

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90133

豇豆中啶虫脒基体标准物质的研制

Preparation of matrix reference material for acetamiprid in cowpeas

刘 燕¹ 殷柯柯¹ 李 博² 庞 泉³ 杨亚琴⁴

LIU Yan¹ YIN Ke-ke¹ LI Bo² PANG Quan³ YANG Ya-qin⁴

(1. 河南省产品质量监督检验院, 河南 郑州 450047; 2. 河南省计量科学研究院,

河南 郑州 450047; 3. 天津市食品安全检测技术研究院, 河北 天津 300000;

4. 河南省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 河南 郑州 450003)

(1. Henan Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Zhengzhou, Henan 450047, China;

2. Henan Institute of Metrology, Zhengzhou, Henan 450047, China; 3. Tianjin Foodsafety Inspection

Technology Institute, Tianjin, Hebei 300000, China; 4. Institute of Agricultural Quality Standards and

Testing Technology, Henan Academy of Agricultural Science, Zhengzhou, Henan 450003, China)

摘要:目的: 建立豇豆中啶虫脒基体标准物质的研制方法。方法: 将新鲜种植的空白豇豆样品粉碎、冻干、添加、混匀、二次冻干、粉碎、过筛、混匀、包装、Co₆₀ 辐照灭菌。采用液相色谱—质谱串联方法进行检测, 基体标准溶液定量校正。通过均匀性、稳定性检测合格后, 采用实验室联合定值的方式进行测量定值。结果: 该方法制备的样品易于贮藏、运输和稳定保存, 均匀性、稳定性良好, 其啶虫脒特性值为 $(0.283\ 7 \pm 0.008\ 5)$ mg/kg ($k=2$)。结论: 试验制备的豇豆中啶虫脒基体标准物质符合国家计量技术规范中均匀性、稳定性要求, 准确度良好, 能够应用于检测过程中质量控制、分析仪器校准、检测方法确认评估等工作。

关键词: 啶虫脒; 基体标准物质; 豇豆冻干粉; 定值与评价

Abstract: **Objective:** To establish a method for the preparation of acetamiprid matrix reference material in cowpeas. **Methods:** Planted fresh blank cowpea which meets the requirements of reference material development was selected as the research object to obtain dry powder after crushed, freeze-dried, added, mixed, twice freeze-dried, crushed, screened, mixed, packaged and Co₆₀ irradiation sterilized. The dry powder sample was determined by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) and calibrated for quantitative determination by matrix standard solution. After homogeneity and stability studies, coordinated

value was determined by 9 laboratories and the uncertainty was evaluated. **Results:** The prepared sample of cowpea freeze-dried powder had good homogeneity and stability, for which it was convenient to storage transport and preserve in stable status during the testing time. The property value and expanded uncertainty of acetamiprid was $(0.283\ 7 \pm 0.008\ 5)$ mg/kg ($k=2$), certified by 9 independent laboratories. **Conclusion:** The matrix reference material prepared by this method has good homogeneity, stability and accuracy in request of the national metrology technical specification, which can be used in the quality control in process of testing, calibration of analytical instruments and development and verification of testing method, etc.

Keywords: acetamiprid; matrix reference material; cowpea freeze-dried powder; coordinated value and evaluation

啶虫脒 (acetamiprid) 又名乙虫脒、吡虫清, 属于氯化烟碱类化合物, 现常作为氨基甲酸酯、有机磷类农药替代品用于农业病虫害的控制^[1]。2020—2021 年, 广东^[2]、上海^[3]、福州^[4]、海南等地农产品市场监督抽检中不断有啶虫脒超标出现, 实验室农产品日常监测工作中豇豆中啶虫脒检出率也较高。豇豆是花果同期作物, 菜农在豇豆收获期施用农药控制花期病虫害容易导致农药安全间隔期无法保证, 造成农残超标。啶虫脒是广谱高效杀虫剂^[5], 当被大剂量施用于农作物时也会造成农残超标。

