

QuEChERS-HPLC 法快速测定黄豆芽中 6-苄基腺嘌呤含量的不确定度评定

Evaluation of the uncertainty for determination of 6-benzyladenine in
soybean sprouts by QuEChERS high-performance liquid chromatography

刘飞波 王 希 刘水平

LIU Fei-bo WANG Xi LIU Shui-ping

(株洲市食品药品检验所, 湖南 株洲 412000)

(Zhuzhou Institute for Food and Drug Control, Zhuzhou, Hunan 412000, China)

摘要:目的:应用 QuEChERS 前处理,并评定 QuEChERS-HPLC 法快速测定黄豆芽中 6-苄基腺嘌呤含量的不确定度。方法:通过不确定度来源分析,建立不确定度评定的数学模型,并计算各不确定度分量和合成不确定度、扩展不确定度。结果:试验中不确定度来源于标准溶液和梯度标准溶液的配制、标准曲线的拟合、试验的前处理过程、回收率和重复性以及仪器本身。果蔬类农产品(黄豆芽)中含有 6-苄基腺嘌呤 0.335 mg/kg;合成相对标准不确定度为 0.026 mg/kg, $k=2$ 。结论:试验中不确定度的主要来源为标准曲线的拟合、梯度标准溶液的配制和回收率的测定;采用 QuEChERS 法能够简化前处理步骤,在减少溶剂消耗的同时降低试验的不确定度。

关键词:QuEChERS; 不确定度; 6-苄基腺嘌呤; 黄豆芽; 高效液相色谱法

Abstract: Objective: The uncertainty of HPLC method for determination of 6-benzyladenine in a soybean sprouts was evaluated by QuEChERS pretreatment method. **Methods:** A mathematical model was established by analysis of uncertainty sources. Then the individual components of uncertainty were evaluated and the combined uncertainties and expanded uncertainties were calculated. **Results:** The results showed that the uncertainty caused by several factors, including the configuration of standard solutions and gradient standard solutions, the fitting of the standard curve, the pretreatment process, the recovery rate and repeatability, and the instrument itself. The content of 6-benzyladenine was 0.335 mg/kg in agricultural products (soybean sprouts). The relative combined standard uncertainty of the

method was about 0.026 mg/kg, $k=2$. **Conclusion:** The main sources of uncertainty were the fitting of the standard curve, the configuration of gradient standard solutions and the recovery rate. QuEChERS method can simplify the pretreatment steps and reduce the solvent consumption and the uncertainty of the test.

Keywords: QuEChERS; uncertainty; 6-benzyladenine; soybean sprouts; HPLC

6-苄基腺嘌呤是一种人工合成的生物生长调节剂,通过刺激细胞分裂引起植物生长和发育,抑制呼吸酶而延长绿色蔬菜的保鲜,但长期过量食用会出现恶心、呕吐等现象^[1-3]。2015 年,国家食品药品监督管理总局、农业部、国家卫生和计划生育委员会根据《中华人民共和国食品安全法》《中华人民共和国农产品质量安全法》等相关法律法规的规定,禁止豆芽生产过程中使用 6-苄基腺嘌呤等物质^[4]。

目前,GB/T 23381—2009 规定的 6-苄基腺嘌呤检测方法提取净化耗时较长,需要过 SPE 小柱处理,经济成本比较高。而 QuEChERS 法是一类快速、简便、经济、高效、耐用和安全的样品前处理方法,目前常用于植物源性产品中农药残留以及动物源性食品的检测。曾志杰等^[5]公开发表了非标准方法液质方法测定豆芽中 6-苄基腺嘌呤含量的合成不确定度,其前处理较为复杂,需要经过 MCX 固相小柱处理,成本较高。研究尝试结合 QuEChERS 前处理方法,采用高效液相色谱法检测果蔬类农产品中 6-苄基腺嘌呤含量,根据 CNAS-GL 06—2019《化学分析中不确定度的评估指南》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》的要求,参考相关文献^[5-11],通过分析各不确定度分量的来源,建立评定 6-苄基腺嘌呤含量数学模型,计算分析过程,进行不确定度评定,利用不确定度评定对 QuEChERS 前处理果蔬类农产品的

作者简介:刘飞波,男,株洲市食品药品检验所工程师。

通信作者:王希(1990—),男,株洲市食品药品检验所工程师,硕士。E-mail: zysyj2015csu@163.com

收稿日期:2021-02-26

检测方法进行评价分析。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

液相色谱仪: Thermo U3000 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

电子天平: MS205DU 型, 瑞士梅特勒—托利多国际贸易有限公司。

6-苄基腺嘌呤: 98.5%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;

