

UPLC—MS/MS 法测定虾肉中氯霉素残留量的不确定度分析

Uncertainty analysis of determination of chloramphenicol residue in shrimp by UPLC-MS/MS method

李 涛¹ 周艳华² 杨 滔¹ 孙桂芳¹

LI Tao¹ ZHOU Yan-hua² YANG Tao¹ SUN Gui-fang¹

(1. 湖南省食品质量监督检验研究院, 湖南 长沙 410111; 2. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004)

(1. Hunan Provincial Food Quality Supervision and Inspection Institute, Changsha, Hunan 410011, China;

2. Changsha Environmental Protection Vocational College, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:采用超高效液相色谱—串联质谱(UPLC—MS/MS)法测定 Fapas 能力验证项目虾肉中氯霉素的残留量,并进行不确定度评定,给出了不确定度。先建立了测定虾肉中氯霉素残留量的不确定度的数学模型,再对不确定度来源进行分析。通过对不确定度分量进行量化和合成,得出当虾肉中氯霉素残留量为 0.820 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,其扩展不确定度为 0.146 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($k=2$),结果符合 Fapas 能力验证指定范围。评定结果表明, UPLC—MS/MS 法测定虾肉中氯霉素试验过程中,样品称量、样品提取、校准曲线的配制、质谱测定、校准曲线的拟合等过程都会引入不确定度,其中,标准系列溶液配制和标准曲线的拟合引入的不确定度最大。

关键词:超高效液相色谱—串联质谱(UPLC—MS/MS); 虾; 氯霉素; 不确定度; Fapas

Abstract: In this paper, the Fapas ability was used to verify the chloramphenicol residues in shrimp meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and the uncertainty was evaluated. Uncertainty was given. First, a mathematical model for determining the uncertainty of chloramphenicol residues in shrimp was established, and then the source of uncertainty was analyzed. The uncertainty of the uncertainty was 0.146 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($k=2$) when the chloramphenicol residues in the shrimp were 0.820 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the results were in accordance with the Fapas ability test. Specify the scope. The results showed that the UPLC-MS / MS method was used to determine the uncertainty of the

process of determination of chloramphenicol in shrimp, sample weighing, sample extraction, calibration curve, mass spectrometry and calibration curve etc were the major infact for uncertainty. The standard series solution formulation and the fitting of the standard curve were introduced with the greatest uncertainty.

Keywords: ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); prawn; chloramphenicol; uncertainty; Fapas

测量不确定度简称不确定度,是根据所用到的信息,表征赋予被测量值分散性的非负参数^[1]。不确定度大小反应测量水平的高低,直接影响到产品合格判定。不确定分析对于质量控制具有重要意义, GB/T 27025—2008/ISO/IEC 17025:2005 明确了检测和校准实验室应具有应用评定测量不确定的程序。

氯霉素是一类广谱抗生素,曾在中国畜牧水产业中被广泛应用^[2-3],但其对人类有很大的毒副作用,可抑制人类骨髓造血功能,引起再生性障碍贫血和其他血液病等^[4]。中国已于 2002 年禁止使用氯霉素,并要求所有动物可食组织中不得检出氯霉素^[5]。但少量不法分子为降低成本,仍少量使用效价高、价格低廉的氯霉素。氯霉素检测方法有液质法^[6-8]、气相色谱法^[9]、气质法^[10]、电化学法^[11]、传感器法^[12-13]和胶体金法^[14]等。超高效液相色谱—串联质谱(UPLC—MS/MS)是氯霉素检测使用最广泛的方法,其具有灵敏度高、选择性强等特点,氯霉素检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,为确保检出结果的可信度,必须进行不确定度的评定^[15-16]。

英国 Fapas 能力验证是专门用于食品检测分析方面的能力评估体系,通过实验室间测试结果的比对来判定实验室能力的合格评定活动。本试验采用 UPLC—MS/MS 法测定

