

3 讨论

根据文献^[3]报道,蔗糖硬脂酸酯在药品生产中常被用作增溶剂、分散剂、渗透剂和乳化剂;还可用作药片的包复剂、崩解剂、润滑光泽剂,以及内服药与外用药的助剂。蔗糖作为合成蔗糖硬脂酸酯的重要原料之一,有必要控制蔗糖硬脂酸酯中游离蔗糖的含量。药用蔗糖硬脂酸酯的现行质量标准中国药典 2010 年版,采用 TLC-UV 法,经试验以上 4 批样品的游离蔗糖均符合吸光度不得超过 0.105 的要求,但是不能精确定量游离蔗糖的含量,采用本实验方法,分离效率高,选择性

好,检测灵敏度高,可准确测定游离蔗糖的含量,结果均符合药典 5%的限量要求。

REFERENCES

- [1] JIN Y Z, PANG C X. Synthesis and application of sucrose ester of fatty acid [J]. China Beet Sugar(中国甜菜糖业), 2005, 3: 28-31.
- [2] Ch.P(2010)Vol II (中国药典 2010 年版. 二部) [S]. 2010: 1251-1252.
- [3] LI Z J, XING D A. Preparation and application of SE and advice for development [J]. Chem Technol Market(化工科技市场), 2003, 26(12): 8-11.

收稿日期: 2013-04-22

GC 测定甘草中 5 种有机氯农药残留量的不确定度评价

陈建琴(南宁食品药品检验所, 南宁 530001)

摘要: 目的 对 GC 测定甘草中 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯 5 种有机氯农药残留量进行测量不确定度评价。方法 通过统计学方法, 量化不确定度分量, 计算合成不确定度和扩展不确定度, 并对测定中的各影响因素进行考察。结果 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯的检测结果显示为(0.085 0 $\pm$ 0.008 4), (0.079 7 $\pm$ 0.008 2), (0.055 8 $\pm$ 0.005 6), (0.031 5 $\pm$ 0.006 0), (0.039 4 $\pm$ 0.005 7) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。对 α -BHC、 β -BHC 检测结果影响最大的是供试液与对照液峰面积的进样重复性, 而对 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯检测结果影响最大的是供试液峰面积的测定重复性。结论 测量不确定度评定方法的确立对于中药质量标准的研究具有重要意义。

关键词: 气相色谱法; 测量不确定度; 有机氯农药; 残留量

中图分类号: R917.101

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2014)01-0095-05

Evaluation of Measurement Uncertainty for Determination of Five Organochlorine Pesticide Residues in Glycyrrhizae Radix Et Rhizoma by GC

CHEN Jianqin(Nanning Institute for Food and Drug Control, Nanning 530001, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To evaluate the measurement uncertainty for determination of the residues of α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, and pentachloronitrobenzene in Glycyrrhizae Radix et Rhizoma. **METHODS** All the standard uncertainties were combined according to the appropriate rules to give combined standard uncertainty and an expanded standard uncertainty, and the factors influenced upon the measurement were analyzed. **RESULTS** The result of content determination was (0.085 0 $\pm$ 0.008 4), (0.079 7 $\pm$ 0.008 2), (0.055 8 $\pm$ 0.005 6), (0.031 5 $\pm$ 0.006 0), (0.039 4 $\pm$ 0.005 7) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The repeatability of area in standard and sample was the primary factor for determination of α -BHC and β -BHC; and the repeatability of area in sample was the primary factor for determination of γ -BHC, δ -BHC and pentachloronitrobenzene. **CONCLUSION** The establishment of the methodology for the evaluation of measurement uncertainty is important for the studies of Chinese materia medica standards.