提取盐包、净化包: 中国上海安谱实验科技股份有限公司;

甲醇: 色谱纯, 美国 Honeywell 公司;

甲酸: 优级纯, 上海国药集团化学试剂公司。

1.2 样品

果蔬类样品: 黄豆芽 4 批, 绿豆芽 2 批, 草莓 2 批, 黄瓜 2 批, 市售。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理 称取 10.0 g 均质试样于 50 mL 具塞离心管中, 加入 25.0 mL 含体积分数 1% 甲酸的甲醇溶液, 再加入提取盐包(内含 4.0 g 无水 MgSO_4 、1.0 g 无水醋酸钠), 高速均质 1 min, 8 000 r/min 离心 5 min, 取 10 mL 上清液于离心管中, 加入净化包(内含含有 150 mg PSA 及 850 mg 无水 MgSO_4 、100 mg C_{18} 固相萃取吸附剂), 涡旋 1 min, 8 000 r/min 离心 5 min, 精确移取 5.0 mL 溶液至具塞离心管中, 弱 N_2 气流吹干, 用甲醇定容至 1.0 mL, 甲醇定容后的溶液经 0.45 μm 微孔膜过滤, 作为待测液供 HPLC 分析^[7]。

1.3.2 色谱条件 色谱条件的选择参照 GB/T 23381—2009 以及相关文献资料^[7], 色谱柱: Welch Xtimate C_{18} (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇—0.02 mol/L 乙酸铵混合液 ($V_{\text{甲醇}} : V_{\text{乙酸铵}} = 1 : 1$), 等度洗脱; 流速 1.0 mL/min; 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 20 μL ; 检测波长 267 nm。

1.3.3 标准溶液的制备 标准溶液的配制参照 GB/T 23381—2009 的要求, 经高效液相色谱检测后, 采用外标法定量。

(1) 标准储备液: 精密称取 6-苄基腺嘌呤对照品 0.011 83 g 置于 10 mL 容量瓶中, 加入甲醇溶解并定容至刻度即得标准储备液 1.165 mg/mL, 于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。

(2) 标准工作液: 用甲醇稀释上述标准储备液, 配成 5 个不同质量浓度的系列标准工作液, 分别为 0.058 26, 0.116 5, 0.291 5, 0.582 6, 1.165 0 $\mu\text{g/mL}$, 采用外标法进行定量。

1.3.4 6-苄基腺嘌呤含量计算

$$X = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \times f, \quad (1)$$

式中:

X ——样品中 6-苄基腺嘌呤含量, mg/kg;

C ——测试溶液中的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_0 ——空白溶液中的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——定容体积, mL;

m ——样品取样量, g;

f ——稀释倍数。

2 结果与分析

结合 QuEChERS 前处理方法, 按“1.3.2 项”色谱条件上机分析, 6-苄基腺嘌呤与各杂质峰及溶剂峰能很好地分离, 见图 1。经过检测分析, 1 批黄豆芽有检出 6-苄基腺嘌呤。以黄豆芽为主要分析对象, 评价新的前处理方法对果蔬类农产品中 6-苄基腺嘌呤含量测定的不确定度的影响。

2.1 不确定度来源分析

根据不确定度评估指南与试验过程, 分析影响 QuEChERS 前处理果蔬类农产品中 6-苄基腺嘌呤含量测定结果的各种不确定因素, 标准品称量以及纯度引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{\text{标}})$ 、标准曲线线性拟合 $u_{\text{rel}}(\text{curve})$ 、重复测定 $u_{\text{rel}}(\bar{X})$ 、回收率 $u_{\text{rel}}(r)$ 和梯度标准溶液配制 $u_{\text{rel}}(c)$ 等为主要不确定分量。

