

Uncertainty Evaluation for the Determination of B-Agonists in Chicken by QuEChERS and Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

Changli Mu, Bei Wang, Zhijuan Chi, Jiao Wang, Yizheng Zhou, Chunchun Wang

The Supervision, Inspection Testing Center of Agricultural Quality Security, Taicang Jiangsu
Email: muchangli@126.com

Received: Oct. 12th, 2018; accepted: Oct. 24th, 2018; published: Nov. 8th, 2018

Abstract

This study aimed to evaluate the uncertainty of measurement in the determination of Ofloxacin, Ciprofloxacin and Enrofloxacin in chicken by QuEChERS and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. All factors in the testing process are considered, and then it is found that when the above method is used to determine the Quinolones in chicken, as the concentration of Ofloxacin, Ciprofloxacin and Enrofloxacin in chicken was 0.999, 0.998, 0.984 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the expanded uncertainty was 0.168, 0.156, 0.170 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($k = 2$), respectively. The preparation of standard solution and curve fitting were found to be the main sources of uncertainty, and the next were measurement repeatability and recovery rate.

Keywords

Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, Chicken, Ofloxacin, Ciprofloxacin, Enrofloxacin

QuEChERS-超高效液相色谱 - 质谱/质谱法测定鸡肉中三种喹诺酮类药物的不确定度评定

母昌立, 王 蓓, 迟志娟, 王 姣, 周益政, 王淳纯

江苏省太仓市农产品质量监督检验测试中心, 江苏 太仓
Email: muchangli@126.com

收稿日期: 2018年10月12日; 录用日期: 2018年10月24日; 发布日期: 2018年11月8日

摘要

按照日本岛津公司QuEChERS方法包提供的方法,对采用高效液相色谱-质谱/质谱测定鸡肉中氧氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星残留量的不确定度进行评价。对检测过程中各因素进行考虑,发现上述方法测定鸡肉中的3种喹诺酮类药物时,当氧氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星浓度分别为0.999、0.998、0.984 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,扩展不确定度分别为0.168、0.156、0.170 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($k = 2$)。评定结果表明,影响检测结果的主要因素为标准溶液配制和标准曲线拟合过程,其次为测量重复性和回收率。

关键词

液相色谱-质谱/质谱法, 鸡肉, 氧氟沙星, 环丙沙星, 恩诺沙星

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

2003年, Anastassiades 等[1]开发了一种快速(quick)、简单(easy)、便宜(cheap)、高效(effective)、耐用(rugged)和安全(safe)的农产品中农药多残留样品前处理方法,并用首字母缩写将此种方法命名为QuEChERS。自其发布以来,因其简化了以前繁杂的萃取步骤并扩大了所萃取农药残留的范围,因此,在农药残留领域得到了大量的应用。

喹诺酮类(Quinolones),又称吡酮酸类或吡啶酮酸类,具有广谱抗菌、价格低廉的特点[2],因此该类药物广泛应用于畜禽养殖环节,然而其使用也引发出一系列的问题。目前,喹诺酮类药物残留检测方法的不确定度评价主要为高效液相色谱法[3]、高效液相色谱串联质谱法等[4][5]。

测量不确定度是测量结果可信程度的定量表达[6],其数值反映了测量结果质量,并直接关系到检验结果的合格与否。本实验参照JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》[6]和JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》[7],通过QuEChERS方法包提供的使用说明书,评定鸡肉中环丙沙星、恩诺沙星和氧氟沙星3种喹诺酮类药物残留检测的不确定度[8][9][10],了解整个检测过程中不确定度的主要来源,以便实验操作者对其加以重视,从而确保检测结果的可靠性,为实验室的质量控制提供重要依据。

2. 材料与方

2.1. 材料与试剂

鸡肉(市售); 盐酸环丙沙星(94%)、恩诺沙星(98.5%)、氧氟沙星(99%),德国DR.E公司; 恩诺沙星D5盐酸盐(99%)、环丙沙星D8盐酸盐(99.8%)、氧氟沙星D3盐酸盐(99.4%),德国Witega公司; 乙腈(色谱纯),美国fisher公司; 甲酸(色谱纯),上海麦克林生化科技有限公司; QuEChERS方法包,日本岛津公司; GHP微孔过滤器(0.22 μm),美国waters公司。

