因素引入的不确定度进行计算, 最后得到扩展不确定度。

结果 当鸡肉中环丙氨嗪检测结果 19.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 扩展不确定度为 3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。**结论** 影响不确定度的主要因素是标准物质、样品的测量、标准曲线的配制和标准曲线的拟合。

关键词: 动物性食品; 环丙氨嗪; 高效液相色谱法; 不确定度

Uncertainty evaluation for determination of cyromazine in animal foods by high-performance liquid chromatography

WANG Jie-Xin^{1,2}, WANG Feng-Xiang^{1,2}, ZHANG Meng^{1,2}, WANG Rui-Dong^{1,2}, DONG Shi-Di^{1,2},
LIU Jia^{1,2}, CHEN Xiu-Hong^{1,2*}

(1. National Non-Staple Food Quality Inspection and Testing Center, International Trade Food Science Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China; 2. Beijing Key Laboratory of Nutrition Health and Food Safety, Nutrition & Health Research Institute, COFCO Corporation, Beijing 102209, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate of uncertainty in the determination of residual cyclopropamide in animal food by high-performance liquid chromatography. **Methods** The sample was repeatedly extracted by the mixture of Trichloroacetic acid and acetonitrile. The supernatant was degreased with n-hexane, and then concentrated by rotating evaporation in a water bath. The mixture of trichloroacetic acid and acetonitrile was redissolved, and then purified by a mixed cation exchange solid phase extraction column. After separation by an amino chromatographic column, acetonitrile water was used as the mobile phase for isocratic elution. The residue of cyclopropazine in animal food was quantitatively determined by diode array detector and external standard method. According to the JJF 1135-2005 *Chemical Analysis Measurement Uncertainty Assessment* and JJF 1059.1-2012 *Measurement Uncertainty Assessment and Representation*, the uncertainty generated during the entire testing process includes weighing, standard, standard working curve formulation, standard curve fitting, sample measurement repeatability, instrument and standard recovery rate, and the uncertainty introduced by each factor is calculated, and finally the expansion uncertainty is obtained. **Results** When the detection result of cyromazine in chicken was 19.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with an expanded uncertainty of 3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** The main factors affecting uncertainty are the determination of standard, samples, the preparation of standard curves and the fitting of standard curves.

KEY WORDS: animal foods; cyromazine; highperformance liquid chromatography; uncertainty

* 通信作者: 陈修红, 高级工程师, 主要研究方向: 食品质量与安全检测。E-mail: xiuhong2006@163.com

*Corresponding author: CHEN Xiu-Hong, Senior Engineer, National Non-Staple Food Quality Inspection and Testing Center, International Trade Food Science Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China. E-mail: xiuhong2006@163.com

0 引言

环丙氨嗪, 又名灭蝇胺, 属于昆虫生长调节剂类, 其特有的内息传导作用使双翅目昆虫的幼虫和蛹在形态上发生畸形变化^[1-2], 造成成虫的羽化不完全或被抑制, 从而达到杀虫目的。早期的急性毒理实验表明环丙氨嗪对哺乳动物和鸟类无害, 对土壤微生物也没有明显的毒害。然而, 随着研究的深入, 有证据表明环丙氨嗪具有一定的致癌性^[3]。此外, 环丙氨嗪在动物体内代谢为三聚氰胺, 代谢产物很少且会被排出体外。然而, 由于三聚氰胺对人和动物有害, 控制使用剂量和频率是避免药物残留的关键。为了确保动物性食品中残留的环丙氨嗪不会对人体产生危害^[4-6], 我国对环丙氨嗪在动物性食品中残留量有严格的限量要求, GB 31650—2019《动物性食品中兽药残留限量》里规定羊的肌肉、脂肪、肝、肾中环丙氨嗪的残留限量为 0.3 mg/kg, 家禽的肌肉、脂肪、副产品中环丙氨嗪的残留限量为 0.05 mg/kg。