KEY WORDS: GC; measurement uncertainty; organochlorine pesticide; residues

测量不确定度是测量结果正确性的可疑程度^[1], 为测量结果质量的定量表征, 测量结果的有用性很大程度上取决于其不确定度的大小, 因此, 测

量结果必须附有不确定度说明才是完整并有意义的。正确表达和评定测量方法的测量不确定度将逐步成为国际通行的要求^[2-3]。本实验室通过对气

相色谱法测定甘草^[3]中 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯 5 种有机氯农药残留量进行测量不确定度评价,通过参考有关资料^[4-5]建立了有机氯农药残留量的数学模型,对 5 种成分的测定过程进行测量不确定度的分析与评价,以此来探讨各不确定度分量对测定结果的影响。

1 仪器与试剂

GC2010 型气相色谱仪(日本岛津公司);METTLER AJ150 电子天平(瑞士梅特勒)。甘草(市售); α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯标准物质(农业部环境保护科研监测所,标准值 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,编号分别为:GSB05-2276-2008;GSB05-2277-2008;GSB05-2278-2008;GSB05-2279-2008;GSB05-1845-2008);玻璃量器:经检定均为 A 级;丙酮、二氯甲烷和正己烷均为农残级;硫酸为优级纯;氯化钠和无水硫酸钠为分析纯。

2 方法及结果

2.1 标准物质溶液的制备

2.1.1 标准物质储备液的制备 取 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯 5 种有机氯标准物质各 1 支,分别转移至 20 mL 量瓶中,用正己烷稀释至刻度,即得浓度为 $5\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准物质储备液。

2.1.2 混合标准物质储备液的制备 精密量取 5 种有机氯标准物质储备液各 1.0 mL,置 25 mL 量瓶中,加正己烷稀释至刻度,即得 $200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准物质储备液。

2.1.3 混合标准物质溶液 精密量取上述混合标准物质储备液 4.0 mL,置 20 mL 量瓶中,加正己烷至刻度,摇匀,即得 $40\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,精密量取 5.0 mL 置 10 mL 量瓶中,加正己烷至刻度,摇匀,即得 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,精密量取适量用正己烷稀释分别制得 10, 2, $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。

2.2 供试品溶液的制备^[3]

取供试品约 20 g 于 $60\ ^\circ\text{C}$ 干燥 4 h,粉碎成细粉,取约 2 g,精密称定,置 100 mL 具塞锥形瓶中,加水 20 mL 浸泡过夜,精密加丙酮 40 mL (20 mL 2 次),称定重量,超声处理 30 min,放冷,再称定重量,用丙酮补足减失的重量,再加氯化钠约 6 g,精密加二氯甲烷 30 mL (15 mL 2 次),称定重量,超声处理 15 min,再称定重量,用二氯甲烷补足减失的重量,静置(使分层),将有机相迅

速移入装有适量无水硫酸钠的 100 mL 具塞锥形瓶中,放置 4 h。精密量取 35 mL (20, 15 mL),于 $40\ ^\circ\text{C}$ 水浴上减压浓缩至近干,加少量正己烷如前反复操作至二氯甲烷及丙酮除净,用正己烷溶解并转移至 10 mL 具塞刻度离心管中,加正己烷精密稀释至 5 mL,小心加入硫酸 5 mL,振摇 1 min, $3\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液,即得。

2.3 加样回收供试品溶液的制备

取样品约 2 g,精密称定,置 100 mL 具塞锥形瓶中,精密加入混合标准物质储备液 1.0 mL,按“2.2”项下方法制备,依法操作。

2.4 测定法

分别精密吸取供试品溶液和与之相对应浓度的混合标准物质溶液各 1.0 μL 进样,按外标法计算供试品中 5 种有机氯农药残留量。

2.5 测定结果

由外标法测得 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯 5 种有机氯农药残留量检出量分别为 0.085 0, 0.079 7, 0.055 8, 0.031 5, $0.039\ 4\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

计算公式: $X(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})=(A_t\cdot C_0\cdot V_t/A_0\cdot W_t\cdot M)\times 1\ 000$,其中 X —样品中 5 种有机氯农药残留量的检出量, A_t —供试液的峰面积, C_0 —对照液的浓度, V_t —供试液的稀释倍数, W_t —样品的取样量, A_0 —对照液的峰面积, M —加样回收率。