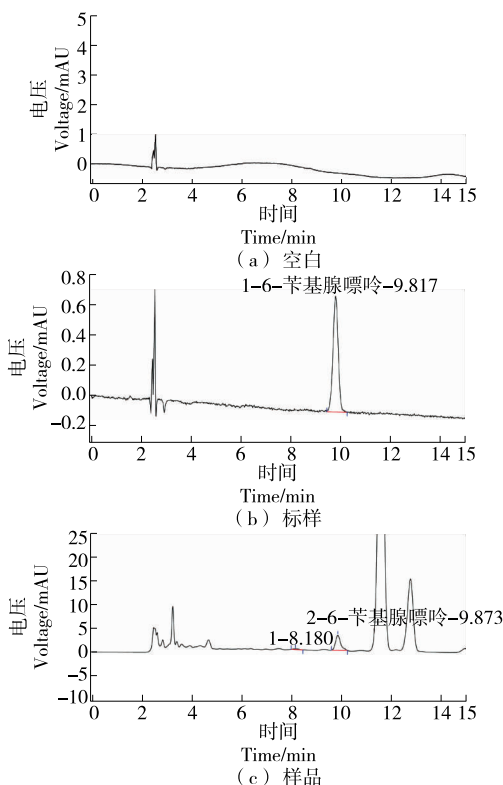


图 1 6-苄基腺嘌呤样品和标样的 HPLC 分离效果图

Figure 1 Separation of sample and 6-benzyladenine standards by HPLC

2.2 不确定度量化分析

根据样品测定过程及数学模型,影响试验不确定度的主要分量见图 2。

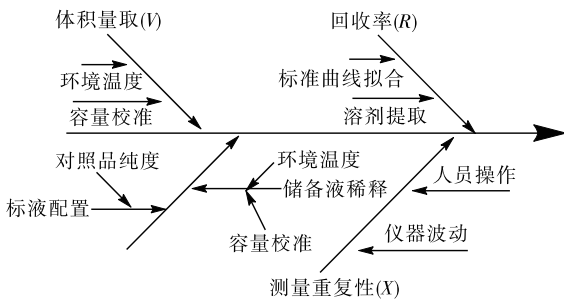


图 2 不确定度影响因素构成图

Figure 2 Constitution of uncertainty of influential factor

2.2.1 标准溶液配制过程中引入的相对标准不确定度

(1) 标准品称量以及纯度引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{\text{标}})$: 由标准物质证书提供的不确定度可知, 标准品 6-苄基腺嘌呤的相对扩展不确定度为 0.92%, $k=2$, 服从正态分布, 则 $u_{\text{rel}}(c_{\text{标}}) = 0.92\% / 2 = 0.0046$ 。按天平检定证书给出的最大允差计算称量引入的不确定度。称量样品和标准物质所用的 MS205DU 型电子天平 ($d=1 \mu\text{g}$) 检定证书给出的最大允差为 $\pm 0.5 \text{ mg}$, 按矩形分布处理, 其标准不确定度 $u(ms) = 0.0005 \times \sqrt{2} / \sqrt{3} = 0.00041$ 。天平归零, 称量 0.01183 mg 标准样品, 故天平称重的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(ms) = 0.00041 / 0.01183 = 0.00347$ 。

(2) 标准溶液稀释引入的相对标准不确定度: 根据 JJG 196—2006《常用玻璃量器》, 10 mL (A 级) 和 100 mL (A 级) 容量瓶的允许误差分别为 $\pm 0.020 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.10 \text{ mL}$ 。玻璃量器引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(v) = v_{\text{允差}} / (\sqrt{3} \times v)$, 则 $u_{\text{rel}}(10 \text{ mL}) = 0.0012$, $u_{\text{rel}}(100 \text{ mL}) = 0.0008$; 容量瓶在 20 °C 下校准, 但有机溶剂体积受温度变化影响很

大, 甲醇的体积膨胀系数 α 为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 远大于水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 实验室的温度为 $(20 \pm 3) \text{ } ^\circ\text{C}$, 按照矩形分布, 则环境温度引入的不确定度 $u(t) = v \times \Delta T \times \alpha / \sqrt{3} = 10 \times 3 \times 1.2 \times 10^{-3} / \sqrt{3} = 0.0208$, 按照矩形分布, $u_{\text{rel}}(t) = 0.0208 / 10 = 0.00208$ 。合成标准储备溶液配制过程的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(c_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}(10 \text{ mL})^2 + u_{\text{rel}}(t)^2} = \sqrt{0.0012^2 + 0.00208^2} = 0.00240$$

2.2.2 梯度标准溶液配制过程中引入的相对标准不确定度 $u_{\text{el}}(v)$ 标准溶液稀释配制过程中, 按照一定的比例逐步稀释, 引入的相对标准不确定度主要有标准物质以及逐步稀释过程两个方面。校准溶液配制过程和稀释过程中使用到 10 mL A 级容量瓶和 1 000 μL 移液器 (A 级, 移液器量程 10~1 000 μL), 由 JJG 646—2006《移液器》查得的容量允许误差计算容量校准引入的不确定度, 按均匀分布 $k=\sqrt{3}$, 其引入的标准不确定度为 $u(v_1) = v_{\text{允差}} / \sqrt{3}$ 。实验室的温度为 $(20 \pm 3) \text{ } ^\circ\text{C}$, 甲醇的体积膨胀系数 α 为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\Delta T = \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$, 按照矩形分布, 则环境温度引入的标准不确定度 $u(v_2) = v \times \Delta T \times \alpha / \sqrt{3}$ 。据此计算试验中移液枪引入的标准不确定度分量, 结果见表 1。配制 6-苄基腺嘌呤标准溶液 c_2 (1.165 mg/mL $\rightarrow$ 11.65 $\mu\text{g/mL}$) 过程中使用 1 mL 的移液枪 2 次, 10 mL A 级容量瓶 2 次。引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_2) = \sqrt{2 \times u_{\text{rel}}(10 \text{ mL})^2 + 2 \times u_{\text{rel}, 10 \text{ mL}}(v)^2 + 2 \times u_{\text{rel}}(t)^2} = \sqrt{2 \times 0.0012^2 + 2 \times 0.000646^2 + 2 \times 0.00208^2} = 0.0097$$