目前针对动物性食品中环丙氨嗪残留量的检测方法主要是液相色谱法^[7-9], 但是关于动物性食品中环丙氨嗪残留量检测的不确定度评定研究却很少。不确定度是指由于存在测量误差, 对被测量值不能肯定的程度, 也表明该结果的可信赖程度。它是测量结果的质量指标。不确定度越小, 代表检测数据质量及其使用价值越高^[7-8, 10]。测量不确定度是评价测量方法合理性、科学性的有效手段之一, 可使检测结果更具有可信性和可比性。当测量结果和限量值接近时, 应进行不确定度的评估, 确保检测结果的准确性和可靠性。不确定度测定报告可作为药物残留量是否超过限量标准的重要判断依据之一, 对于食品安全检测的质量保证有重要意义^[11-13]。

本研究采用 GB 31658.12—2021《食品安全国家标准动物性食品中环丙氨嗪残留量的测定高效液相色谱法》中的高效液相色谱法对动物性食品中的环丙氨嗪残留量进行测定。根据 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》, 对整个实验过程中产生的各种不确定因素进行分析、计算, 确定对结果的影响程度, 为优化和判断结果的准确性提供了有效的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

环丙氨嗪 (纯度 99.90%, 北京振翔科技有限公司); 甲醇、乙腈、正己烷、盐酸、乙酸铵、乙酸、氨水、三氯乙酸 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 0.45 μm PTFE 滤膜 (天津津腾科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

混合阳离子交换固相萃取柱 (60 mg/3 mL, 北京振翔科技有限公司); LC-20AD 液相色谱仪 (带二极管阵列和荧光检测器, 日本岛津公司); P8-10PH 计、BSA822 电子天平 (感量 0.01 g) (北京赛多利斯科学仪器有限公司); XSR205DU 电子天平 (感量 0.01 mg, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司); EFAA-DC24-RT 氮吹仪 (上海安谱实验科技股份有限公司); Milli-Q IQ 7000 超纯水仪 (上海默克化工技术有限公司); T25 探头旋刀式均质器 (艾卡仪器设备有限公司); VORTEX-5 涡旋混合器 (海门市其林贝尔仪器制造有限公司); Sorvall ST16R 离心机 (美国赛默飞世尔科技公司); R-215 旋转蒸发仪 (瑞士步琦有限公司); Agilent 氨基柱 (250 mm×4.6 mm, 4.5 μm, 美国 Agilent 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

准确称取 10.01 mg 环丙氨嗪标准品, 置于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释溶解并定容, 得到质量浓度为 100 mg/L 的环丙氨嗪标准储备液。

1.3.2 标准工作液

用 1000 μL 的移液器移取 900 μL 乙腈, 再用 100 μL 移液器移取 100 μL 100 mg/L 的标准储备液, 涡旋混匀, 得到 10 mg/L 的中间液, 分别用 200 μL 的移液器移取 20、50、100、200 μL 的 10 mg/L 的中间液, 20、50、100 μL 的 1 mg/L 的中间液, 再加入分别用 1000 μL 的移液器移取 980、950、900、800、980、950、900 μL 的乙腈, 涡旋混匀, 得到 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/L 的环丙氨嗪标准系列溶液。

1.3.3 样品提取

称取鸡肉试样 5 g (精确至 ±0.02 g), 置于 50 mL 离心管中, 加三氯乙酸-乙腈提取液 15 mL, 高速均质使均匀分散, 以 5000 r/min 离心 5 min, 取上清液于 100 mL 分液漏斗中, 残渣加三氯乙酸-乙腈提取液 10 mL, 重复提取 1 次, 合并上清液, 加正己烷 30 mL, 振摇 2 min, 静置分层。收集下层液于 100 mL 鸡心瓶中, 50°C 水浴旋转蒸发至 1 mL (需控制真空度防止爆沸), 转至 10 mL 刻度离心管中, 用提取液淋洗鸡心瓶 2 次, 每次 2 mL, 合并提取液, 以 10000 r/min 离心 5 min, 取上清液, 备用。