2.6 建立数学模型

数学模型: 检出量 $X(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})=(A_t\cdot C_0\cdot V_t/A_0\cdot W_t\cdot M)\times 1\ 000$

方差: $u(X)/X=[u(A_t)/A_t]^2+[u(C_0)/C_0]^2+[u(V_t)/V_t]^2+[u(A_0)/A_0]^2+[u(W_t)/W_t]^2+[u(M)/M]^2\}^{1/2}$

3 不确定度分量的分析与计算

3.1 供试液的稀释倍数的不确定度 $u(V_t)$

数学模型: $V_t=(V_1+V_2+V_3+V_4)\cdot V_5/(V_6+V_7)=(40+30)\times 5/35=(20+20+15+15)\times 5/(20+15)=10$ 。

方差: $u(V_t)/V_t=\{[u(V_1)/V_1]^2+[u(V_2)/V_2]^2+[u(V_3)/V_3]^2+[u(V_4)/V_4]^2+[u(V_5)/V_5]^2+[u(V_6)/V_6]^2+[u(V_7)/V_7]^2\}^{1/2}$ 。

3.1.1 玻璃量器(20 mL 单标线吸管)的不确定度 $u(V_1)$, $u(V_2)$, $u(V_6)$ 校准容量允差^[6]为 $\pm 0.030\ \text{mL}$,假设为均匀分布,其标准不确定度为 $0.030/3^{1/2}=0.017\ 3\ \text{mL}$ 。温度: 设溶液温度为 $(20\pm 5)\ ^\circ\text{C}$,水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} ,假设为均匀分布,其标准不确定度为 $2.1\times 10^{-4}\times 5\times 20/3^{1/2}=0.012\ 1\ \text{mL}$ 。

则 $u(V_1)/V_1=u(V_2)/V_2=u(V_6)/V_6=1.056 \times 10^{-3}$ 。

3.1.2 玻璃量器(15 mL 单标线吸管)的不确定度 $u(V_3)$ 、 $u(V_4)$ 、 $u(V_7)$ 校准的标准不确定度为 $0.025/3^{1/2}=0.0144$ mL。温度的标准不确定度为 $2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 15/3^{1/2}=0.0091$ mL。则 $u(V_3)/V_3=u(V_4)/V_4=u(V_7)/V_7=1.136 \times 10^{-3}$ 。

3.1.3 玻璃量器(5 mL 具塞刻度离心管)的不确定度 $u(V_5)$ 校准: 容量允差为 ± 0.05 mL, 假设为均匀分布, 其标准不确定度为 $0.05/3^{1/2}=0.0289$ mL。温度: 标准不确定度为 $2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 5/3^{1/2}=0.0030$ mL。则 $u(V_5)/V_5=5.811 \times 10^{-3}$ 。

3.1.4 不确定度 $u(V_i)$ 结果 由以上结果代入公式计算可得 $u(V_i)/V_i=6.402 \times 10^{-3}$ 。

3.2 供试品称样量的不确定度 $u(W_i)^{[7]}$

AJ150 电子天平(精度为 0.1 mg), 检定证书给出的最大允差为 ± 0.20 mg, 重复性误差为 ± 0.30 mg, 假设为均匀分布, 天平示值的不确定度为 $0.20/3^{1/2}=0.115$ mg, 称量重复性的不确定度为 $0.30/3^{1/2}=0.173$ mg, 则 $u(W_i)/W_i=[2 \times (0.115^2+0.173^2)]^{1/2} \times 10^{-3}/2.0199=1.455 \times 10^{-4}$ 。