基体标准物质^[6-8]是具有实际样品特性并具有足够均匀性和稳定性特性值的物质或者材料, 由于其目标化合物比基体更接近真实检测样品, 能有效降低检测过程中的基体效应, 保障检测结果准确性^[9-19], 被广泛应用于实验室质量控制工作。截至 2021 年, 中国基体标准物质

基金项目: 国家市场监督管理总局科研项目 (编号: SZX-2020SC-02); 河南省市场监督管理局科技攻关计划项目 (编号: 2021sj25)

作者简介: 刘燕 (1979—), 河南省产品质量监督检验院高级工程师, 硕士。E-mail: liuyan565356@163.com

收稿日期: 2022-02-22

有 36 种,涉及水、土壤、水产、污水污泥、茶叶、浓缩苹果汁等类别。然而果蔬农产品基质水分含量高、易腐烂变质,基体标准物质常规制备以液体、果蔬浆添加稳定剂、增稠剂、防腐剂为主,技术成本高、稳定性不易保持,而且成品不方便贮藏运输。传统高温烘干、喷雾干燥工艺制备的样品复溶品质差、农残添加物易分解。冷冻干燥技术^[20-21]生产的果蔬冻干粉能克服以上工艺技术缺陷,采用该技术制备的标准物质复水性好,复溶后的产品能最大程度保留原产品特性并且水分含量易于控制,方便贮藏和运输,且均匀性和稳定性良好。研究拟以豇豆为基体,制备啉虫脒豇豆基体标准物质,旨在为加强农产品质量安全控制、评估农残膳食风险水平、制修订食品安全标准工作提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

豇豆:无农药喷洒,农科院有机试验田;

农药啉虫脒溶液标准物质 GBW(E)081861:标准值 1 000.0 $\mu\text{g/mL}$,扩展不确定度 9 $\mu\text{g/mL}$ ($k=2$),农业部环境质量监督检验检测中心;

甲醇、乙腈:色谱纯,霍尼韦尔贸易(上海)有限公司;

丙酮:色谱纯,烟台市双双化工有限公司;

甲酸、乙酸铵:色谱级,天津市科密欧化学试剂有限公司;

陶瓷均质子(Agilent5982-9313)、萃取盐提取包(Agilent Bond Elut EN5982-5650)、吸附剂硫酸镁净化管(Agilent5982-5056):安捷伦科技有限公司。

1.2 仪器与设备

液相色谱质谱联用仪:Waters TQS 型,美国 Waters 公司;

冷冻干燥机:SCIENTZ-12ND 型,宁波新芝公司;

电子分析天平:XA205DV 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

涡旋混合器:IKA MS3 型,德国 IKA 公司;

冷冻离心机:CT 14RD TECHCOMP 型,北京天美科学仪器有限公司;

24 位氮吹仪:DC-24 型,上海安普实验科技股份有限公司;

打碎磨粉机:800Y 型,中国永康市铂欧五金制品有限公司;

去离子水发生器:Milli-Q 型,美国 Millipore 公司;

三维混合机:SYH-1 型,江苏天力干燥工程有限公司;

钴源工业辐射装置: Co_{60} ,河南省科学院同位素研究所辐照中心。

1.3 试验方法

1.3.1 基体标准物质制备 取空白阴性豇豆样品 25 kg

粉碎至软糊状,放入冻干机托盘预冷冻后冻干处理。出仓打粉过 40 目筛,得到空白基质标准物质。取 2 L 大烧杯,将设计量的啉虫脒农药用丙酮稀释至一定体积,分 3 次倒入装有 2.0 kg 空白基体标准物质的大烧杯中不断搅拌,液体没过空白基体标准物质,继续搅拌 3 min,加玻璃表面皿放置于通风橱内等待溶剂自然挥发至接近物料上表面。将物料于真空度 0.001 Pa 下冻干 48 h,粉碎过 40 目筛,于温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 35% 下低速混匀 36 h,水分保持在 5% 以下。混匀的样品由检验员在干燥仓内手动分装至 5 mL 螺旋口棕色储液瓶,并装入铝箔袋抽真空封口包装,每单元 5 g/瓶。集中采用钴源工业辐射装置辐照处理,辐照剂量 11 kGy,辐照时间 1 h,于超低温冰箱贮藏备用。