2.2. 仪器设备

5500型高效液相色谱-串联质谱仪(配ESI;离子源):美国AB公司;XS205电子天平:瑞士METTLER

TOLEDO 公司; 3-18 K 高速离心机: 德国 Sigma 公司; 涡旋振荡器: 德国 IKA 公司。

2.3. 方法

2.3.1. 样品前处理方法

按照日本岛津公司提供的方法, 准确称取 5.00 g 待测试样品, 加入 0.1 mg/L 的同位素内标 50 μ L, 加入 5%甲酸乙腈溶液 5.0 mL, 涡旋 1 min, 加入 WondaPak 专用提取包, 涡旋 1 min, 12,000 rpm 离心 5 min, 取上清液 1 mL 于 15 mL 离心管中, 涡旋 1 min, 12,000 rpm 离心 5 min, 取上清液过 GHP 微孔滤器, 进 LC-MS/MS 分析检测。

2.3.2. LC-MS/MS 测定条件

色谱柱: C18, 50 \times 2.1 mm, 3 μ m; 流动相: A 相: 0.1%甲酸乙腈溶液; B 相: 0.1%甲酸水溶液; 梯度洗脱(见表 1); 柱温 40 $^{\circ}$ C; 进样量为 1 μ L; 离子源: 电喷雾 ESI, 正离子; 扫描方式: 多反应监测 MRM; 帘气: 35.0; 离子源温度: 550 $^{\circ}$ C; Gas 1: 55.0; Gas 2: 55.0; 监测离子对及对应质谱参数(见表 2)。

Table 1. The mobile phase gradient of liquid chromatography for the separation of Quinolones

表 1. 分离喹诺酮类药物的液相色谱流动相梯度

时间 Time (min)	流速 Flow (mL/min)	流动相 A A (%)	流动相 B B (%)
0.00	0.50	95.00	5.00
1.00	0.50	95.00	5.00
2.00	0.50	85.00	15.00
3.00	0.50	85.00	15.00
5.50	0.50	15.00	85.00
6.50	0.50	15.00	85.00
6.60	0.50	95.00	5.00
9.00	0.50	95.00	5.00

Table 2. The acquisition parameters of UPLC-MS/MS for analysis of Quinolones and their isotopic labels

表 2. 喹诺酮类药物及其同位素标记物质质谱参数

Q1	Q3	Time	ID	DP	EP	CE	CXP
Mass (Da)	Mass (Da)	(msec)		(volts)	(volts)	(volts)	(volts)
362.200	318.100	20.000	Ofloxacin 1	80.000	10.000	26.000	16.000
362.200	261.100	20.000	Ofloxacin 2	80.000	10.000	38.000	16.000
332.200	288.300	20.000	Ciprofloxacin 1	80.000	10.000	25.000	16.000
332.200	245.300	20.000	Ciprofloxacin 2	80.000	10.000	33.000	16.000
360.100	316.100	20.000	Enrofloxacin 1	80.000	10.000	26.000	16.000
360.100	245.100	20.000	Enrofloxacin 2	80.000	10.000	36.000	16.000
340.000	322.000	20.000	Ciprofloxacin-D8	120.000	10.000	29.000	16.000
365.000	245.000	20.000	Enrofloxacin-D5	100.000	10.000	37.000	16.000
365.100	261.000	20.000	Ofloxacin-D3	100.000	10.000	37.000	16.000

2.4. 数学模型的建立

目标物残留量 X 计算方法为:

$$X = CV/m$$

式中: X ——样品中目标物残留量($\mu\text{g}/\text{kg}$);

C ——样液中目标物的浓度(ng/mL);