配制 5 个梯度的 6-苄基腺嘌呤标准溶液 (11.65 $\mu\text{g/mL} \rightarrow 0.05826 \text{ mg/mL}$) 中使用 1 mL 的移液枪 5 次, 10 mL A 级容量瓶 3 次, 100 mL A 级容量瓶 2 次。引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_3) = \sqrt{6 \times u_{\text{rel}}(10 \text{ mL})^2 + 2 \times u_{\text{rel}, 10 \text{ mL}}^2 + 2 \times u_{\text{rel}, 0.5 \text{ mL}}^2 + u_{\text{rel}, 0.25 \text{ mL}}^2 + 5 \times u_{\text{rel}}(t)^2} = 0.0141$$

综上, 6-苄基腺嘌呤标准溶液配制过程中引入的相对标准不确定度合成:

$$u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}(c_{\text{标}})^2 + u_{\text{rel}}(ms)^2 + u_{\text{rel}}(c_1)^2 + u_{\text{rel}}(c_2)^2 + u_{\text{rel}}(c_3)^2} = 0.0182$$

2.2.3 Thermo U3000 高效液相色谱仪检定证书给出的扩展不确定度 使用 Thermo U3000 高效液相色谱仪进样,

进样体积为 5 μL 。检定校准证书给出的定量测量重复性精密度 RSD 为 0.32% ($n=5$), 则 $u_{\text{rel}}(A) = 0.32\% / \sqrt{5} = 0.00143$ 。该标准偏差是随机测量, 属 A 类不确定度^[8]。

2.2.4 标准曲线引入的相对标准不确定度 6-苄基腺嘌呤和仪器响应峰面积见表 2。试验将质量浓度为 0.05826, 0.1165, 0.2913, 0.5826, 1.165 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液分别进样 3 次, 结果见表 2。根据表 2 中的数据以浓

表 1 移液器引入的不确定度

Table 1 Uncertainty of removing liquid instruments

取量 V/mL	V _{允许} /%	$u(v_1)/\text{mL}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$u(v_2)/\text{mL}$	V _{重复性} /%	$u(v_3)/\text{mL}$	$u_{\text{rel}}(V)$
0.25	± 2.0	2.89×10^{-3}	± 3	5.20×10^{-4}	1.0	1.02×10^{-3}	1.23×10^{-3}
0.50	± 1.0	2.89×10^{-3}	± 3	1.04×10^{-3}	0.5	1.02×10^{-3}	6.47×10^{-3}
1.00	± 1.0	5.77×10^{-3}	± 3	2.08×10^{-3}	0.5	2.04×10^{-3}	6.46×10^{-3}

表 2 标准曲线拟合数据

Table 2 Data of fitting calibration

编号	质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	峰面积/($\text{mAu} \cdot \text{min}$)			平均峰 面积 $\bar{y}$
		y_1	y_2	y_3	
STD ₁	0.058 26	0.028 5	0.030 9	0.030 0	0.029 8
STD ₂	0.116 5	0.066 9	0.065 3	0.066 7	0.066 3
STD ₃	0.291 3	0.225 9	0.227 6	0.226 9	0.226 8
STD ₄	0.582 6	0.473 0	0.472 5	0.470 9	0.472 1
STD ₅	1.165 0	0.901 5	0.899 4	0.899 6	0.900 2

度为横坐标,峰面积为纵坐标,拟合工作曲线方程为 $A = bC + d = 0.792\,7C - 0.011\,9$ ($R^2 = 0.998\,2$)。

称取 10.24 g 粉碎好的果蔬类(黄豆芽)样品,对同一样品进行 5 次测量,由校准曲线求得 6-苄基腺嘌呤浓度为 0.686 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,含量为 0.335 mg/kg 。校正曲线引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{curve})$ 的计算公式为:

$$u_{\text{rel}}(\text{curve}) = u(\text{curve})/c, \quad (2)$$

$$u(\text{curve}) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c})^2}{s_{xx}}}, \quad (3)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \{A_i - (bc_i + d)\}^2}{n-2}}, \quad (4)$$