1.3.2 基体标准物质啉虫脒含量测定 根据文献^[22-23]并修改。

(1) 样品处理:称取 1.000 g 样品(精确至 0.001 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入 9 mL 超纯水涡旋混匀使其复溶,静置 20 min。参照 GB 23200.121—2021 中的 QuEChERS 前处理方法进行提取和净化。继续加入 10 mL 乙腈、陶瓷均质子剧烈振荡 1 min,加入萃取盐包继续剧烈振荡 1 min,4 $^{\circ}\text{C}$ 、5 000 r/min 离心 5 min,取 6 mL 上清液加入含有净化吸附剂和硫酸镁的 15 mL 净化管中涡旋混匀 1 min,5 000 r/min 离心 5 min,取上清液过 Captiva RC 有机滤膜,上 LC-MS/MS 测试,采用基体标准溶液外标法定量检测。以 1.000 g 阴性样品(精确至 0.001 g)为对照,得空白基质标准溶液。

(2) 液相色谱条件:色谱柱为 HSS T3 2.1 mm $\times$ 100 mm $\times$ 1.8 μm ;流动相 A 为 5 mmol/L 乙酸铵+0.1% 甲酸;流动相 B 为乙腈;流速 0.3 mL/min;色谱柱温度 40 $^{\circ}\text{C}$;进样量 2 μL ,按表 1 进行梯度洗脱。

(3) 质谱条件:电离模式为 ESI⁺;多反应 MRM 监测;去溶剂温度 500 $^{\circ}\text{C}$,去溶剂气流速 1 000 L/Hr,雾化气压力 0.7 MPa,离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$,气帘流速 150 L/Hr,毛细管电压 2.5 kV,锥孔电压 30 V;啉虫脒多反应监测

表 1 液相色谱梯度洗脱条件

Table 1 Conditions of gradient elution in HPLC

洗脱时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	90	10
1.0	90	10
5.0	50	50
7.0	0	100
10.0	0	100
10.1	90	10
12.0	90	10

母离子(m/z) 223, 定量子离子(m/z) 126, 定性子离子(m/z) 99。

1.3.3 方法学验证 称取 1.000 g 阴性样品(精确至 0.001 g)于 50 mL 塑料离心管中,精密加入适量吡虫脒标准溶液,使其含量约为 0.25,0.50 mg/kg,混匀后按 1.3.2 中样品处理方法制得样品加标回收测定液,供 LC-MS/MS 上机测试。

1.3.4 均匀性检验 按 JJF 1343—2012 执行。采用单因素方差分析(F 检验)对检测数据进行统计分析^[24]。

1.3.5 稳定性检验 按 JJF 1343—2012 执行,采用同步稳定性评估方法以减少评估各时间点测量结果的离散型。考察-18 ℃贮藏条件下的长期稳定性和 30 ℃传递过程的短期稳定性。

(1) 长期稳定性:随机抽样,采用先密后疏的原则选取时间间隔为 0,1,3,6,12,24 周,每个时间点抽取 3 个样品,每个样品平行测定 3 次,并采用线性拟合方程模型进行统计分析。

(2) 短期稳定性:采用 t 检验法,选取时间间隔为 0,1,2,4,7 d,每个时间点抽取 3 个样品,每个样品平行测定 3 次取平均值。

1.3.6 合作定值 采用 9 家通过资质认定的具有技术权威性的检验检测机构作为合作定值实验室,编号分别为 1~9,每个实验室 3 个样品,每个样品平行测定 3 次,通过 Grubbs 和 Cochran 检验进行数据处理,剔除离可疑值和离群值,将剩余的数据取总平均值作为制备基体标准物质的特性量值。