基金项目:湖南省自然科学基金项目(编号:2017JJ5062)
作者简介:李涛,男,湖南省食品质量监督检验研究院助理研究员,硕士。
通信作者:周艳华(1982—),女,长沙环境保护职业技术学院工程师,硕士。E-mail: boyilitao@163.com
收稿日期:2017—05—27

Fapas 能力验证项目虾肉中氯霉素残留量,依据 JF 1059.1—2012 和 JJF 1135—2005 评定整个试验过程的不确定度,为检验数据上报提供提供科学、准确的依据,确保检出结果的可信度。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氯霉素(纯度为 98.6%)、氘代氯霉素(纯度为 98.0%):德国 Dr.Ehrenstorfer 公司;
甲醇、乙腈、乙酸铵:色谱纯;
虾肉和虾肉空白基质:FAPAS 中国代理处。

1.2 仪器与设备

超高压液相色谱仪:LC-30 型,日本岛津公司;
串联质谱仪:API 5500 型,美国 AB Sciex 公司;
电子分析天平:BS224S 型,德国赛多利斯公司;
台式冷冻离心机:X1R 型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;
漩涡振荡器:HMS-350 型,上海珂淮仪器有限公司;
氮吹仪:MV-5 型,北京莱伯泰科股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 前处理方法 准确称取约 2.0 g 样品(精确至 0.1 mg)于 50 mL 离心管中,加入乙腈 10 mL,10 ng 氘代氯霉素,振荡 10 min 后 6 000 r/min 离心 10 min,取上清液,加入乙腈 10 mL 提取第 2 次,合并 2 次上清液,转移至氮吹管,45 ℃ 氮吹干,超纯水定容至 1.0 mL,过 0.22 μm 滤膜后,进行 UPLC—MS/MS 测定。
1.3.2 UPLC—MS/MS 测定色谱条件 色谱柱:Hypersil Gold C₁₈液相色谱柱(150 mm×4.6 mm×5 μm);流动相:A 相为水,B 相为乙腈,C 相为 10 mmol/L 乙酸铵,按表 1 进行梯度洗脱。

表 1 流动相梯度洗脱表

Table 1 Mobile phase gradient elution table			
时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%	流动相 C/%
0.0	70	25	5
1.5	20	75	5
4.0	20	75	5
4.1	70	25	5
10.0	70	25	5

1.3.3 UPLC—MS/MS 测定质谱条件 离子源:电喷雾离子化(ESI)负离子模式;气帘气:172.3 kPa,鞘气 275.8 kPa,辅助气 275.8 kPa,碰撞气中等,离子化电压—4 500 V,雾化温度 550 ℃;多反应监测扫描(MRM)采集参数见表 2。

1.3.4 数学模型的建立 氯霉素残留量按式(1)计算:

$$X = C \times V / m ,$$

(1)

式中:

X——样品中待测组分残留量,μg/kg;

C——待测组分校准工作液的浓度,ng/mL;

V——样品溶液最终定容体积,mL;

表 2 液质采集参数表

Table 2 Parameters of mass spectra of salbutamol, clenbuterol hydrochloride and ractompaine					
化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	驻留时间/ ms	去簇电压/ V	碰撞电压/ V
氯霉素	321.100	151.400	50	—68.500	—23.200
	321.100	256.600	50	—61.000	—16.900
氘代氯	326.100	156.400	50	—74.400	—26.000
霉素	326.100	261.600	50	—69.600	—16.100

M——样品称样量,g。

2 结果与分析

2.1 试验结果

2.1.1 校准曲线的测定 测得校准曲线方程为 $y = 0.201\ 62x + 0.008\ 63$,相关系数 $r = 0.999\ 9$ 。
2.1.2 样品重复性试验 平行处理 6 份供试样,结果分别为 0.831 3,0.826 7,0.816 8,0.808 9,0.800 9,0.840 3 μg/kg,平均值为 0.820 8 μg/kg,标准偏差为 0.017 9 μg/kg。
2.1.3 样品回收率试验 取约 2 g 虾肉空白基质 2 份,添加与样品浓度相当氯霉素标准溶液,同试样处理方法,进行 UPLC—MS/MS测定,得到虾肉中氯霉素的回收率分别 98.2%和 99.1%。