1.3.4 样品净化

固相萃取柱依次用甲醇 3 mL 和水 3 mL 活化, 取备用液过柱, 控制流速 1 mL/min。依次用甲醇 3 mL、0.1 mol/L 盐酸溶液 3 mL、水 3 mL 和甲醇 3 mL 淋洗、抽干, 用氨水甲醇溶液 5 mL 洗脱。收集洗脱液, 于 50°C 氮气吹干, 用流动相 1.0 mL 溶解残余物, 涡旋 30 s, 滤膜过滤, 供高效液相色谱仪测定^[14-15]。

1.3.5 色谱条件

色谱柱: Agilent 氨基柱 (250 mm×4.6 mm, 4.5 μm); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 35°C; 进样量: 10 μL; 流动相: 乙腈: 水 (98:2, V:V); 检测波长: 214 nm。

1.4 不确定度评定数学模型

不确定度计算如公式 (1)

$$X = \frac{C_s \times V_1 \times V_3 \times 1000}{V_2 \times m \times 1000} \quad (1)$$

式中: X ——试样中环丙氨嗪的含量, μg/kg; C_s ——标准溶液中环丙氨嗪浓度的数值, μg/L; V_1 ——提取液体积的数值, mL; V_3 ——定容体积的数值, mL; V_2 ——用于净化的提取液体积的数值, mL; m ——试样质量, g。

2 结果与分析

2.1 不确定度的来源

不确定测量过程中的随机效应及系统效应均会导致测量不确定度, 依据数学模型和实验过程环丙氨嗪检测结果不确定度的来源主要有: (1) 称量因素引入的不确定度 $u(m)$; (2) 待测试样中环丙氨嗪浓度因素引入的不确定度 u_c , 包含标准物质本身的不确定度 $u(C_1)$ 、标准工作曲线配制引入的不确定度 $u(C_2)$ 、采用最小二乘法拟合标准工作曲线^[16]求得试样浓度过程引入的不确定度 $u(C_3)$ 、样品测量重复性引入的不确定度 $u(X)$ 、高效液相色谱仪引入的不确定度 $u(LC)$; (3) 加标回收率引入的不确定

度 $u(R)$ [7,10,17-18]。

2.2 不确定度的评定

2.2.1 称量因素引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(m)$

称量引入的不确定度主要来源于天平的称量偏载、天平最大允差和浮力影响。在正常状态下称量，可以忽略浮力产生的影响。由电子天平证书可得，称量的偏载为 ± 0.015 mg，最大允差为 ± 0.05 mg，最终称量数据需要进行 2 次称量测定操作，其中一次去皮，第二次为样品质量，按照均匀分布，计算称量因素引入的不确定度如公式 (2)。

$$u(m) = \frac{\sqrt{2 \times (0.05^2 + 0.015^2)}}{\sqrt{3}} = 0.043 \text{ mg} \quad (2)$$

其中标准品称样量为 10.01 mg 和样品称量为 5 g 的相对不确定度计算分别如公式 (3)、(4)。

$$u_{rel}(m_1) = \frac{u(m_1)}{m_1} = \frac{0.043 \text{ mg}}{10.01 \text{ mg}} = 0.004296 \quad (3)$$

$$u_{rel}(m_2) = \frac{u(m_2)}{m_2} = \frac{0.043 \text{ mg}}{5000 \text{ mg}} = 0.0000086 \quad (4)$$

因此称量引起的相对不确定度如公式 (5)。

$$u_{rel}(m) = \frac{u(m)}{m} = \sqrt{0.004296^2 + 0.0000086^2} = 0.004296 \quad (5)$$