V ——定容体积(mL);

m ——样液所代表样品的质量(g)。

3. 结果与分析

3.1. 不确定度来源分

通过对样品中喹诺酮类药物残留量检测过程进行分析,发现引入的不确定分量主要有图 1 所示的不确定度来源。

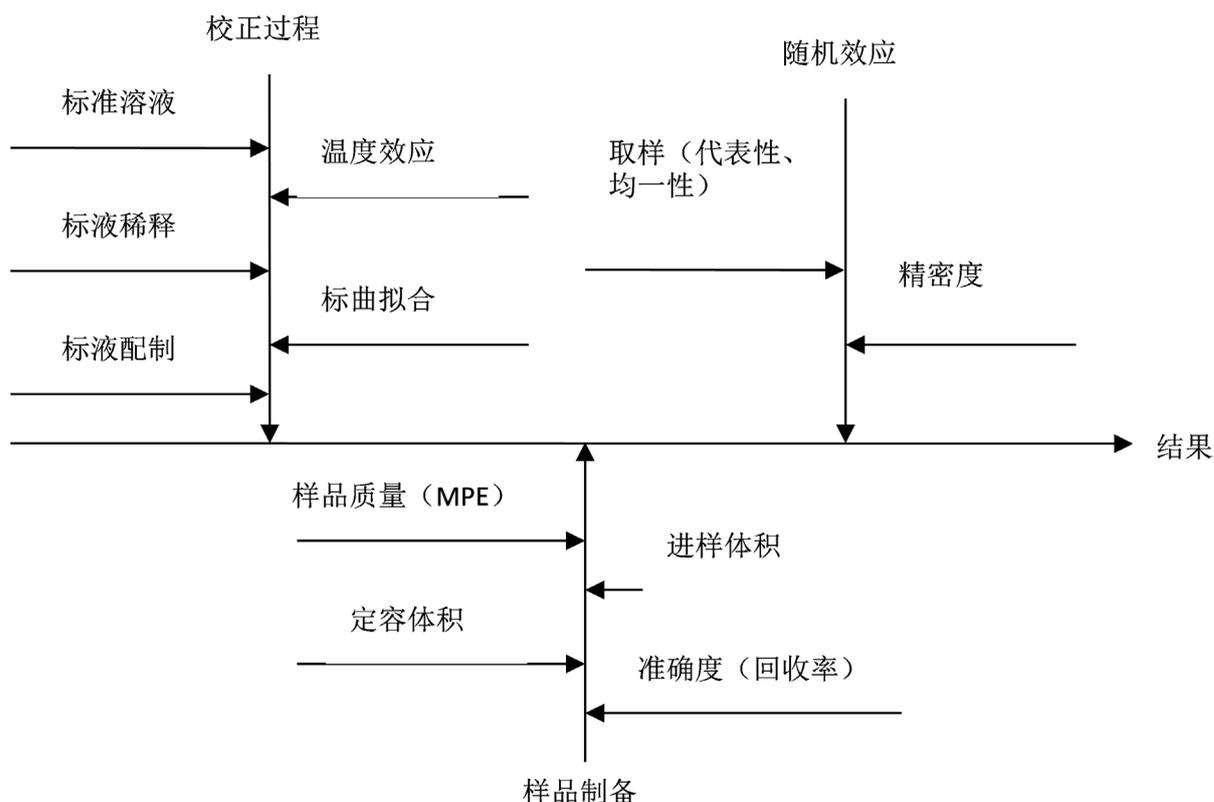


Figure 1. Uncertainty source for determination of Quinolones in commercialized samples of chicken with UPLC-MS/MS
图 1. UPLC-MS/MS 测定鸡肉中喹诺酮类药物残留量的不确定度来源

3.2. 不确定度的评定

3.2.1. 目标物浓度(C)引入的不确定度

1) 储备液配制过程产生的不确定度 $u(C_1)$

分别准确称取 11.81 mg 盐酸环丙沙星(94%)、10.15 mg 恩诺沙星(98.5%)、10.10 mg 氧氟沙星(99%), 11.26 mg 恩诺沙星 D5 盐酸盐(99%, 0.2%)、11.20 mg 环丙沙星 D8 盐酸盐(99.8%, 0.2%)、10.06 mg 氧氟沙

星 D3 盐酸盐(99.4%, 0.2%)于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容至, 得到 1000 mg/L 的各标准储备液。该过程引入的不确定度见表 3。

Table 3. Uncertainty resulting from reserve-fluid preparation
表 3. 储备液配制过程引入的不确定度