2.2 不确定度来源分析

根据前处理及测定,对样品中氯霉素残留量测定结果有影响的各種不确定的分量来源进行分析,不确定度因素引入见图 1。由图 1 可知,样品称量、样品溶液制备定容、标准系列溶液配制、测量重复性、回收率都会给检验结果引入不确定度。

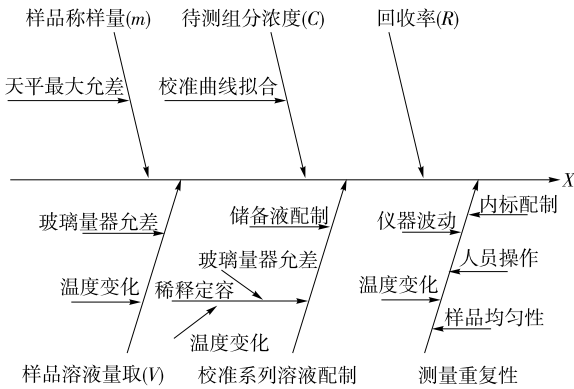


图 1 氯霉素测定不确定度来源图

Figure 1 Uncertainty source of determination for chloramphenicol

2.3 不确定度分析与评定

2.3.1 样品称量引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{\text{样}})$ 根据检定证书,试验用天平的不确定度为—0.000 2 g,样品称量为 2 g,则样品称量引入的不确定度 $u(m_{\text{样}}) = 0.000\ 2 \div \sqrt{3} = 0.000\ 1$, $u_{\text{rel}}(m_{\text{样}}) = u(m_{\text{样}}) / 2 = 0.000\ 06$ 。
2.3.2 样品处理及定容引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{\text{样}})$ 样品加

入乙腈提取,提取液氮吹至干,用移液管准确加入 1.0 mL 纯水定容,提取过程引起的不确定度不予考虑。样品定容引入的不确定度:1.0 mL 移液管引入的不确定度 $u(V_{移V})$,玻璃量器允差参见 JG 196—2006《常用玻璃量器》,A 级 1.0 mL 移液管示值允差为 ± 0.007 mL,按照均匀分布计算, $u(V_{移V})=0.007\div\sqrt{3}=0.004\ 0$ 。实验室温度波动范围为 $(20\pm 3)\text{ }^{\circ}\text{C}$,水体积膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,按照均匀分布计算,故温度引起的不确定度 $u(V_{t1})=3\times 2.1\times 10^{-4}=3\div\sqrt{3}=0.000\ 36$,样品处理及定容引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{样})=\sqrt{u^2V_{移V}+u^2(V_{t1})}=0.004\ 1$ 。

2.3.3 待测组分浓度不确定度 $u_{\text{rel}}(C)$ $u_{\text{rel}}(C)$ 的不确定度包括校准溶液配制和校准曲线拟合不确定度。校准曲线配制引入的不确定度有校准物质纯度、储备液配制、校准溶液的配制和温度变化;校准曲线拟合引入不确定包括校准溶液浓度、仪器波动和温度变化。

(1) 校准储备液配制引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_1)$ 。
校准物质纯度引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(p)$:该不确定度为均匀分布, $k=\sqrt{3}$,氯霉素纯度为 $(98.6\pm 0.5)\%$, $u(p)=0.5\%\div\sqrt{3}=0.289\%$, $u_{\text{rel}}(p)=u(p)/98.6\%=0.002\ 9$ 。内标物纯度为 98.0% ,但由于其对校准品和样品的影响可相互抵消,因此内标物纯度引起的不确定度不予考虑。