2.2.2 待测试样中环丙氨嗪浓度因素引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(C)$

(1) 标准物质本身的不确定度 $u(C_1)$

由标物证书可得，标准品纯度为 99.90%，按照均匀分布，

扩展不确定度为 $\pm 1.0\%$ ，扩展因子 $k = \sqrt{3}$ ，则标准物质不确定度计算如公式 (6)。

$$u(C_1) = \frac{1.0\%}{\sqrt{3}} = 0.58\% \quad (6)$$

则标准物质相对不确定度如公式 (7)。

$$u_{rel}(C_1) = \frac{u(C_1)}{P} = \frac{0.58\%}{99.90\%} = 0.0058 \quad (7)$$

(2) 标准工作曲线配制引入的不确定度 $u(C_2)$

由标准溶液配制过程可得，该过程中引入的不确定度主要有称重、定容、玻璃器皿的校准和环境温度变化 [19-20]。称重在 2.1 已经计算，不再计算。依据玻璃器皿的检定证书获得最大允差，按均匀分布 $k = \sqrt{3}$ 。标准储备液及标准曲线的配制均由乙腈稀释，实验室的温度一般在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，在 20°C 下乙腈的体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$ ，远大于硼硅玻璃的体积膨胀系数 $1.0 \times 10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$ ，因此环境温度的变化引起的体积变化主要是溶剂体积变化，按均匀分布 $k = \sqrt{3}$ ；定容产生的不确定度通过容量瓶重复性及移液器不确定度来分析 [3,13]，结果见表 1 和表 2。

100 mL 容量瓶定容体积的相对合成不确定度如公式 (8)。

$$u_{rel}(\text{容}) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = \sqrt{0.000577^2 + 0.000200^2 + 0.00791^2} = 0.0079 \quad (8)$$

表 1 标准溶液配制过程中容量瓶的不确定度分析

Table 1 Uncertainty analysis of volumetric bottle during the preparation of standard solution

器皿规格	类型	最大允差	包含因子	标准不确定度(mL)	相对不确定度
100 mL	计量器皿校准	± 0.1 mL	$\sqrt{3}$	0.058	$u_1=0.000577$
	重复性	—	—	0.020	$u_2=0.000200$
	温度差异	$\pm 5^\circ\text{C}$	$\sqrt{3}$	0.791	$u_3=0.00791$

表 2 标准溶液配制过程中移液器的不确定度分析

Table 2 Uncertainty analysis of pipette during the preparation of standard solution

移液器	使用次数	移取体积(μL)	最大允差	包含因子	标准不确定度(mL)	相对标准不确定度
1000 μL 移液器	2	980	$\pm 1.0\%$	$\sqrt{3}$	0.577	$u_4=0.000589$
1000 μL 移液器	2	950	$\pm 1.0\%$	$\sqrt{3}$	0.577	$u_5=0.000607$
1000 μL 移液器	3	900	$\pm 1.0\%$	$\sqrt{3}$	0.577	$u_6=0.000641$
1000 μL 移液器	1	800	$\pm 1.0\%$	$\sqrt{3}$	0.577	$u_7=0.000721$
200 μL 移液器	1	200	$\pm 1.5\%$	$\sqrt{3}$	0.866	$u_8=0.00433$
200 μL 移液器	3	100	$\pm 1.5\%$	$\sqrt{3}$	0.866	$u_9=0.00866$
200 μL 移液器	2	50	$\pm 1.5\%$	$\sqrt{3}$	0.866	$u_{10}=0.01732$
200 μL 移液器	2	20	$\pm 1.5\%$	$\sqrt{3}$	0.866	$u_{11}=0.0433$

移液器引入的相对合成不确定度如公式 (9)。

$$u_{rel}(\text{移}) = \left(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2 + u_7^2 + u_8^2 + u_9^2 + u_{10}^2 + u_{11}^2 \right)^{\frac{1}{2}} = \left(0.000589^2 + 0.000607^2 + 0.000641^2 + 0.000721^2 + 0.00433^2 + 0.00866^2 + 0.01732^2 + 0.0433^2 \right)^{\frac{1}{2}} = 0.048 \quad (9)$$

最终得到标准曲线配制过程中引入的相对不确定度如公式 (10)。

$$u_{rel}(C_2) = \sqrt{[u_{rel}(\text{容})]^2 + [u_{rel}(\text{移})]^2} = \sqrt{0.0079^2 + 0.048^2} = 0.049 \quad (10)$$