项目		环丙沙星	恩诺沙星	氧氟沙星
标准品纯度	纯度最大允差	±1.0%	±1.0%	±1.0%
	计算公式	$1.0\%/\sqrt{3}$	$1.0\%/\sqrt{3}$	$1.0\%/\sqrt{3}$
	不确定度 $u(p)$ (%)	0.577	0.577	0.577
	相对不确定度 $u_{rel}(p)$	0.00614	0.00586	0.00583
天平称量	天平误差		±0.1	
	不确定度 $u(m_1)$ (mg)		0.0577	
	相对不确定度 $u_{rel}(m_1)$	0.00489	0.00568	0.00571
定容	容量瓶允差(mL) [11]		±0.02	
	不确定度 $u(V_1)$ (mL)		0.00817	
	甲醇体积膨胀系数		$1.1 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	
	温度产生的体积不确定度		0.00317	
	定容产生的相对不确定度 $u_{rel}(V)$		0.00876	
	相对合成不确定度 $u_{rel}(C_1)$	0.00683	0.00672	0.00660

2) 储备液稀释过程产生的不确定度 $u(C_2)$

用 200 μL 移液器移取储备液 100 μL 于 10 mL 容量瓶(A 级)中, 用乙腈定容, 摇匀, 得到 10 mg/L 的混合标准溶液, 再移取 100 μL 该标准溶液于 10 mL 容量瓶(A 级)中, 用 0.1%甲酸乙腈溶液定容, 得到 0.1 mg/L 的标准工作液, 再移取 100 μL 浓度为 0.1 mg/L 的标准工作液于 10 mL 容量瓶(A 级)中, 用 0.1%甲酸乙腈溶液定容, 得到 0.01 mg/L 的标准工作液。

按照均匀分布处理, 该过程引入的不确定度见表 4。

Table 4. Uncertainty resulting from stock solution dilution
表 4. 储备液稀释过程产生的不确定度

项目	乙腈为溶剂		10 mL 容量瓶 (0.1%甲酸乙腈为溶剂)
	0.2 mL 移液器	10 mL 容量瓶	
刻度误差	容量允差/mL	±0.00012	±0.02
	不确定度 $u(V_1)$	0.0000692	0.0115
	温度误差/ $^\circ\text{C}$	±5	±5
温度波动	乙腈体积膨胀系数		$1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	不确定度 $u(V_2)$	0.000791	0.0395
	相对不确定度 $u_{rel}(V)$	0.00791	0.00411

则储备液稀释过程中引入的不确定度为: $u(C_2) = \sqrt{0.000791^2 + 0.00411^2} \times 2 = 0.00585$ 。

3) 标准系列溶液配制过程产生的不确定度 $u(C_3)$

分别移取 0.1 mg/L 的喹诺酮类药物混合标准溶液 200、100、50、20 μL ，0.01 mg/L 的喹诺酮类药物混合标准溶液 100、50、20 μL ，各加入同位素标记混合标准溶液 100 μL ，分别加入流动相 700、800、850、880、800、850、880 μL ，得到制得 20.0、10.0、5.0、2.0、1.0、0.5、0.2 ng/mL 各对照溶液，从低浓度到高浓度逐一测定，每一浓度进样 2 次，按所得目标物与其同位素标记物峰面积之比与相应的对照溶液浓度作标准曲线，并依此计算回归方程及相关系数。

移液器刻度误差参考 JIG 646-2006《移液器检定规程》[12]均匀分布处理，系列标准溶液配制过程中，由器具及温度波动带来的不确定度见表 5。

Table 5. Uncertainty resulting from standard solution preparation
表 5. 系列标准溶液配制过程产生的不确定度