式中:

b ——斜率,0.797 2;

p ——测试次数,5;

n ——校准次数,15;

c ——样品黄豆芽中的质量浓度,0.686 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$;

$\bar{c}$ ——不同质量浓度标准溶液的平均值,0.442 7 $\mu\text{g}/\text{mL}$;

s_{xx} ——标准溶液离均差平方和, $s_{xx} = \sum (c_i - \bar{c})^2 = 0.818\,4$;

A_i ——第 i 个校准标准溶液的测定峰面积, $\text{mAu} \cdot \text{min}$;

c_i ——第 i 个校准标准溶液的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

d ——标曲截距, -0.011 9。

S_R ——标准溶液峰面积残差的标准差,0.008 33。

将以上数据代入式(2)求得 $u_{\text{rel}}(\text{curve}) = 0.028\,2$ 。

2.2.5 测定方法的回收率(R)和测量重复性产生的不

确定度 $u_{\text{rel}}(x)$ 采用 QuEChERS 前处理方法液相测定果蔬类农产品中 6-苄基腺嘌呤主要有 3 个方面的影响:

① 溶剂提取是否完全;② 净化试剂可能存在吸附情况;③ 净化除杂效果怎么样。为验证 QuEChERS 前处理方法的可靠性,考虑在线性范围内做空白基质加标试验,做 3 个浓度梯度的加标回收率试验,每个浓度做 3 平行加标

回收试验,每组各加入定量限(0.02 mg/kg)1,2,5 倍的 6-苄基腺嘌呤标准溶液后,按 1.3.2 项下色谱条件进行上机检测,结果见表 3。按 CNAS-GL006—2019《化学分析中不确定度的评估指南》,单次测量的回收率的相对标准

$$\text{不确定度为: } u_{\text{rel}}(r) = \frac{s}{R \times \sqrt{n}}。$$

表 3 回收率引入的不确定度

Table 3 Uncertainty of recovery

6-苄基腺嘌呤添 加量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/%			$\bar{R}/\%$	$S/\%$	$u_{\text{rel}}(r)$
	1	2	2			
0.01	89.12	88.54	90.76			
0.02	95.43	94.64	97.89	94.66	4.27	0.015 1
0.04	98.89	100.20	96.44			

重复测定阳性样品(黄豆芽),平行测定 6 份,所得的峰面积按标曲换算成质量浓度,分别为 0.335,0.331,0.339,0.336,0.333,0.326 mg/kg ,平均质量浓度为 0.334 mg/kg ;测量重复性产生的不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\bar{x}) = \frac{u(\bar{x})}{\bar{x} \times \sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}}{\bar{x} \times \sqrt{n}} = 0.005\,51。$$

2.2.6 样品前处理定容引入的相对标准不确定度

QuEChERS 前处理样品引入的相对标准不确定度主要由称量天平、25 mL 移液管、5 mL 移液管以及样品定容时所用的 1 mL 移液枪引入。电子天平 SE602F 检定证书给出的分辨率为 $\pm 0.01\text{ g}$,最大允差为 0.1 g,天平归零以后称取样品 10.25 g,按矩形分布处理,其标准不确定度 $u(ms) = 0.01 \times \sqrt{2}/\sqrt{3} = 0.008\,2$,故天平称重样品的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(ms) = 0.008\,2/10.24 = 0.000\,801$ 。定容采用 1 mL 移液枪, $u_{\text{rel}}(1\text{ mL}) = 0.006\,46$ 。查 5 mL A 级移液管允差为 ± 0.015 ,25 mL A 级移液管允许误差为 $\pm 0.030\text{ mL}$,则样品定容引入的相对不确定度为 $u_{\text{rel},5\text{ mL}}(v) = 0.001\,73$, $u_{\text{rel},25\text{ mL}}(v) = 0.000\,693$ 。则样品前处理定容引入的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}\left(\frac{c_{\text{样}}}{c_{\text{标}}}\right) = \sqrt{u_{\text{rel},5\text{ mL}}(V)^2 + u_{\text{rel},25\text{ mL}}(V)^2 + u_{\text{rel},5\text{ mL}}(ms)^2 + u_{\text{rel}}(1\text{ mL})^2} = 0.006\,77。$$