(3) 采用最小二乘法拟合标准工作曲线求得试样浓度过程引入的不确定度 $u(C_3)$

对配制的 7 个水平的标准系列工作液 [21]，重复测定两次，测得环丙氨嗪的峰面积如表 3 所示，以标液质量浓度 (ng/mL) 为横坐标，峰面积为纵坐标得到环丙氨嗪回归方程、截距和线性相关系数 (r^2) 结果如表 3 所示。

环丙氨嗪标曲拟合而成的线性回归方程为 $Y=aX+b$ (b 为截距， a 为斜率) 对阳性样品进行 7 次重复性测定，其结果见表 4。标准曲线的拟合标准偏差计算公式如 (11)。

$$S(A) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A - (aC + b)]^2}{n - 2}} \quad (11)$$

式中: A 为两次测定峰面积的平均值; C 为标准系列溶液的浓度, ng/mL; n 为标准溶液测定的总次数 (不包含 0 点); a 为标准曲线的斜率; b 为标准曲线的截距。将表 2 和表 3 中的数据代入 (11) 计算公式, 得出环丙氨嗪的 $S(A) = 1374$ 。

表 3 标准曲线数据及处理

Table 3 Standard curve data and processing

待测化合物	标准溶液质量浓度 (ng/mL)	外标峰面积 A_1	外标峰面积 A_2
环丙氨嗪	20	2175	2589
	50	5023	5532
	100	10724	11104
	200	22214	22538
	500	51659	53832
	1000	110224	111328
	2000	227543	227890

表 4 标准曲线数据和阳性样品测量数据

Table 4 Standard curve data and positive sample measurement data

待测化合物	回归方程	相关系数 (r^2)	样品峰面积	质量浓度 (ng/mL)	平均质量浓度 (ng/mL)
环丙氨嗪	$Y=112.57X$	0.9994	11286	100.26	100.25
			11243	99.87	
			11286	100.26	
			11370	101.01	
			11181	99.33	
			11118	98.76	
			11514	102.28	

最小二乘法拟合标准工作曲线引入的不确定度如公式 (12)。

$$u(C_3) = \frac{S(A)}{a} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C - \bar{C}_s)^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_s)^2}} \quad (12)$$

式中: $S(A)$ 为标准曲线的拟合标准偏差; a 为斜率; P 为对阳性样品溶液 C 的测定次数, $P=7$; n 为标准溶液测试次数, 本研究中 7 个质量浓度的标准溶液重复测定 2 次, $n=7 \times 2=14$; C 为阳性样品测定平均值; \bar{C}_s 为系列标准溶液的平均浓度, $\bar{C}_s = \frac{\sum_{i=1}^n C_{Si}}{n}$ 。

将相应数据代入 (12) 公式进行计算, 得出环丙氨嗪的 $u(C_3) = 8.3581$; 因此最小二乘法拟合标准工作曲线引入的环丙氨嗪的相对不确定度如公式 (13)。

$$u_{rel}(C_3) = \frac{u(C_3)}{C} = 0.064 \quad (13)$$

(4) 样品测量引入的不确定度 $u(C_4)$

① 样品测量重复性引入的不确定度 $u(X)$

测试过程中, 由随机效应引入的不确定度, 来源于样品处理过程、重复进样、样品均匀性和代表性等因素影响^[22], 归类于 A 类不确定度评估。阳性样品中环丙氨嗪 7 次重复测定的计算该阳性样品中环丙氨嗪的含量见表 5。

由表 5 可以得到阳性样品中 7 次样品重复测定的平均含量 \bar{X} 、标准偏差 $S(X)$, 将结果分别代入公式 (14) 和 (15)。

计算样品测量重复性引入的不确定度如公式 (14)。

$$u(X) = \frac{S(X)}{\sqrt{7}} \quad (14)$$

计算样品测量重复性引入的相对不确定度如公式 (15)。

$$u_{rel}(X) = \frac{u(C_4)}{\bar{X}} = 0.0048 \quad (15)$$

② 高效液相色谱仪引入的不确定度 $u(LC)$

本研究使用的仪器为岛津的高效液相色谱仪, 由仪器证书可得最大允差 1%, 按照均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 则高效液相色谱仪引入的不确定度计算如公式 (16)。