校准物质称量引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{\text{标}})$:根据检定证书,试验用天平的不确定度为 -0.2 mg ,校准物质称量为 10.2 mg ,则校准物质称量引入的不确定度 $u(m_{\text{标}})=0.2\div\sqrt{3}=0.115\ 5$, $u_{\text{rel}}(m_{\text{标}})=u(m_{\text{标}})/10.2=0.011\ 3$ 。

校准储备液定容引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{\text{容}})$:校准物质称量定容于 100 mL 容量瓶中。100 mL A 级容量瓶在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时允差为 $\pm 0.1\text{ mL}$,按照均匀分布计算, $k=\sqrt{3}$, $u(V_{\text{容}})=0.1\div(\sqrt{3}\times 100)=0.000\ 6$ 。实验室温度波动范围 $(98.6\pm 3)\text{ }^{\circ}\text{C}$,甲醇体积膨胀系数为 $1.1\times 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,按照均匀分布计算,故温度引起的不确定度 $u(V_{t2})=3\times 1.1\times 10^{-3}\div\sqrt{3}=0.001\ 9$,校准储备液定容到 100 mL 容量瓶的合成不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)=\sqrt{u^2V_{\text{容}}+u^2V_{t2}}=\sqrt{0.000\ 6^2+0.001\ 9^2}=0.002\ 0$,校准储备液配制引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(C_1)=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(p)+u_{\text{rel}}^2(m_{\text{标}})+u_{\text{rel}}^2(m_{\text{标}})}=0.011\ 9$ 。

(2) 校准储备液溶液稀释引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_2)$:校准储备液的稀释,用 1.0 mL 移液管准确移取校准储备液至 100 mL 容量瓶中,甲醇定容得到 $1.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 校准稀释液。1.0 mL 移液管引入的不确定度同 2.3.2, $u(V_{移V})=0.004\ 0$,实验室温度波动范围 $(20\pm 3)\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度波动和储备液稀释定容引起的不确定度同 2.3.3(1), $u(V_{t2})=0.001\ 9$, $u_{\text{rel}}(V_{\text{容}})=0.002\ 0$,校准储备液稀释的合成不确定度 $u_{\text{rel}}(C_2)=\sqrt{u^2V_{移V}+u^2(V_{t2})+u_{\text{rel}}^2(V_{\text{容}})}=0.003\ 3$ 。

(3) 校准系列溶液稀释引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_3)$:校准系列溶液的稀释过程为分别精密移取 100,200,400,800,1 000 μL 校准储备液稀释液至 100 mL 容量瓶中,甲醇定容至刻度,得浓度为 1.0,2.0,4.0,8.0,10.0 ng/mL 的校准系列溶液。移液器不确定度依据检定证书确定,校准系列溶液稀释步骤引入的不确定度见表 3。则由校准系列溶液稀释步骤引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(C_3)=\sqrt{0.011\ 7^2+0.004\ 8^2+0.003\ 3^2+0.002\ 6^2+0.002\ 8^2}=0.013\ 6$ 。

(4) 校准曲线拟合引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_4)$:校准系列溶液进行 UPLC—MS/MS 测定,通过 Excel 拟合为校准曲线,校准曲线为 $y=0.201\ 62x+0.008\ 63$,校准曲线拟合不确定度计算程序仅与响应值有关,与校准溶液的不确定度无关^[17]。氯霉素校准曲线测定结果见表 4。

