

# 高效液相色谱-质谱/质谱法测定姜中噻虫胺的不确定度

石梁稳<sup>1</sup> 黄秋琳<sup>2</sup> 王士伟<sup>1</sup> 李义辉<sup>3</sup> 通讯作者

1. 广西壮族自治区产品质量检验研究院; 2. 广西博测检测技术服务有限公司; 3. 广电计量检测(南宁)有限公司

**摘要:** 通过对高效液相色谱-质谱/质谱法测定姜中噻虫胺的测定过程进行分析, 对其测定过程中产生的不确定度进行评定。依据JJF1135《化学分析测定不确定度的评定》的原理与方法, 建立评定姜中噻虫胺的不确定度数学模型, 分析影响测量不确定度的主要因素, 量化不确定度分量, 计算合成标准不确定度与扩展不确定度。当样品中噻虫胺的浓度为0.20mg/kg时, 扩展不确定度为0.028mg/kg ( $k=2$ )。标准系列曲线配制过程引入的不确定度为主要来源。

**关键词:** 高效液相色谱-质谱/质谱; 噻虫胺; 不确定度

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6261.2023.09.099

姜, 是集调味品、药品、食品于一身的蔬菜<sup>[1]</sup>。生姜性微温、味辛, 具有解表散寒温中止呕、化痰止咳等功效<sup>[2]</sup>。研究表明, 生姜具有抗癌、抗氧化、抗炎、抑菌、降脂、保肝等多种药理作用<sup>[3]</sup>。噻虫胺, 姜种植过程中普遍使用的农药, 具有高效、广谱及良好的根部内吸性、触杀和胃毒作用等特点<sup>[4]</sup>, 具有沸点高, 热稳定性差, 分子量大的特点, 不适合采用气相色谱仪(GC), 气相色谱串联质谱仪(GC-MS)对其残留物进行检测<sup>[5]</sup>, 高效液相色谱串联质谱仪(LC-MS/MS)结合了液相色谱的高分离能力以及质谱的分析范围广、灵敏度高的特点, 适用于噻虫胺农药残留的分析。

近年来, 我国食品安全总体趋势“稳中向好”<sup>[6]</sup>。本文采用液相色谱-质谱/质谱法测定姜中噻虫胺含量, 并根据JJF1135《化学分析测定不确定度的评定》对其不确定度评定, 为姜质量安全评价提供可靠依据。

## 一、实验部分

### (一) 主要仪器与试剂

高效液相色谱质谱仪: LCMS-8050型; 电子天平: MS204TS; 乙腈: ANPLE, 色谱纯; 乙酸: 国药集团, 优级纯; 70种农残混标溶液(含噻虫胺) 50.0  $\mu$ g/mL; 实

验用水为二级水(去离子水)。

### (二) 实验方法

#### 1. 样品待测液的制备

称取5g(精确至0.0001g)试样于50mL离心管中, 加入20mL(0.1%)乙酸-乙腈溶液提取剂, 均质0.5min, 摇匀, 在40℃以下超声提取30min, 4000r/min离心10min。取上清液1.0mL, 加适量基质分散固相萃取剂净化, 剧烈振摇1min, 4000r/min离心10min, 取上清液用0.2 $\mu$ m滤膜过滤, 用液相色谱-质谱/质谱仪测定。

#### 2. 标准曲线的绘制

在10mL容量瓶中加入适量乙腈, 用移液枪移取200  $\mu$ L 70种农残混标标准品溶液于上述容量瓶中, 用乙腈定容至刻度, 混匀得到1.0mg/L的混标中间液。

分别移取1.0mg/L的混标中间液2.00、5.0、10.0、15.0、20.0、50、100  $\mu$ L, 分别加入空白基质溶998、995、990、985、980、950、900mL, 混匀, 得到0.002、0.005、0.010、0.015、0.020、0.050、0.100mg/L标准系列工作液。

## 二、结果讨论

### (一) 数学模型

$$X=C_{(\text{噻虫胺})} \cdot V_{*}F / (m_{*}K)$$

其中：X为被测组分含量mg/kg；C（噻虫胺）：为仪器自动扣除空白后测得的噻虫胺浓度mg/L；V：为加入提取液体积mL；m：试样的质量g；K：定容分取；F：果（蔬）肉占比。