3.3 供试液和对照液进样重复性峰面积的不确定度 $u(A_i)$ 、 $u(A_0)$

按“2.1.3”项下方法制备 5 种标准溶液, 选取 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合标准溶液, 进样气相色谱仪, 各测定 5 次, α -BHC 的峰面积为 231 460, 227 141, 228 454, 235 763, 241 678, 标准差 s 为 5 921.50; β -BHC 的峰面积为 163 504, 159 191, 163 310, 153 647, 168 452, 标准差 s 为 5 535.13; γ -BHC 的峰面积为 219 110, 211 179, 217 433, 216 894, 210 573, 标准差 s 为 3 891.98; δ -BHC 的峰面积为 218 715, 214 313, 217 151, 213 658, 219 876, 标准差 s 为 2 706.15; 五氯硝基苯的峰面积为 302 716, 298 885, 300 900, 296 742, 296 435, 标准差 s 为 2 693.41。5 种有机氯农药残留量的 $u(A_i)/A_i$ 分别为 0.025 4, 0.034 2, 0.018 1, 0.012 5, 0.009 0。

按“2.2”项下方法制备供试液, 进样测定, 各测定 5 次, α -BHC 的峰面积为 189, 180, 192, 198, 183, 标准差 s 为 7.16; β -BHC 的峰面积为 126, 121, 122, 129, 118, 标准差 s 为 4.32; γ -BHC 的峰面积为 112, 108, 121, 115, 118, 标准差 s 为 5.07; δ -BHC 的峰面积为 72, 66, 79, 65, 63, 标准差 s 为 6.52; 五氯硝基苯的峰面积为 124, 121,

105, 127, 118, 标准差 s 为 8.51。 $u(A_0)/A_0$ 分别为 0.038 0, 0.035 1, 0.044 2, 0.094 5, 0.071 5。

3.4 对照液的浓度引入的不确定度 $u(C_0)$

$$C_0=C_{\text{证书}}/V_0$$

其中: $C_{\text{证书}}$ —标准物质证书给出的浓度 ($100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$); V_0 —对照液的稀释倍数。

$$u(C_0)/C_0=\{[u(C_{\text{证书}})/C_{\text{证书}}]^2+[u(V_0)/V_0]^2\}^{1/2}$$

3.4.1 对照液来源引入的不确定度 $u(C_{\text{证书}})$ α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯 5 种有机氯农药残留量的标准物质证书给出的不确定度分别为 0.07, 0.07, 0.07, 0.04, $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 属 B 类不确定度。则 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC 的 $u(C_{\text{证书}})$: $0.07/3^{1/2}=0.0404$, δ -BHC、五氯硝基苯的 $u(C_{\text{证书}})$: 0.023 1, 0.057 7。

3.4.2 对照液的稀释倍数引入的不确定度 $u(V_0)$ 数学模型: $V_0=V_8 \times V_9 \times V_{10} \times V_{11}/(V_{12} \times V_{13} \times V_{14})=20 \times 20 \times 25 \times 10/(1 \times 4 \times 5)=5000$ 。

$$\text{方差: } u(V_0)/V_0=\{[u(V_8)/V_8]^2+[u(V_9)/V_9]^2+[u(V_{10})/V_{10}]^2+[u(V_{11})/V_{11}]^2+[u(V_{12})/V_{12}]^2+[u(V_{13})/V_{13}]^2+[u(V_{14})/V_{14}]^2\}^{1/2}$$

玻璃量器(20 mL 单标线容量瓶)的不确定度 $u(V_8)$, $u(V_9)$: 校准的标准不确定度为 $0.015/3^{1/2}=0.0087$ mL; 温度的标准不确定度为 $2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 20/3^{1/2}=0.0121$ mL。则 $u(V_8)/V_8=u(V_9)/V_9=7.411 \times 10^{-4}$ 。

玻璃量器(25 mL 单标线量瓶)的不确定度 $u(V_{10})$: 校准的标准不确定度为 $0.03/3^{1/2}=0.0173$ mL; 温度的标准不确定度为 $2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 25/3^{1/2}=0.0152$ mL。则 $u(V_{10})/V_{10}=4.606 \times 10^{-4}$ 。

玻璃量器(10 mL 单标线量瓶)的不确定度 $u(V_{11})$: 校准的标准不确定度为 $0.020/3^{1/2}=0.0115$ mL; 温度的标准不确定度为 $2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 10/3^{1/2}=0.0060$ mL。则 $u(V_{11})/V_{11}=1.297 \times 10^{-3}$ 。