校准曲线拟合引入不确定度:

$$s_A=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N[(A_i-(a+bc_i))^2]}{N-2}}=0.016\ 4,\tag{2}$$

$$u(C_4)=s_{c_0}=\frac{s_A}{b}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{N}+\frac{(c_0-c_{\text{均}})^2}{\sum_{i=1}^N(c_j-c_{\text{均}})^2}}=0.058\ 9,\tag{3}$$

$$u_{\text{rel}}(C_4)=u(C_4)/c_0=0.065\ 5/0.82=0.079\ 9,\tag{4}$$

式中:
 s_A ——校准曲线的校准差;
 p ——样品溶液的测定次数, $p=6$;
 N ——校准溶液(含空白溶液)的测定次数, $N=6$;
 b ——校准曲线的斜率;
 a ——校准曲线的截距;
 c_0 ——由校准曲线方程求得的样品溶液中待测物的浓度, $\mu\text{g/L}$;

表 3 校准系列溶液稀释步骤引入的不确定度
Table 3 Uncertainty resulting during standard solution preparation

来源	项目	1.0 ng/mL	2.0 ng/mL	4.0 ng/mL	8.0 ng/mL	10.0 ng/mL
移液器刻	移液体积/mL	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
度允差不	检定允差/%	2.0	1.5	1.5	1.0	1.0
确定度	不确定度 $u(V_{\text{移液器}})$	0.011 5	0.004 3	0.002 2	0.000 7	0.000 6
温度波动 不确定度	温度变化/ $^{\circ}\text{C}$	± 3	± 3	± 3	± 3	± 3
	甲醇膨胀系数/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-3}
	不确定度 $u_{\text{(t)}}$	0.000 2	0.000 4	0.000 8	0.001 5	0.001 9
稀释定容	$u_{\text{rel}}(V_1)$	0.002 0	0.002 0	0.002 0	0.002 0	0.002 0
不确定度	合成不确定度	0.011 7	0.004 8	0.003 0	0.002 6	0.002 8

表 4 氯霉素校准溶液测定结果[†]

Table 4 Result of determination for chloramphenicol calibration solution

$c_i/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	A_i	c_j	$a+bc_i$	$[A_i-(a+bc_i)]^2$	$(c_j-c_{\text{均}})^2$
1.0	0.209 2	0.994 9	0.210 25	1.10E-06	16.040 8
2.0	0.406 0	1.970 8	0.411 87	3.45E-05	9.176 1
4.0	0.819 6	4.022 5	0.815 11	2.02E-05	0.955 5
8.0	1.653 4	8.159 4	1.621 59	1.01E-03	9.981 8
10.0	2.026 4	10.007 8	2.024 83	2.46E-06	25.078 1

[†] $p=5,N=6,c_{\text{均}}=5.0\text{ }\mu\text{g/mL},c_0=0.82\text{ }\mu\text{g/L},b=0.201\text{ }62$ 。
 $c_{\text{均}}$ ——各校准溶液浓度配制值的平均值, $\mu\text{g/L}$;
 c_i ——各校准校准溶液的浓度点的配制值;
 c_j ——由校准曲线方程得出的校准溶液的测定值, $\mu\text{g/L}$ 。

待测组分浓度(C)相对不确定度 $u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{u^2(C_1)+u^2(C_2)+u^2(C_3)+u^2(C_4)} = 0.088\text{ }3$ 。

2.3.4 重复测量的不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{rep})$ 对虾肉中氯霉素进行 6 次重复测定(含试剂空白),平均值 $\bar{c}=0.820\text{ }8\text{ }\mu\text{g/kg}$,标准偏差为 $S_{\text{rel}}=0.017\text{ }9\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。 $u_{\text{rep}}=S_{\text{rel}}/\sqrt{n}=0.017\text{ }9/\sqrt{6}=0.007\text{ }3,u_{\text{rel}}(\text{rep})=u_{\text{rel}}/\bar{c}=0.008\text{ }9$ 。

2.3.5 回收率产生的不确定度 $u_{\text{rel}}(R)$ 对虾肉中氯霉素进行 2 次重复测定,平均回收率 $\bar{R}=98.65\%$,标准差是 $s(R)=0.636\text{ }4,u(R)=S_{\text{rel}}/\sqrt{n}=0.636\text{ }4/\sqrt{2}=0.450\text{ }1,u_{\text{rel}}(R)=u(R)/\bar{R}=0.004\text{ }6$ 。