项目	浓度(ng/mL)							
	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	
刻度误差	200 μL 移液器容量允差(%)	± 4.0	± 4.0	± 2.0	± 4.0	± 4.0	± 2.0	± 1.5
	移取外标不确定度 $u(V_{\text{外}})$	0.0231	0.0231	0.0115	0.0231	0.0231	0.0115	0.00866
	移取内标不确定度 $u(V_{\text{内}})$				0.0115			
	1000 μL 移液器容量允差(%)				± 1.0			
	移取流动相不确定度 $u(V_{\text{流}})$				0.00577			
	合成不确定度 $u(V_1)$	0.0265	0.0265	0.0173	0.0265	0.0265	0.0173	0.0155
重复性	200 μL 移液器测量重复性(%)	2.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0
	移取外标不确定度 $u(V_{\text{外}})$	0.0115	0.00577	0.00577	0.0115	0.00577	0.00577	0.00577
	移取内标不确定度 $u(V_{\text{内}})$				0.00577			
	1000 μL 移液器测量重复性(%)				0.5			
	移取流动相不确定度 $u(V_{\text{流}})$				0.00289			
	合成不确定度 $u(V_2)$	0.0168	0.00865	0.00865	0.0168	0.00865	0.00865	0.00865
温度波动	温度误差($^{\circ}\text{C}$)				± 5			
	乙腈体积膨胀系数				$1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$			
	移取外标不确定度 $u(V_{\text{外}})$	0.000079	0.000198	0.000395	0.000079	0.000198	0.000395	0.000791
	移取内标不确定度 $u(V_{\text{内}})$				0.000395			
	水体积膨胀系数				$2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$			
	移取流动相不确定度 $u(V_{\text{流}})$	0.000533	0.000515	0.000485	0.000533	0.000515	0.000485	0.000424
合成不确定度 $u(V_3)$	0.000663	0.000679	0.00074	0.000663	0.000679	0.00074	0.000897	
相对合成不确定度 $u(V)$	0.0314	0.0279	0.0194	0.0314	0.0279	0.0194	0.0299	

则由系列标准溶液配制过程产生的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(C_3) = \sqrt{0.0314^2 + 0.0279^2 + 0.0194^2 + 0.0314^2 + 0.0279^2 + 0.0194^2 + 0.0299^2} = 0.0719。$$

4) 标准曲线拟合产生的不确定度 $u(C_4)$

取 2.2.1.3 中配制的 7 个标准系列浓度，从低浓度到高浓度测定，每一浓度进样 2 针，按所得目标物与其同位素标记物峰面积之比与相应的对照溶液浓度作标准曲线，计算得到回归方程及相关系数，其中氧氟沙星 $Y = 0.81365X - 0.00911$, $R = 0.99563$ ；环丙沙星 $Y = 0.32927X + 0.02059$, $R = 0.99905$ ；恩诺沙星

$Y = 2.63845X + 0.01318, R = 0.99698$ 。对阳性样品中各目标化合物浓度 C_0 重复检测 3 次, 检测结果为氧氟沙星 5.011、4.983、5.007 ng/g; 环丙沙星 4.997、4.967、5.014 ng/g; 恩诺沙星 5.021、5.014、4.982 ng/g。标准曲线拟合产生的不确定度按照(1)(2)计算。

$$u_{rec}(C_4) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{(X - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^{n_2} (X_i - \bar{X})^2}} \quad (1)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=2}^{n_2} [Y - (bX_i + c)]^2}{n - 2}} \quad (2)$$

n_1 为同一溶液测量次数; n_2 为标准溶液测量次数; X_i 为标准溶液理论值; \bar{X} 为标准溶液浓度平均值; Y 为标准溶液峰面积与内标峰面积的比值; b 为标曲斜率; c 为标曲截距。

由(1)、(2)算出标准曲线拟合产生的不确定度分别为: 氧氟沙星 $u_{rel}(C_4) = 0.0356$, 环丙沙星 $u_{rel}(C_4) = 0.0148$, 恩诺沙星 $u_{rel}(C_4) = 0.0368$ 。

根据 $u_{rel}(C) = \sqrt{u_{rel}(C_1)^2 + u_{rel}(C_2)^2 + u_{rel}(C_3)^2 + u_{rel}(C_4)^2}$ 可计算出被测物质量浓度 C 引入的不确定度, 相关量值见表 6。

Table 6. Calculation of uncertainty resulting from analyte concentration
表 6. 被测物质量浓度 C 引入的不确定度

待测化合物	$u_{rel}(C_1)$	$u_{rel}(C_2)$	$u_{rel}(C_3)$	$u_{rel}(C_4)$	$u_{rel}(C)$
氧氟沙星	0.00660			0.0356	0.0807
环丙沙星	0.00683	0.00585	0.0719	0.0148	0.0739
恩诺沙星	0.00672			0.0368	0.0813

3.2.2. 样品称量引入的不确定度 $u(m)$

称取 5.00 g 鸡肉样品, 所用天平校准证书中天平的最大允许误差为 ± 0.02 g, 按照均匀分布进行计算, 引入的不确定度 $u(m) = 0.02/\sqrt{3} = 0.0155$ g, 则相对不确定度 $u_{rel}(m) = u(m)/m = 0.0155/5 = 0.0031$ 。