玻璃量器(1 mL 单标线吸管)的不确定度 $u(V_{12})$: 校准的标准不确定度为 $0.007/3^{1/2}=0.0040$ mL; 温度的标准不确定度为 $2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 1/3^{1/2}=0.0006$ mL。 $u(V_{12})/V_{12}=4.045 \times 10^{-3}$ 。

玻璃量器(5 mL 分度吸管)的不确定度 $u(V_{13})$: 校准的标准不确定度为 $0.025/3^{1/2}=0.0144$ mL; 温度的标准不确定度为 $2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 4/3^{1/2}=0.0024$ mL。 $u(V_{13})/V_{13}=3.65 \times 10^{-3}$ 。

玻璃量器(5 mL 单标线吸管)的不确定度 $u(V_{14})$: 校准的标准不确定度为 $0.015/3^{1/2}=0.0087$ mL;

温度的标准不确定度为 $2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 5/3^{1/2} = 0.003\ 0\ \text{mL}$ 。 $u(V_{14})/V_{14} = 1.841 \times 10^{-3}$ 。

合成标准不确定度： $u(V_0)/V_0 = 6.006 \times 10^{-3}$ ； α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC： $u(C_0)/C_0 = 6.020 \times 10^{-3}$ ； δ -BHC： $u(C_0)/C_0 = 6.010 \times 10^{-3}$ ；五氯硝基苯： $u(C_0)/C_0 = 6.034 \times 10^{-3}$ 。

3.5 加样回收率引入的不确定度 $u(M)$

通过实验 4 次，测得样品中 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯的加样回收率为 M ，平均加样回收率为 $\overline{M}$ ，标准偏差为 S_M ，标准不确

定度采用平均值的标准偏差，则 $u(M) = S_M/3^{1/2}$ ，相对标准不确定度为 $u(M)/\overline{M}$ 。

对平均加样回收率必须进行显著性差异的检验，以确定加样回收率 M 是否在计算公式中采用。显著性检验采用 t 检验，当检验值 t 大于或等于临界值 $t_{(95, 3)}$ 时，则说明平均加样回收率 $\overline{M}$ 与 1.0 有显著性差异，须在公式中采用加样回收率，否则，在公式中不采用。

α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯的计算结果见表 1。

表 1 5 种有机氯农药残留量加样回收率的不确定度
Tab 1 Uncertainty of recovery in five organochlorine pesticide residues

		α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	五氯硝基苯
加样回收率	1	96.75%	97.55%	97.23%	85.65%	88.17%
	2	95.95%	95.05%	93.85%	88.30%	85.87%
	3	93.62%	93.50%	96.05%	98.50%	97.10%
	4	90.75%	92.65%	92.16%	99.00%	95.28%
平均回收率 $\overline{M}$		94.27%	94.69%	94.82%	92.86%	91.60%
标准偏差 S_M		2.69%	2.15%	2.26%	6.89%	5.43%
$u(M)$		0.0156	0.0124	0.0131	0.0398	0.0314
$u(M)/\overline{M}$		0.0165	0.0131	0.0138	0.0428	0.0343
t		3.68	4.28	3.97	1.80	2.68

$t = |1 - \overline{M}| / u(M)$ ， $t_{(95, 3)}$ 查表得知 = 3.18，从表 1 的计算结果可知， α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC 的 t 值 $> t_{(95, 3)}$ ， δ -BHC、五氯硝基苯的 t 值 $< t_{(95, 3)}$ ，说明 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC 平均加样回收率与 1.0 有显著性差异，因此将加样回收率计入计算公式中， δ -BHC、五氯硝基苯的平均加样回收率与 1.0 无显著性差异，因此在计算公式中不须计入加样回收率。