2.3.6 合成的相对不确定度 相对不确定度分量见表 5,将各相对不确定分量进行合成。

表 5 相对不确定度分量汇总表

Table 5 Summary table of relative uncertainty components

分量	因素	相对不确定度/%
$u_{\text{rel}}(m_{\text{样}})$	样品称量	0.000 06
$u_{\text{rel}}(V_{\text{样}})$	样品处理定容	0.004 1
$u_{\text{rel}}(C)$	待测组分浓度	0.049 0
$u_{\text{rel}}(\text{rep})$	重复测量	0.008 9
$u_{\text{rel}}(R)$	回收率	0.004 6

$U_{\text{rel}}(X)=[u_{\text{rel}}^2(m_{\text{样}})+u_{\text{rel}}^2(V_{\text{样}})+u_{\text{rel}}^2(C)+u_{\text{rel}}^2(\text{rep})+u_{\text{rel}}^2(R)]^{\frac{1}{2}}=0.050\text{ }2$,虾肉中氯霉素的残留量为 $0.820\text{ }8\text{ }\mu\text{g/kg}$,因此 $u(X)=c\times0.089\text{ }0=0.073\text{ }1$ 。

2.3.7 扩展不确定度及结果表述 依据 JJF 1135—2005,对于大多数测量采用包含因子 $k=2$,则 UPLC—MS/MS 法测定虾肉中氯霉素残留量的扩展不确定度 $U=2\times u_{\text{rel}}(X)=2\times0.073\text{ }1=0.146\text{ }2$,结果表述为虾肉中氯霉素残留量为 $(0.820\text{ }8\pm0.146\text{ }2)\text{ }\mu\text{g/kg},k=2$ 。

3 结论

本次试验虾肉中氯霉素残留量测定为 2016 年 11 月 64

Fapas 国际能力比对项目,共 110 家单位参加,氯霉素残留量指定值 $0.857\text{ }\mu\text{g/kg}$,检验结果氯霉素残留量 $0.821\text{ }\mu\text{g/kg}$, $\text{CC}\beta$ 为 $0.1,z\text{-score}$ 为 -0.2 ,表明本次试验结果数据可靠。

UPLC—MS/MS 法测定虾肉中氯霉素试验过程中,样品称量、样品提取、校准曲线的配制、质谱测定、校准曲线的拟合等过程都会引入不确定度。本试验通过对试验过程中的玻璃器皿、温度变化、溶液稀释配制、重复测定、回收率等因素带来的不确定度进行评定,由于样品中氯霉素残留量低,标准品需经过多次稀释,标准系列溶液配制和标准曲线的拟合引入的不确定度最大。前处理过程及标准溶液中添加了内标物质,重复率和回收率的结果均比较好,引入的不确定度较小。UPLC—MS/MS 灵敏度高,选择性强,但测试稳定性不强,因此测试过程会带来较大的不确定度。在试验操作过程中,严格规范操作,提高操作熟练度,增加混合标准系列溶液的测定次数,保持仪器的灵敏度,可保证结果的准确性。