(1) 格拉布斯(Grubbs)检验:按式(1)、式(2)对 9 家合作定值实验室内检测数据是否有显著差异进行验证评估。

$$U_{\min} < \lambda(0.05, 9) \times s, \tag{1}$$

$$U_{\max} < \lambda(0.05, 9) \times s, \tag{2}$$

式中:

$U_{\min}$ ——各实验室内检测结果最小值与平均值的差

值的绝对值;

$U_{\max}$ ——各实验室内检测结果最大值与平均值的差值的绝对值;

s ——各实验室内检测数据标准偏差。

查 $\lambda(0.05, 9) = 2.215$, 如果式(1)、式(2)同时成立,说明该实验室内数据无离群值。否则剔除离群值,并重新进行 Grubbs 检验直至最后剩余的数据均能通过该检验。

(2) 科克伦(Cochran)检验:按式(3)对 9 家合作定值实验室测定结果平均值是否等精度进行验证评估。

$$c = S_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m S_i^2, \tag{3}$$

式中:

S_i^2 ——各合作定值实验室检测结果方差;

$S_{\max}^2$ ——方差最大值。

如果 $C < C(0.05, 9, 9)$, 表明各检测机构数据平均值等精度,数据合格;如果 $C > C(0.05, 9, 9)$, 需剔除该合作定值机构离群值重新进行检验,直至数据通过 Cochran 检验。

(3) 参与定值设备及规格型号:见表 2。

1.3.7 基体标准物质不确定度评估 依据标准物质统计方法指南^[25]规定,评估合作定值方法得到定值结果的不确定度,考察均匀性、稳定性、合作定值测定和 B 类不确定度共同的贡献。

(1) 均匀性标准不确定度 u_{bb} 评估:通过 F 法检验均匀性良好的基体标准物质考察均匀性引入的标准不确定度。

$$u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{(S_1^2 - S_2^2)/n}, \tag{4}$$

式中:

S_1 ——组间标准偏差;

S_2 ——组内标准偏差。

(2) 稳定性标准不确定度 u_s 评估:采用趋势分析法,考察线性关系斜率随样品稳定性变化的变化值。该研究考察了长期稳定性引入的不确定度 u_{ls} 和短期稳定

表 2 仪器品牌和型号

Tab 2 Instrument brand and model

机构编号	仪器品牌型号	色谱柱规格型号
1	Waters TQS micro 型	Waters C ₁₈ , 2.1 mm×100 mm, 1.8 μm
2	Waters TQSQuantiva HJ- 0060 型	AccucoreAQ 2.1 mm×150 mm, 2.6 μm
3	Agilent 6460 型	AgilentZorbax Eclipse Plus C ₁₈ , 2.1 mm×100 mm, 3.5 μm
4	ABS TRIPLE QUAD 型	ZorbaxEclipse Plus RRHD C ₁₈ , 2.1 mm×100 mm, 1.8 μm
5	Waters TQS 型	HSS T3 2.1 mm×100 mm, 1.8 μm
6	岛津 LCMS-8050 型	CORTECS UPLC C ₁₈ , 2.1 mm×50 mm, 1.6 μm
7	Agilent 6460 型	ZorbaxEclipse Plus RRHD C ₁₈ , 2.1 mm×50 mm, 1.8 μm
8	ABS TRIPLE QUAD5500 型	Kinete® XBiphenyl 100A 3.0 mm×50 mm, 2.6 μm
9	岛津 LC-40D 型	OSAKA SODA CAPCELL PAK C ₁₈ MG II, 2.0 mm×100 mm, 5 μm