2.3 合成不确定度

综上所述,HPLC 法测定果蔬类农产品中的 6-苄基腺嘌呤的相对标准不确定度的分量见表 4。

将合成相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(x) = \sqrt{u_{\text{rel}}(c_{\text{标}})^2 + u_{\text{rel}}(ms)^2 + u_{\text{rel}}(C)^2 + u_{\text{rel}}(A)^2 + u_{\text{rel}}(\text{curve})^2 + u_{\text{rel}}(r)^2 + u_{\text{rel}}(\bar{X})^2 + u_{\text{rel}}(c_{\text{样}})^2} = 0.038\,3。$$

表 4 相对标准不确定度分量表
Table 4 Reverse standard uncertainty

不确定度分量	不确定度来源	值
$u_{\text{rel}}(c_{\text{标}})$	对照品纯度	0.004 6
$u_{\text{rel}}(m_s)$	标准品称量	0.003 47
$u_{\text{rel}}(c)$	梯度标准溶液配制	0.018 2
$u_{\text{rel}}(A)$	Thermo U3000 仪器测定	0.001 43
$u_{\text{rel}}(\text{curve})$	标准曲线拟合	0.028 2
$u_{\text{rel}}(r)$	回收率	0.015 1
$u_{\text{rel}}(\bar{x})$	测定重复性	0.005 51
$u_{\text{rel}}(c_{\text{样}})$	样品前处理定容	0.006 77

合成不确定度: $u_c = u_{\text{rel}}(\bar{x}) \times \bar{x} = 0.038\ 3 \times 0.335 = 0.013\ \text{mg/kg}$ 。

取 $k=2$, $P=95\%$, 则扩展相对标准不确定度 $U = k \times u_c = 0.026\ \text{mg/kg}$, 则果蔬类农产品(黄豆芽)中的 6-苄基腺嘌呤含量可以表示为: $(0.335 \pm 0.026)\ \text{mg/kg}$, $k=2$ (95% 的置信区间)。即: 6-苄基腺嘌呤的含量测定结果出现在 $(0.335 \pm 0.026)\ \text{mg/kg}$ 区间的概率为 95%。

由表 4 可见, 文中不确定度的主要来源是标准曲线的拟合 [$u_{\text{rel}}(\text{curve}) = 0.028\ 2$]、梯度标准溶液配制 [$u_{\text{rel}}(c) = 0.018\ 2$] 以及测定的回收率 [$u_{\text{rel}}(r) = 0.015\ 1$]。曾志杰等^[5]有关液质方法测定豆芽中 6-苄基腺嘌呤含量的合成相对标准不确定度 $u_c = 0.033\ 4$, 略低于文中的合成相对标准不确定度 $0.038\ 3$, 但其未考虑整个前处理定容所引入的不确定度, 分析不够全面。唐韵熙^[6]有关液质方法对豆芽中 4-氯苯氧乙酸、6-苄基腺嘌呤残留量的不确定度评定, 其合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}} = 0.093\ 98$, 远高于文中的不确定度评定的数据, 即使不考虑检测仪器引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(f_m) = 0.04$, 其合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{x}) = 0.079\ 6$, 也高于文中的。唐韵熙^[6]的研究中不确定度的主要来源分别是样品的前处理 [$u_{\text{rel}}(\text{样品}) = 0.057\ 74$]、拟合标准曲线 [$u_{\text{rel}}(\text{curve}) = 0.040\ 113$]、检测仪器 [$u_{\text{rel}}(A) = 0.04$] 以及梯度标准溶液配制 [$u_{\text{rel}}(c) = 0.030\ 16$]。通过比较两者之间的不确定度的主要来源, 作者发现复杂的前处理方式, 引入了大量的不确定度。新的前处理方法简化了前处理步骤, 减少了溶剂的消耗, 有利于环境保护和检验人员的身体健康。

3 结论

对果蔬类农产品中 6-苄基腺嘌呤进行检测时, 采用 QuEChERS 法进行前处理, 能够提升前处理速度, 减少溶剂的消耗, 减少污染, 保护人员身体健康。样品的称取、提取、净化以及定容等过程都会引入不确定度, 但其主要来源于拟合标准工作曲线求得样品浓度过程以及标准溶

液的配制, 而其他因素影响较小。因此, 平时检验检测过程中要注意前处理的规范性, 尽可能选用高精度的 A 级量具以及精确配制标准溶液等。同时应定期对高效液相色谱仪进行保养、期间核查以及检定校准, 以保持仪器状态良好, 降低仪器本身带来的不确定度的影响, 保证测定结果的可靠性。