参考文献

[1] 国家质量技术监督局. JJF 1001—2011 通用计量术语及定义[S]. 北京:中国计量出版社,2011:16.
[2] 杨毅青,王婧,金钥,等. 漂洗方式对鲢鱼品质及氯霉素残留的影响[J]. 食品与机械,2014,30(4):155-160.
[3] 门婷婷,刘晨,张肖肖,等. UPLC-MS/MS 法测定鸡蛋、鸡肉中氯霉素药物残留[J]. 天津农业科学,2017,23(1):19-22.
[4] 刘吉成. HPLC-MS/MS 法测定猪肉和猪肝中氯霉素残留量的研究[J]. 食品与机械,2012,28(4):93-95.
[5] 周兴旺,张继红,邹桥,等. 前处理及定量方法对奶粉中氯霉素含量测定结果的影响[J]. 食品与机械,2014,30(1):86-88.
[6] AGUILERA LUIZ M M, ROMERO-GONZALEZ R, PLAZA-BOLANOS P, et al. Rapid and semiautomated method for the analysis of veterinary drug residues in honey based on turbulent-flow liquid chromatography coupled to ultrahigh-performance liquid chromatography-orbitrap mass spectrometry TFC-UHPLC-Orbitrap-MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(4): 829-839.
[7] 任佳,郑小平,黄菲菲,等. UPLC-MS/MS 法测定乳制品中的氯霉素类药物[J]. 食品与机械,2011,27(4):75-77.
[8] PAN Xiao-dong, WU Ping-gu, JIANG Wei, et al. Determination of chloramphenicol, thiamphenicol, and florfenicol in fish muscle by matrix solid-phase dispersion extraction (MSPD) and ultra-high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Food Control, 2015, 52(6): 34-38.
[9] 林泽鹏,林晨,吴凌涛,等. 气相色谱法测定多种水产品中氯霉素的含量[J]. 食品工业,2014,35(10):271-273.
[10] 国家质量技术监督局. 中华人民共和国国家校准 GB/T 22338—2008 动物源食品中氯霉素类药物残留的测定[S]. 北京:中国校准出版社,2008:1-16.
[11] ZHAI Hai-yun, LIANG Zhi-xia, CHEN Zuan-guang, et al. Simultaneous detection of metronidazole and chloramphenicol by differential pulse stripping voltammetry using a silver nanoparticles sulfonate functionalized grapheme modified glassy[J]. Electrochimica Acta, 2015, 171(7): 105-113.

装在挡板中间的 X1 将停止向 PLC 输出信号。当挡板从传送带上上升到 20 cm 安全高度时,由于装在挡板中间的 X1 离传送带超过 20 cm,X1 再次向 PLC 发出信号。PLC 收到信号,说明已完成(椰子开洞然后挡板上升到足以让椰子通过的安全高度)这一过程。PLC 发送皮带轮 B 开始转动的信号,皮带轮 B 再次开始转动。

4 结论

(1) 运用电子机械相结合的方式,利用凸轮装置和弹簧连杆机构结合胡克定律,使得势能周期性地存储、释放以及转化为动能,从而做到周期性快速开孔,并且能保持椰壳完整性;PLC 以及光电传感器可使得椰子开孔效率可视化、并且完成皮带在椰子的喂入和开孔过程中的启停。对椰子自动开孔机各机构进行参数设计,力求在达到开孔率较高的前提下,使得各机构更加紧凑、简便。

(2) 椰子自动开孔机的设计和研制,将解决取椰子水时劳动力资源消耗大、椰肉、椰壳的损伤率高、生产效率和安全系数过低等问题,提高了椰子的利用率和经济效益,对中国椰子产业的发展起到了促进作用。

参考文献

[1] APPAIAH P, SUNIL L, KUMAR P K P, et al. Composition of coconut testa, coconut kernel and its oil[J]. Journal of Oil & Fat Industries, 2014, 91(6): 917-924.

[2] 张浩栋, 张燕, 梁栋. 椰子滚切式剥衣机的设计[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 167-169.

[3] 周文化, 杨慧敏, 李维敏, 等. 椰子水饮料贮藏稳定性及流变学特性的试验研究[J]. 农业工程学报, 2013, 29(19): 262-267.

[4] 周开欢, 张燕. 转盘式椰壳打孔取汁机的设计[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 96-98.

[5] TINCHAN P, LORJAROENPHON Y, CADWALLADER K R, et al. Changes in the profile of volatiles of canned coconut milk during storage[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(1): 49-54.