（二）不确定度来源识别和分析

测量结果的重复性产生的不确定度，包括（样品称量 $U_1$ 、定容 $U_2$ 、仪器校准 $U_3$ 、标准物质 $U_4$ 、样品测 $U_5$ 等过程。

（三）不确定度分量的量化

1. 样品称量引入的不确定度 $u_1$

称量样品用万分之一天平，计量证书给出的最大允许误差为 $\pm 0.5\text{mg}$ ，样品称量 $5\text{g}$ （精确至 $0.0001\text{g}$ ），称量2次，按均匀分布计算，称样所用天平引入标准不确定度为 $u_1(m) = 2.9 \times 10^{-4}\text{g}$ ；相对标准不确定度为 $u_{1\text{rel}}(m) = 2.7 \times 10^{-4}$ 。

2. 定容过程引入的不确定度 $u_2$

移液器规格 $5\text{--}50\text{mL}$ ，计量证书给出的扩展不确定度 $U=0.031\text{mL}$ ， $K=2$ ，加入提取剂的量为 $20\text{mL}$ ，定容所用分液器引入标准不确定度为 $u(v) = \frac{U}{K} = 0.0155$ ，相对标准不确定度为 $u_2(v) = 7.8 \times 10^{-4}$ 。

3. 液质联用仪校准引入的不确定度 $u_3$

根据仪器校准证书： $U=12\%$ ， $K=2$ ，相对标准不确定度为 $u_3=0.06$

4. 标准物质引入的不确定度 $u_4$

1) 标准物质纯度引入的不确定度 $u_{41}$

标准物质纯度给出的不确定度，属于正态分布，置信概率 $P=95\%$ ， $K=2$ ，纯度 $99.8\%$ ，扩展不确定度 $\pm 5\%$ ，标准物质引入的标准不确定度为 $u=2.5$ ，标准物质引入

的相对标准不确定度为 $u_{41}=0.0251$

2) 标准物质定容引入的不确定度 $u_{42}$

根据JJG196-2006规定， $20^\circ\text{C}$ 时 $10\text{mL}$ B级容量瓶允差为 $\pm 0.040\text{mL}$ ，按均匀分布计算，由此带来的不确定度为： $u_1(v) = 0.0231\text{mL}$ ；实验室温度条件为 $(20 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ ，乙腈体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ ，因此产生的体积变化为： $10 \times 4 \times 1.37 \times 10^{-3} = 0.0548\text{mL}$ ，按均匀分布，则 $u_2(v) = 0.0316\text{mL}$ ； $10\text{mL}$ 容量瓶定容引入的标准不确定度为： $u(v) = 0.0391\text{mL}$ ，引入的相对标准不确定度为： $u_{42}=0.0039$ 。

3) 标准曲线配制引入的不确定度 $u_{43}$

$100\text{--}1000 \mu\text{L}$ 移液枪，依据证书，其标称容量 $800\text{--}1000 \mu\text{L}$ 时实际容量的扩展不确定度 $U=3.1 \mu\text{L}$ ，

$$K=2, u(v_2) = \frac{U}{K} = 1.55 \mu\text{L}, \text{实验室温度条件为}$$

$(20 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ ，空白基质（乙腈）体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ ，因此移取 $0.998\text{mL}$ 产生的体积变化为： $0.998 \times 4 \times 1.37 \times 10^{-3} = 5.47 \times 10^{-3}\text{mL}$ ，按均匀分布，则 $u(v_1) = 3.16 \mu\text{L}$ ；则标准不确定度 $u_{998} = 3.52 \mu\text{L}$ ，相对标准不确定度为 $u_{998} = 3.53 \times 10^{-3}$ 。以此类推 $100\text{--}1000 \mu\text{L}$ 移液枪移取 $998$ 、 $995$ 、 $990$ 、 $985$ 、 $980$ 、 $950$ 、 $900\text{mL}$ 对应的相对标准不确定度分别为： $3.53 \times 10^{-3}$ 、 $3.53 \times 10^{-3}$ 、 $3.54 \times 10^{-3}$ 、 $3.53 \times 10^{-3}$ 、 $3.54 \times 10^{-3}$ 、 $3.57 \times 10^{-3}$ 、 $3.60 \times 10^{-3}$ 。

$100\text{--}1000 \mu\text{L}$ 移液枪合成不确定度 $u_{431} = 9.39 \times 10^{-3}$ 。

$20\text{--}200 \mu\text{L}$ 移液枪，依据证书，其标称容量 $20 \mu\text{L}$ 、 $50 \mu\text{L}$ 时实际容量的扩展不确定度 $U=0.4 \mu\text{L}$ ， $K=2$ ， $u$

$$(v_2) = \frac{U}{K} = 0.2 \mu\text{L}; \text{标称容量} 100 \mu\text{L} \text{时实际容量的扩}$$