3.2.3. 体积量取产生的不确定度 $u(V)$

1) 定容容量产生的不确定度 $u(V_1)$

加入 5% 的甲酸乙腈溶液 5.0 mL, 移液器体积允许误差为 ± 0.0091 mL, 按均匀分布进行计算, $u(V_1) = 0.0091/\sqrt{3} = 0.00525$ mL; 由温度变化引起的乙腈容积变化为 $u(V_{1\Delta}) = 1 \times 5^\circ\text{C} \times \beta_{\text{乙腈}} = 0.00685$ mL, 同样, $u(V_{1\Delta}) = 0.00685/\sqrt{3} = 0.00395$ mL。则定容时产生的不确定度为:
 $u(V_1) = \sqrt{0.00525^2 + 0.00395^2} = 0.00656$ mL, 相对不确定度为 $u_{rel}(V_1) = u(V_1)/5 = 0.00131$ 。

2) 仪器进样体积产生的不确定度 $u(V_2)$

LC-MS/MS 进样针容积的相对标准偏差为 $\pm 1\%$, 则其相对不确定度 $u_{rel}(V_2) = 1\%/\sqrt{3} = 0.00577$ 。

由 1) 和 2) 看出, 体积量取引入的相对不确定度为: $u_{rel}(V) = 0.00591$ 。

3.2.4. 加入内标引入的不确定度 $u(V_{内})$

由于样品与对照使用同一内标溶液, 内标物的称量和稀释定容所产生的不确定度在计算过程中抵消, 则对目标物含量测定有影响的不确定因素主要是内标溶液的移取引入的[10]。

测定过程中使用 200 μL 移液器, 最大允差为 ± 0.0012 mL, 按照三角分布计算, 移液器产生的不确定

度为: $u(V_{\text{内}1}) = 0.0012/\sqrt{6} = 0.000490$ mL。试验温度与校正温度不同也会引入不确定度, 按照均匀分布, 温度差异产生的不确定度为: $u(V_{\text{内}2}) = 0.05 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1} / \sqrt{3} = 0.0000303$ mL。

则供试品中加入内标量引入的不确定度为:

$$u(V_{\text{内}}) = \sqrt{u(V_{\text{内}1})^2 + u(V_{\text{内}2})^2} = \sqrt{0.000490^2 + 0.0000303^2} = 0.000490 \text{ mL}。$$

相对不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_{\text{内}}) = u(V_{\text{内}})/0.05 = 0.000490/0.05 = 0.0098$ 。

同理, 对照品中加入内标量引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{\text{对}}) = 0.0098$ 。

3.2.5. 回收率引入的不确定度 $u(R)$

在空白鸡肉试样中添加 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的环丙沙星、氧氟沙星、恩诺沙星混合标准溶液, 平行测定 10 次。将平均回收率 \bar{R} , 标准偏差 $S(R)$ 分别代入公式 $u(R) = S(R)/\sqrt{10}$ 和 $u_{\text{rel}}(R) = u(R)/\bar{R}$, 得到由回收率带来的不确定度以及相对不确定度, 测定结果见表 7。

Table 7. Results of determination of Ofloxacin, Ciprofloxacin and Enrofloxacin in commercialized samples of chicken
表 7. 鸡肉中氧氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星测定结果

编号	氧氟沙星		环丙沙星		恩诺沙星	
	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)
1	0.966	96.6	0.951	95.1	0.943	94.3
2	0.972	97.2	0.973	97.3	0.962	96.2
3	0.981	98.1	0.970	97.0	0.955	95.5
4	1.103	110.3	0.959	95.9	0.925	92.5
5	1.012	101.2	1.108	110.8	1.085	108.5
6	0.953	95.3	1.002	100.2	1.071	107.1
7	0.995	99.5	0.951	95.1	0.948	94.8
8	1.010	101.0	1.019	101.9	0.987	98.7
9	1.017	101.7	1.007	100.7	0.992	99.2
10	0.984	98.4	0.988	98.8	0.973	97.3
平均值	0.999	99.9	0.993	99.3	0.984	98.4
$S(R)$	0.0421	4.207	0.0469	4.692	0.0535	5.349
$u(R)$	0.0133	1.330	0.0148	1.484	0.0169	1.692
$u_{\text{rel}}(R)$	0.0133	0.0133	0.0149	0.0149	0.0172	0.0172