性引入的不确定度 u_{sts} , 稳定性不确定度按式(5)计算。

$$u_{\text{s}} = s(\beta_1) \times d, \quad (5)$$

式中:

u_{Its} ——长期稳定性标准不确定度;

u_{sts} ——短期稳定性标准不确定度;

$s(\beta_1)$ —— β_1 的标准偏差;

d ——保存期限。

(3) 合作定值测定引入 A 类标准不确定度 u_{charA} 评估: 由 9 家检验检测机构采用同种方法对生产的基体标准物质定值, 参与机构检测数据的总平均值作为特性值, 合作定值测定引入的标准不确定度按式(6)计算。

$$u_{\text{charA}} = \frac{S}{\sqrt{m}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{m(m-1)}}, \quad (6)$$

式中:

S ——各检验检测机构定值结果平均值的标准偏差;

$\bar{X}_i$ ——各检验检测机构实验室定值结果的平均值;

$\bar{\bar{X}}$ ——所有参加定值的检验检测机构实验室定值结果总的平均值;

m ——合作定值机构数量。

(4) 合作定值引入 B 类标准不确定度 u_{charB} 评估: 包含样品称量引入的相对标准不确定度 u_{relB1} 、标准物质纯度引入的相对标准不确定度 u_{relB2} 、体积引入的相对标准不确定度 u_{relB3} 、实验室温度引入的相对标准不确定度 u_{relB4} 和溶液移取引入的相对标准不确定度 u_{relB5} 。

$$u_{\text{relB}} = \sqrt{u_{\text{relB1}}^2 + u_{\text{relB2}}^2 + u_{\text{relB3}}^2 + u_{\text{relB4}}^2 + u_{\text{relB5}}^2}, \quad (7)$$

$$u_{\text{charB}} = u_{\text{relB}} \times x. \quad (8)$$

称量使用万分之一天平, 最小分度值为 $d = 0.1 \text{ mg}$, 区间半宽 $D_{\text{a}} = 0.05 \text{ mg}$, 服从均匀分布 $k = \sqrt{3}$, $u_{\text{relB1}} = \frac{D_{\text{a}}}{k \times m_{\text{称重}}} = 2.907 \times 10^{-5}$ 。

标准物质证书标明啉虫脒标准值为 $1\,000 \mu\text{g/mL}$, 扩展不确定度为 $9 \mu\text{g/mL}$ ($k = 2$), 服从矩形分布 $k = \sqrt{3}$,

$$u_{\text{relB2}} = \frac{9}{2 \times \sqrt{3} \times 1\,000}。$$

标准溶液储备和定容在 20°C 下使用 $10, 200 \text{ mL}$ A 级容量瓶, 查 JJG 196—2002, $10, 200 \text{ mL}$ 容量瓶的容量允差分别为 $\pm 0.020, \pm 0.10 \text{ mL}$, 服从三角分布 $k = \sqrt{6}$,

$$u_{\text{relB3}} = \sqrt{\left(\frac{0.02}{\sqrt{6} \times 10}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{\sqrt{6} \times 200}\right)^2} = 0.000\,82。$$

实验室温度保持在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 标准溶液配制和稀释使用的乙腈体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3} \text{ L/}^\circ\text{C}$, 标准溶液定容使用 $10, 200 \text{ mL}$ A 级容量瓶, 服从均匀分布, 故

$$u_{\text{relB4}} = \sqrt{\left(\frac{10 \times 5 \times 1.37 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 10}\right)^2 + \left(\frac{200 \times 5 \times 1.37 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 100}\right)^2} = 0.005\,59。$$

标准溶液定容过程转移液体使用 $5, 10 \text{ mL}$ 移液管, 其允差分别为 $\pm 0.015, \pm 0.020 \text{ mL}$, 服从三角分布 $k =$

$$\sqrt{6}, \text{ 故 } u_{\text{relB5}} = \sqrt{\left(\frac{0.015}{\sqrt{6} \times 5}\right)^2 + \left(\frac{0.020}{\sqrt{6} \times 10}\right)^2} = 0.001\,40。$$