$$u(LC) = \frac{1\%}{\sqrt{3}} = 0.00577 \quad (16)$$

高效液相色谱仪引入的相对不确定度如公式 (17)。

$$u_{rel}(LC) = \frac{u(C_5)}{19.84} = 0.00029 \quad (17)$$

综上所述, 由样品测量引入的相对不确定度如公式 (18)。

$$u_{rel}(C_4) = \sqrt{[u_{rel}(X)]^2 + [u_{rel}(LC)]^2} = \sqrt{0.0048^2 + 0.00029^2} = 0.0048 \quad (18)$$

最终得到待测试样中环丙氨嗪浓度因素引入的相对不确定度如公式 (19)。

$$u_{rel}(C) = \sqrt{0.0058^2 + 0.049^2 + 0.064^2 + 0.0048^2} = 0.081 \quad (19)$$

2.2.3 加标回收率引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$

实验过程中, 通过加标回收来评估试样前处理过程实验人为操作引入的不确定度。在鸡肉中添加 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 环丙氨嗪标准品, 7 个水平测试得到回收率结果如下表 6, 则计算回收率标准偏差如公式 (20)。

$$S(R) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 1.2 \quad (20)$$

计算回收率不确定度如公式 (21)。

$$u_R = \frac{S(R)}{\sqrt{7}} = 0.45 \quad (21)$$

计算回收率相对不确定度如公式 (22)。

$$u_{rel}(R) = \frac{u(R)}{R} = \frac{0.45}{93.2} = 0.0048 \quad (22)$$

表 6 加标回收率结果

Table 6 Results of recovery rate added standard

测量次数	含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	不确定度 (%)	相对不确定度
1	19.72	90.5	1.2	0.45	0.0048
2	19.75	92.2			
3	19.93	90.4			
4	20.11	92.6			
5	19.86	93.1			
6	19.37	93.6			

2.3 最终合成标准不确定度

最终合成相对不确定度如公式 (23)。

$$u_{rel} = \sqrt{[u_{rel}(m)]^2 + [u_{rel}(C)]^2 + [u_{rel}(R)]^2} = \sqrt{(0.004296)^2 + (0.081)^2 + (0.0048)^2} = 0.081 \quad (23)$$

取包含因子 $k=2$ (置信区间为 95%), 则测量结果的扩展不确定度如公式 (24)。

$$U = X \times u_{rel} \times k = 19.8 \times 0.081 \times 2 \approx 3.2 \mu\text{g}/\text{kg} \quad (24)$$

因此样品中环丙氨嗪的含量为 $(19.8 \pm 3.2) \mu\text{g}/\text{kg}$, ($k=2$)。

表5 重复测定检测结果
Table 5 Repeated test results

待测化合物	序号	质量浓度 (ng/mL)	含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
环丙氨嗪	1	100.26	19.72	19.84	0.25395
	2	99.87	19.75		
	3	100.26	19.93		
	4	101.01	20.11		
	5	99.33	19.86		
	6	98.76	19.37		
	7	102.28	20.09		

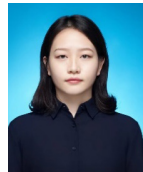
3 结论

本研究采用高效液相色谱法对鸡肉中的环丙氨嗪不确定度进行了分析,得到扩展不确定度为 $3.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ($k=2$)。不确定占比结果显示,标准物质占比 7.1%、标准曲线配制占比 60.3%、标准曲线拟合占比 78.7% 和样品测量占比 5.9%,由此得出,标准物质、标准曲线配制、标准曲线拟合和样品测量对测量影响较大,需要在实验过程中重点控制以提高检测结果的准确性。