参考文献

- [1] 丁俊肖, 尹涛, 余翔, 等. 外源赤霉素、6-苄基腺嘌呤及矿物质对水培绿豆芽生长的影响[J]. 植物生理学报, 2011, 47(5): 501-504. DING Jun-zhou, YIN Tao, YU Xiang, et al. Effects of exogenous GA₃, 6-BA and mineral on mung bean sprouts growth[J]. Plant Physiology Journal, 2011, 47(5): 501-504.
- [2] 张志恒, 胡桂仙, 汪雯, 等. 豆芽中 6-苄基腺嘌呤残留的膳食风险评估[J]. 农药学报, 2016(1): 77-85. ZHANG Zhi-heng, HU Gui-xian, WANG Wen, et al. Health risk assessment of 6-benzylaminopurine residue in bean sprouts [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2016, 18(1): 77-85.
- [3] SETYADJI T, JOYCE D C, IRVING D E, et al. Effects of 6-benzylaminopurine treatments on the longevity of harvested Grevillea 'Sylvia' inflorescences[J]. Plant Growth Regulation, 2004, 43: 9-14.
- [4] 国家食品药品监督管理总局, 农业部, 国家卫生和计划生育委员会. 关于豆芽生产过程中禁止使用 6-苄基腺嘌呤等物质的公告: 2015 年第 11 号[S/OL]. (2015-04-13) [2021-02-15]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL0087/118260.html>. China Food and Drug Administration, China Ministry of Agriculture, National Health and Family Planning Commission. Notice concerning the prohibition of the use of substances such as 6-benzyl adenine in the production of bean sprouts (No. 11 of 2015)[S/OL]. (2015-04-13) [2021-02-15]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL0087/118260.html>.
- [5] 曾志杰, 刘红, 李传勇. 豆芽中 6-苄基腺嘌呤残留测量的不确定度评定[J]. 福建分析测试, 2016, 25(3): 19-23. ZENG Zhi-jie, LIU Hong, LI Chuan-yong. Uncertainty evaluation for determination of the residues of 6-benzylaminopurine in beansprout[J]. Fujian Analysis & Testing, 2016, 25(3): 19-23.
- [6] 唐韵熙. 高效液相色谱串联质谱法测定豆芽中 4-氯苯氧乙酸、6-苄基腺嘌呤残留量的不确定度评定[J]. 现代食品, 2021(1): 174-180. TANG Yun-xi. Evaluation of uncertainty in the determination of 4-Chlorophenoxyacetic acid and 6-benzyl adenine residues in bean sprouts by LC/MS/MS[J]. Modern Food, 2021(1): 174-180.
- [7] 马雪丰, 陈果, 秦德萍, 等. QuEChERS-高效液相色谱法对蔬菜中 6-苄基腺嘌呤残留量的测定[J]. 农药, 2016, 55(2): 124-126. MA Xue-feng, CHEN Guo, QIN De-ping, et al. Determination of 6-benzylaminopurine residues in vegetable by QuEChERS-high performance liquid chromatography[J]. Agrochemicals, 2016, 55(2): 124-126.

(下转第 91 页)

硬度。实际应用中可采用硬度较大的螺旋槽与硬度较小的柔性辊相结合方案,这样既能扶正定位不损坏大枣又具有足够驱动力输送大枣精确到达定位模套中。

由表3可知,在推杆作用下花生的定心上料成功率平均97%,能够满足使用要求,但是枣夹花生成功率为91%,相对较低。原因主要是:撑口装置为自动复位,在多次装填花生后,撑口装置黏连了枣肉,造成撑口装置无法复位到位,清理后满足使用要求,实际应用中可设计自清理枣肉装置或改进撑口装置材质。

4 结论

为实现枣夹花生小型自动化功能要求,设计出小型枣夹花生一体机整体机械结构,并对花生上料机构和推杆机构进行了重点分析。通过一体机样机实验验证,采用带推杆助力的三轴自定心上料机构定位成功率较高,空间曲柄滑块机构应用在推杆机构中能够实现稳定传动又不会出现卡死现象。该设计操作便捷,尺寸小巧,但因花生为双瓣结构,推杆推力易造成花生两瓣分离,从而影响装填质量,降低装填成功率,针对这一问题需进一步修正设计方案提高枣夹花生成品率。