3.6 合成标准不确定度

α -BHC： $u(X)/X = 0.049\ 4$ ， $u(X) = 4.199 \times 10^{-3}$
 β -BHC： $u(X)/X = 0.051\ 5$ ， $u(X) = 4.105 \times 10^{-3}$
 γ -BHC： $u(X)/X = 0.050\ 5$ ， $u(X) = 2.818 \times 10^{-3}$
 δ -BHC： $u(X)/X = 0.095\ 7$ ， $u(X) = 3.015 \times 10^{-3}$
五氯硝基苯： $u(X)/X = 0.072\ 6$ ， $u(X) = 2.860 \times 10^{-3}$

3.7 扩展不确定度

α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯 5 种有机氯农药残留量检出量分别为 0.085 0，0.079 7，0.055 8，0.031 5，0.039 4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

$U = K \cdot u(X)$ ， K 取 2， $P = 95\%$ ，则 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯的扩展不确定度分别

为 0.008 4，0.008 2，0.005 6，0.006 0，0.005 7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此，采用气相色谱法测定甘草中 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯 5 种有机氯农药残留量结果可分别表示为：(0.085 0 $\pm$ 0.008 4)，(0.079 7 $\pm$ 0.008 2)，(0.055 8 $\pm$ 0.005 6)，(0.031 5 $\pm$ 0.006 0)，(0.039 4 $\pm$ 0.005 7) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

4 讨论

对气相色谱法测定甘草中 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、五氯硝基苯 5 种有机氯农药残留量测定过程分析影响测量不确定度结果的 6 个因素，见表 2。

在评估总不确定度时，有必要分析不确定度的每一个来源并分别处理，以确定其对总不确定度的贡献。从表 2 可见，对照液浓度、供试液的稀释倍数、样品的取样量、平均加样回收率 4 个不确定度分量在气相色谱法测定甘草中 5 种有机氯农药残留量的检测过程中的影响均可不予考虑，而供试液峰面积、对照液峰面积的进样重复性是 α -BHC、 β -BHC 检测过程中的最大影响因子，供试液的峰面积测定重复性为 γ -BHC、 δ -BHC、五

表 2 各标准不确定度分量分析一览表

Tab 2 Table of standard uncertainty

标准不确定度分量		相对标准 不确定度 u	u^2	u^2 所占 百分比/%
α -BHC	$u(C_0)$	6.020×10^{-3}	3.624×10^{-5}	1.5
	$u(A_i)$	0.0380	1.444×10^{-3}	59.2
	$u(V_i)$	6.402×10^{-3}	4.099×10^{-5}	1.7
	$u(A_0)$	0.0254	6.452×10^{-4}	26.5
	$u(W_i)$	1.455×10^{-4}	2.117×10^{-8}	0
	$u(M)$	0.0165	2.722×10^{-4}	11.2
β -BHC	$u(C_0)$	6.020×10^{-3}	3.624×10^{-5}	1.4
	$u(A_i)$	0.0351	1.232×10^{-3}	46.5
	$u(V_i)$	6.402×10^{-3}	4.099×10^{-5}	1.5
	$u(A_0)$	0.0342	1.170×10^{-3}	44.1
	$u(W_i)$	1.455×10^{-4}	2.117×10^{-8}	0
	$u(M)$	0.0131	1.716×10^{-4}	6.5
γ -BHC	$u(C_0)$	6.020×10^{-3}	3.624×10^{-5}	1.4
	$u(A_i)$	0.0442	1.954×10^{-3}	76.6
	$u(V_i)$	6.402×10^{-3}	4.099×10^{-5}	1.6
	$u(A_0)$	0.0181	3.276×10^{-4}	12.8
	$u(W_i)$	1.455×10^{-4}	2.117×10^{-8}	0
	$u(M)$	0.0138	1.904×10^{-4}	7.5
δ -BHC	$u(C_0)$	6.010×10^{-3}	3.612×10^{-5}	0.4
	$u(A_i)$	0.0945	8.930×10^{-3}	97.5
	$u(V_i)$	6.402×10^{-3}	4.099×10^{-5}	0.4
	$u(A_0)$	0.0125	1.562×10^{-4}	1.7
	$u(W_i)$	1.455×10^{-4}	2.117×10^{-8}	0
	$u(M)$	0.0138	1.904×10^{-4}	7.5
五氯硝基苯	$u(C_0)$	6.034×10^{-3}	3.641×10^{-5}	0.7
	$u(A_i)$	0.0715	5.112×10^{-3}	97.0
	$u(V_i)$	6.402×10^{-3}	4.099×10^{-5}	0.8
	$u(A_0)$	0.0090	8.100×10^{-5}	1.5
	$u(W_i)$	1.455×10^{-4}	2.117×10^{-8}	0
	$u(M)$	0.0138	1.904×10^{-4}	7.5