参考文献

- [1] 张艳,陈国,吴银良.固相萃取-液相色谱串联质谱法测定鸡蛋中 16 种氨基甲酸酯类杀虫剂残留量[J].食品安全质量检测学报,2020,11(06):1728-1735.
- [2] 王权帅,孙卫明.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[J].食品安全质量检测学报,2020,11(24):9214-9220.
- [3] 程刚,赵峰,廉芸芸,等.Top-down线性拟合法评定电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中砷含量的不确定度[J].食品安全质量检测学报,2020,11(06):1947-1951.
- [4] 代艳娜,刘青海,蒲继锋,等.超高效液相色谱-串联质谱法检测芹菜和土壤中灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺残留[J].食品安全质量检测学报,2020,11(15):5020-5026.
- [5] 陈静,胡雪,段国霞,等.不同非线性曲线拟合方式对乳饮料中蔗糖含量的不确定度评定[J].食品安全质量检测学报,2021,12(17):6865-6871.
- [6] 代艳娜,刘青海,蒲继锋.多菌灵和灭蝇胺在平菇及培养料中的残留及消解状态[J].食品安全质量检测学报,2017,8(12):4723-4728.
- [7] 刘红卫.食品安全检测实验室测量不确定度的评定与应用[J].现代食品,2020,(22):94-95.
- [8] 张瑞刚,杨永坛,钱承敬.高效液相色谱法测定饮料中富马酸二甲酯的不确定度评定[J].食品安全质量检测学报,2017,8(10):4044-4050.
- [9] 刘结容.高效液相色谱法测定复合维生素片中维生素D₃含量的不确定度评定[J].食品安全质量检测学报,2021,12(05):1840-1844.
- [10] 呼念念,黎焯昕,陈冬东,等.兽药残留分析质量控制基体标准物质研究进展[J].食品安全质量检测学报,2021,12(20):8242-8250.
- [11] 曹妍,龙锦林.超高效液相色谱大体积流通池荧光法检测花生油中黄曲霉毒素B₁的不确定度评定[J].食品安全质量检测学报,2021,12(20):5468-5473.
- [12] 卢慧芳,王文霞,张耀广,等.高效液相色谱法测定灭菌乳中糠氨酸的不确定度评定[J].食品安全质量检测学报,2021,12(02):569-575.
- [13] 熊慧霞,张蕤,芦燕妮,等.液相色谱质谱联用法测定牛奶中氯霉素的不确定度[J].食品安全质量检测学报,2020,11(21):7921-7926.
- [14] 刘淑华,张宜文,王冰玥.高效液相色谱法测定鸡蛋中角黄素的不确定度评定[J].食品安全质量检测学报,2021,30(11):55-57.
- [15] 冯德建,王智,尹虹又,等.国内外茶叶中农药残留限量标准比对与对我国的建议[J].食品安全质量检测学报,2023,14(24):207-219.
- [16] 杜淑霞.高效液相色谱法测定含乳饮料中安赛蜜含量的不确定度评定[J].食品研究与开发,2010,31(02):142-146.
- [17] 覃国新,何洁,王海军,等.一步式提取净化/超高效液相色谱-串联质谱法测定水生蔬菜中矮壮素和灭蝇胺[J].食品安全质量检测学报,2020,11(11):3619-3624.
- [18] 李建慧,路文静,王秀锦,等.检测实验室中标准物质的质量控制及管理[J].食品安全质量检测学报,2020,11(18):6289-6292.
- [19] 张建伟,孟蕾,吴志明,等.牛奶中兽药残留检测前处理技术研究进展[J].食品安全质量检测学报,2021,12(22):8745-8751.
- [20] 邢云端,姚静静,邢广旭.环丙氨嗪完全抗原的合成及免疫原性鉴定[J].食品安全质量检测学报,2018,(01):68-73.
- [21] 方志娟,叶湖,王伟,等.4种不同净化方法在猪肉兽药残留检测中的应用比较研究[J].食品安全质量检测学报,2021,12(19):7637-7645.
- [22] 徐大众,马高兴,马宁,等.蛹虫草免疫调节蛋白分离纯化,结构表征与免疫调节活性研究[J].食品安全质量检测学报,2023,14(12):100-108.

作者简介



王洁鑫,工程师,主要研究方向:食品质量与安全检测。



陈修红,高级工程师,主要研究方向:食品质量与安全检测。