展不确定度 $U=0.7\mu\text{L}$ ,  $K=2$ ,  $u(v_2)=\frac{U}{K}=0.35\mu\text{L}$ ,

按100-1000 $\mu\text{L}$ 移液枪计算类推, 20-200 $\mu\text{L}$ 移液枪移取20、50、100 $\mu\text{L}$ 对应的相对标准不确定度分别为: 0.0105、0.0051、0.0037。

20-200 $\mu\text{L}$ 移液枪合成不确定度 $u_{432}=0.0122$

2-20 $\mu\text{L}$ 移液枪, 依据证书, 其标称容量2、5、10、15 $\mu\text{L}$ 时实际容量的扩展不确定度分别为 $U=0.07$ 、0.07、0.14、0.31 $\mu\text{L}$ ,  $K=2$ , 按100-1000 $\mu\text{L}$ 移液枪计算类推, 2-20 $\mu\text{L}$ 移液枪移取2、5、10、15 $\mu\text{L}$ 对应的相对标准不确定度分别为: 0.0178, 0.0077, 0.0077, 0.0108。

2-20 $\mu\text{L}$ 移液枪合成不确定度:  $u_{433}=0.0235$

综上所述, 标准曲线配制引入的不确定度

$$u_{43}=\sqrt{(u_{431})^2+(u_{432})^2+(u_{433})^2}=0.0281,$$

标准物质引入的不确定度 $u_4=\sqrt{(u_4)^2+(u_4)^2+(u_4)^2}=0.0379$ 。

5) 样品加标引入的不确定度 $u_5$

在6个样品中分别添加40mg/kg的混合标准工作液, 其噻虫胺的回收率, 噻虫胺的回收率分别为105%、105%、105%、104%、107%、105%, 平均回收率105%, 相对标准偏差0.94%, 样品加标引入的标准不确定度 $u_5=0.3838(\%)$ , 相对标准不确定度 $u_5=0.0037$ 。

6) 待测样品分析结果

对一个作平行10次测定, 10次不同称样量5.1443、5.0549、5.0110、5.2059、5.1747、5.2617、5.0500、5.1833、5.0748、5.1016g对应的含量分别为0.197、0.198、0.198、0.200、0.196、0.199、0.198、0.191、0.196、0.194mg/kg, 平均含量为0.197mg/kg。

4. 合成不确定度

$$U_{rel}=\sqrt{u_1^2+u_2^2+u_3^2+u_4^2+u_5^2}=0.0711,$$

$$U_C=U_{rel}\times\bar{x}=0.0711\times0.197=0.014\text{mg/kg}。$$

5. 扩展不确定度

当包含因子 $k=2$ 时, 扩展不确定度

$$U=U_C\times k=0.014\times 2=0.028\text{mg/kg}。$$

6. 报告结果

当噻虫胺的浓度为0.20mg/kg时, 扩展不确定度为0.028mg/kg ( $k=2$ )。

参考文献

[1]张茜. 姜在养生学中的运用[J]. 现代养生, 2018 (1): 228-229.

[2]刘博, 高宁, 徐静. 生姜对机体损伤的保护作用研究进展[J]. 广东药科大学学报2023, 39 (1): 144-148.

[3]王欢欢, 孔巧丽, 郭琴, 等. 生姜的古代文献沿革分析及现代药理研究进展[J]. 中药新药与临床药理, 2021. 32 (10): 1582-1590.

[4]纪明山, 刘周成, 李修伟等. 防治草原蝗虫有效药剂的室内筛选[J]. 农药, 2012, 51 (02): 148-150.

[5]洪军, 杜桂林, 王广君. 我国草原蝗虫发生与防治现状分析[J]. 草地学报, 2014, 22 (05): 929-934.

[6]钱晓波. 2021年度上海市食品安全监督抽检数据统计分析[J]. 现代食品, 2022, 28 (08): 125-135.

作者简介: 石梁稳 (1987-), 男, 汉族, 大学本科, 工程师, 研究方向为食品和环境样品检测领域。

通讯作者: 李义辉 (1986-), 女, 汉族, 硕士研究生, 工程师, 研究方向为食品和环境样品的检测分析。