3.2.6. 测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{X})$

按照 3.2.5 的方法, 将平均含量 \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 $u_{\text{rel}}(\bar{X}) = u(\bar{X})/\bar{X}$, 计算得到测量重复性引入的不确定度和相对不确定度, 如表 7 所示。

3.3. 合成不确定度

综上各不确定度分量, 根据公式

$u_{\text{crel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}}(C)^2 + u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(V)^2 + 2u_{\text{rel}}(V_{\text{内}})^2 + u_{\text{rel}}(R)^2 + u_{\text{rel}}(\bar{X})^2}$, 计算可得氧氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星的合成不确定度, 结果见表 8。

Table 8. Uncertainty evaluation for the determination of three Quinolones
表 8. 三种喹诺酮类药物测定不确定度评定结果

项目	氧氟沙星	环丙沙星	恩诺沙星
合成相对不确定度 u_{crel}	0.0843	0.0784	0.0863
实测值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.999	0.993	0.984
扩展不确定度 $U(\mu\text{g}/\text{kg})$	0.168	0.156	0.170
检测结果 $k=2(\mu\text{g}/\text{kg})$	0.999 ± 0.168	0.993 ± 0.156	0.984 ± 0.170

3.4. 扩展不确定度

依据 JJF 1135-2005, 对于大多数测量采用包含因子 $k=2$ 衡量, 则 3 种喹诺酮类药物含量的扩展不确定度 $U = u_{\text{crel}}(X) \times \bar{X} \times 2$, 由此得到超高效液相色谱 - 串联质谱法测定鸡肉中 3 种喹诺酮类药物含量的结果, 见表 8。

4. 结论

通过对超高效液相色谱 - 串联质谱法对鸡肉中 3 种喹诺酮类药物含量检测不确定度各分量的评定, 发现该检测方法中, 标准溶液的配制和标准曲线的拟合所产生的不确定最大, 其次为测量重复性和回收率产生的不确定度分量。因此, 在实际操作过程中, 可通过增加混合标准系列溶液的测定次数, 增加平行样品的测定次数, 并定期对实验过程所涉及的仪器进行检定校准, 提高操作人员的检测水平, 来减小测量不确定度, 从而保证检测结果的准确性。

参考文献

- [1] Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., *et al.* (2003) Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and Dispersive Solid-Phase Extraction for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*, **86**, 412-431.
- [2] 王金秋, 马建民, 夏曦, 等. 超高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定猪肌肉中 13 种喹诺酮类药物残留[J]. 质谱学报, 2014, 35(2): 85-192.
- [3] 庄春梅, 钱毅玲. 高效液相色谱法评定动物性食品中恩诺沙星的不确定度[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2011(23): 76-78.
- [4] 王嘉权. 液相色谱串联质谱法测定水产品喹诺酮类药物残留的不确定度评定[J]. 广东化工, 2018, 45(12): 227-229.
- [5] 李华, 杨娟, 陈黎. 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定猪肉中 8 种喹诺酮类药物残留的不确定度评定[J]. 食品安全监测学报, 2017, 8(8): 3237-3243.
- [6] 国家质量技术监督局. 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.
- [7] 国家质量技术监督局. 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.
- [8] 陈琨, 周劲桓, 廖艳华. 液相色谱 - 串联质谱法测定鸭肉基质中四环素类的不确定度评定[J]. 医用预防医学, 2016, 22(5): 463-466.
- [9] 王蓓, 张心明, 王姣, 等. 气相色谱法测定大米粉中氰戊菊酯残留量的不确定度评定[J]. 现代农业科技, 2010(19): 323-326.
- [10] 董玲玲, 于晓辉, 杨星, 等. 气相色谱内标法测定双甲脒溶液含量的不确定度评定[J]. 中国兽药杂志, 2017, 51(5): 33-36.
- [11] 国家质量技术监督局. 常用玻璃量器检定规程: JJF 196-2006 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [12] 国家质量技术监督局. 移液器检定规程: JJF 646-2006 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2163-1557，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aac@hanspub.org