参考文献

- [1] 文怀兴, 李新博. 大枣去核机构的设计与分析[J]. 食品与机械, 2013, 29(4): 112-114.
WEN Huai-xing, LI Xin-bo. Design and analysis of a pitting mechanism for jujube[J]. Food & Machinery, 2013, 29(4): 112-114.
- [2] 王瑞元. 我国花生生产、加工及发展情况[J]. 中国油脂, 2020, 45(4): 1-3.
WANG Rui-yuan. Peanut production, processing and development in China[J]. China Oils and Fats, 2020, 45(4): 1-3.
- [3] 王华, 张剑锋. 新型大枣去核机的设计及运动分析[J]. 包装与食品机械, 2020, 38(5): 50-54.
WANG Hua, ZHANG Jian-feng. Design and motion analysis of a new type of jujube pitting machine[J]. Packaging and Food machinery, 2020, 38(5): 50-54.
- [4] 王华, 张剑锋. 基于单片机控制的大枣去核机设计与试验[J]. 食品与机械, 2020, 36(2): 115-118.
WANG Hua, ZHANG Jian-feng. Design and experimental research of jujube core-removing machine based on a single chip microcomputer[J]. Food & Machinery, 2020, 36(2): 115-118.
- [5] 郜海超, 韩海敏, 陈会涛, 等. 小型全自动大枣去核机的设计[J]. 食品与机械, 2018, 34(4): 120-123.
GAO Hai-chao, HAN Hai-min, CHEN Hui-tao, et al. Design of a household and automatic pitting machine for jujube[J]. Food & Machinery, 2018, 34(4): 120-123.
- [6] 郜海超, 韩海敏, 陈会涛, 等. 新型家用便携式大枣去核机的设计研究[J]. 食品工业, 2018, 39(10): 224-227.
GAO Hai-chao, HAN Hai-min, CHEN Hui-tao, et al. Research on design of a new household and portable pitting machine for jujube[J]. The Food Industry, 2018, 39(10): 224-227.
- [7] 郜海超, 韩海敏, 陈会涛, 等. 家用全自动大枣去核机的设计研究[J]. 食品工业, 2019, 40(4): 211-215.
GAO Hai-chao, HAN Hai-min, CHEN Hui-tao, et al. Research on design of household and automatic pitting machine for jujube[J]. The Food Industry, 2019, 40(4): 211-215.
- [8] 高举. 大枣深加工设备与干燥工艺的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017: 31-46.
GAO Ju. Research on deep processing equipment and drying technology for jujube[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2017: 31-46.
- [9] 张红, 陆健, 卢志齐, 等. 一种手持式大枣去核器: 202020906755.9[P]. 2020-05-07.
ZHANG Hong, LU Jian, LU Zhi-qi, et al. A hand-held pitting machine for jujube: 202020906755.9[P]. 2020-05-07.
- [10] 张宝锋, 苏宝龙, 冯鹏, 等. 一种大枣去核机: 201921995704.1[P]. 2020-10-16.
ZHANG Bao-feng, SU Bao-long, FENG Peng, et al. A pitting machine for jujube: 201921995704.1[P]. 2020-10-16.
- [11] 田东. 基于 AT89C51 芯片控制的激光功率计的设计[J]. 西安邮电大学学报, 2014, 19(3): 91-94.
TIAN Dong. A laser power measurement system based on AT89C51 SCM technology[J]. Journal of Xi'an University of Posts and Telecommunications, 2014, 19(3): 91-94.
- [8] 曹玲, 吴嫣艳, 张好琳, 等. 高效液相色谱法测定保健食品中西地那非的不确定度评定[J]. 现代食品科技, 2012(7): 890-893.
CAO Lin, WU Yan-yan, ZHANG Yu-lin, et al. Evaluation uncertainty for determination of sildenafil citrate added in health products by HPLC[J]. Modern Food Science and Technology, 2012(7): 890-893.
- [9] 袁河, 肖晓义, 刘佳, 等. 高效液相色谱法测定食用槟榔中苯甲酸, 山梨酸和糖精钠的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2020, 36(8): 77-81.
YUAN He, XIAO Xiao-yi, LIU Jia, et al. Evaluation of uncertainty in determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in edible betel nut by HPLC[J]. Food & Machinery, 2020, 36(8): 77-81.
- [10] 欧阳丽, 汪辉, 何翊, 等. UPLC-MS/MS 测定猪肝中五氯酚残留量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2019, 35(9): 84-88.
OU-YANG Li, WANG Hui, HE Yi, et al. Evaluation of uncertainty for the determination of pentachlorophenol in pork liver by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2019, 35(9): 84-88.
- [11] 施元旭, 张水锋, 潘项捷, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定豆芽中恩诺沙星、环丙沙星残留量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2020, 36(10): 37-42.
SHI Yuan-xu, ZHANG Shui-feng, PAN Xiang-jie, et al. Evaluation of uncertainty in determination of enrofloxacin and ciprofloxacin residues in bean sprouts by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2020, 36(10): 37-42.

(上接第71页)