氯硝基苯最大影响因子。通过分析各不确定度分量在检测过程中所占比重,可找出对测定有最大影响的不确定度分量。虽然检出的结果均为未检出(低于检出限),但由于中药材中有机氯农药残留量的检测为痕量检测,如果不有效地控制好检测过程中对结果起至关重要的因素,那么检测结果准确性、可靠性必定受到较大影响。因此,痕量检测更有必要对检测结果进行不确定度的评定。

REFERENCES

[1] JJF1059-1999, Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement(测量不确定度评定与表示) [S]. Administration of Quality and Technology Supervision of People's Republic of China: 1999.

[2] LIU S C, WANG X Y, ZHANG L, et al. Evaluation of standard value and measurement uncertainty for determination of *Panax notoginseng* total ash and acid-insoluble ash [J]. Her Med(医药导报), 2012 31(2): 195-198.

[3] Ch.P(2010)Vol I (中国药典 2010 年版. 一部) [S]. 2010: 80.

[4] China National Accreditation Service for Conformity Assessment. Guidance for Evaluation of Uncertainty of Chemical analysis(化学分析中不确定度的评估指南) [M]. Beijing: China Metrology Publishing House. 2002.

[5] LI Y, LUO L J, CHENG H Y, et al. GC evaluation of measurement uncertainty for the determination of vitamin E soft cream [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2012, 32(4): 692-696.

[6] JJG196-2006, Verification Regulation of Working Glass Container(常用玻璃量器检定规程) [S]. Administration of Quality and Technology Supervision of People's Republic of China. 2006 .

[7] MIAO A D, LI X C, HE X Y, et al. Uncertainty analysis of high performance liquid chromatography in detection of tinidazole content in Tinidazole tablets [J]. Med J Beijing Mil Region(解放军医药杂志), 2012, 24(12): 28-31.

收稿日期: 2013-02-26

UPLC-MS/MS 测定延时类保健品中 3 种局麻药的含量

黄朝辉¹, 蔡丹丹², 陈仲益¹, 卓开华¹(1.宁波市药品检验所, 浙江 宁波 315048; 2.宁波戒毒研究中心, 浙江 宁波 315010)

摘要: 目的 建立一种测定延时类保健品中 3 种局麻药含量的超高效液相-质谱联用方法。方法 采用 Waters BEH C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm)色谱柱, 流动相为含 0.1%乙酸的 0.02 mol·L⁻¹ 乙酸铵溶液-乙腈(72:28), 流速为 0.2 mL·min⁻¹, 柱温为 35℃; 质谱采用电喷雾离子源, 多反应监测模式(正离子)。结果 3 种局麻药在 20~200 μg·L⁻¹ 内线性关系良好, r 为 0.998 8~0.999 8, 平均回收率为 98.2%~101.2%, 定量下限为 0.5 μg·L⁻¹, 检测限为 0.1 μg·L⁻¹。结论 该方法分析速度快, 灵敏度高, 结果准确可靠, 适用于延时类保健品中局麻药的测定, 为打击保健品非法添加提供了有力的技术手段。

关键词: 超高效液相-质谱联用; 多反应监测; 局麻药

中图分类号: R917.101 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2014)01-0099-04

作者简介: 黄朝辉, 男, 博士, 主管药师 Tel: (0574)87834153 E-mail: huang-zhao@163.com