[6] GOPIKRISHNA V, BAWEJA P S, VENKATESHBABU N, et al. Retraction. Comparison of coconut water, propolis, HBSS, and milk on PDL cell survival[J]. Journal of Endodontics, 2014, 40(2): 290-290.

[7] 张浩栋, 张燕, 梁栋. 椰子滚切式剥衣机的设计[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 167-169.

[8] 樊伟伟, 余锐, 黄惠华, 等. 海南椰奶清补凉饮料的生产工艺研究[J]. 现代食品科技, 2011, 27(6): 691-694.

[9] KEAST D R, KAPICA C M, HOERR S M. Replacing beverages with Vita Coco coconut water can decrease dietary intake of sugars and increase vitamin C, calcium, magnesium and potassium intakes by adults aged 19 years and older: What We Eat in America (WWEIA/NHANES 2007-2010) [J]. FASEB Journal, 2013, 27(1): 243.

[10] IVANOV V, SAVITSKI D, SHYROKAU B. A survey of traction control and antilock braking systems of full electric vehicles with individually controlled electric motors[J]. IEEE Transac-

tions on Vehicular Technology, 2015, 64(9): 3 878-3 896.

[11] 张志强, 樊军庆, 王涛. 椰子剥衣机的设计[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 122-124.

[12] BABEL S, KURNIAWAN T A. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan[J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 951-967.

[13] 张世煦. 椰子壳打洞器: 中国, CN202800079U [P]. 2013-03-20.

[14] 曾南春, 林冬冬, 谢占, 等. 一种新型开椰器: 中国, CN203815326U [P]. 2014-09-10.

[15] 黄东升. 一种自动椰子取汁机: 中国, CN2015161811U [P]. 2016-04-20.

[16] EPE L A, PEREZ A K, SAYSON Z D, et al. Performance of pedal-operated coconut grater machine[J]. Iamure International Journal of Mathematics Engineering & Technology, 2014, 31(5): 245-256.

[17] MALYARENKO A, OSTOJA-STARZEWSKI M. A Random Field Formulation of Hooke's Law in All Elasticity Classes[J]. Journal of Elasticity, 2017, 127(2): 269-302.

[18] GERJUOY E. Extensions of the Momentum-Transfer Theorem [J]. Physical Review Letters, 1966, 16(4): 132-135.

[19] HAJIAN K. Conserved charges and first law of thermodynamics for Kerr-de Sitter black holes[J]. General Relativity & Gravitation, 2016, 48(8): 114.

[20] 秦大同, 谢里阳. 弹簧设计[M]. 北京: 化工工业出版社, 2013: 15-54.

[21] 余山山, 张文毅, 吴崇友, 等. 盘育秧精密播种流水线 PLC 控制系统设计[J]. 农业工程学报, 2009, 25(11): 202-207.

[22] 谢守勇, 李锡文, 杨叔子, 等. 基于 PLC 的模糊控制灌溉系统的研制[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 208-210.

(上接第 64 页)

[12] YANG Tao, CHEN Huai-yin, GE Tong, et al. Highly sensitive determination of chloramphenicol based on thin-layered Mo S2/polyaniline nanocomposite[J]. Talanta, 2015, 144(11): 1 324-1 328.

[13] LIU Yong, YAN Kai, OKOTH O K, et al. A label-free photoelectrochemical aptasensor based on nitrogen-doped graphene quantum dots for chloramphenicol determination[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2015, 74(12): 1 016-1 021.

[14] 肖治理, 曾文亮, 王弘, 等. 氯霉素胶体金免疫层析快速检测测试纸条的研制[J]. 食品与机械, 2013, 29(4): 54-58.

[15] 陈幸莺. 气相色谱-质谱法测定食用槟榔中对羟基甲酸乙酯的测量不确定度评定[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 52-56.

[16] 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.

[17] 倪晓丽. 化学分析测量不确定度评定指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2008: 117-125.