(5) 合成扩展标准不确定度: 上述各不确定度分量合成标准不确定度 u_{CRM} , 乘以包含因子 k , 即为基体标准物质的扩展不确定度 U_{CRM} 。

$$U_{\text{CRM}} = k \times u_{\text{CRM}} = k \sqrt{u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{Its}}^2 + u_{\text{sts}}^2 + u_{\text{charA}}^2 + u_{\text{charB}}^2}。 \quad (9)$$

2 结果与分析

2.1 方法学验证

通过添加不同含量水平的啉虫脒标准物质测定其加标回收率, 由表 3 可知, 回收率为 $99.5\% \sim 105.6\%$, 相对标准偏差 $\leq 2\%$, 验证结果满足定值要求。

2.2 基体标准物质均匀性检验

随机从封装好的单元中抽取 15 个样品进行均匀性检测, 每个样品测定 3 次, 结果见表 4。检验结果采用单因素方差分析法 (F 检验法) 进行统计分析, $F < F_{(0.05, 14, 30)}$, 均匀性分析结果判定良好。

2.3 基体标准物质稳定性检验

2.3.1 短期稳定性 由表 5 可知, $|\beta_1| < t_{(0.05, 3)} \times s(\beta_1)$, 说明直线拟合方程的斜率不显著, 因此该标准物质在 7 d 内 30°C 的温度条件下特性值的变化符合要求, 能够保持稳定。

2.3.2 长期稳定性 由表 6 可知, $|\beta_1| < t(0.05, 4) \times s(\beta_1)$, 说明该直线拟合方程的斜率不显著, 标准物质中的啉虫脒含量在 -18°C 下、24 周内无显著增加或者减少的趋势, 因此豇豆粉中的啉虫脒基体标准物质长期稳定性良好。

2.4 基体标准物质合作定值

对 9 家检验检测机构的测量数据首先采用 Grubbs

表 3 回收率测定结果[†]

Table 3 Recovery results

添加水平/(mg · kg ⁻¹)		回收率/%						RSD/%
0.25	99.5	100.8	102.5	102.9	103.2	105.0		1.86
0.50	105.5	105.6	105.6	103.0	101.6	103.6		1.63

检验,查表得 $\lambda(0.05,9)=2.215$,考察各家实验室内检测数据的最小值残差 $U_{\min}<\lambda(0.05,9)\times s$ 和最大值残差 $U_{\max}<\lambda(0.05,9)\times s$,经过考察9家检验检测机构数据均

表 4 均匀性统计结果[†]

Table 4 Statistical analysis results of homogeneity testing

组内 1/ (mg · kg ⁻¹)	组内 2/ (mg · kg ⁻¹)	组内 3/ (mg · kg ⁻¹)	组内平均值/ (mg · kg ⁻¹)
0.291 9	0.291 3	0.293 0	0.292 0
0.289 1	0.293 8	0.288 6	0.290 5
0.292 7	0.294 7	0.295 1	0.294 2
0.298 1	0.291 7	0.289 2	0.293 0
0.293 1	0.293 3	0.280 5	0.289 0
0.293 2	0.291 7	0.286 6	0.290 5
0.285 4	0.286 5	0.291 6	0.287 8
0.293 9	0.295 0	0.294 8	0.294 6
0.291 3	0.289 7	0.288 5	0.289 8
0.293 1	0.291 4	0.291 2	0.291 9
0.290 3	0.289 0	0.291 3	0.290 2
0.286 3	0.294 3	0.286 3	0.288 9
0.288 0	0.283 5	0.289 3	0.286 9
0.288 3	0.281 6	0.294 3	0.288 1
0.287 4	0.289 6	0.284 5	0.287 2
$A_{\text{ve,homo}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$			0.290 3
组间差方和			0.000 248
组内差方和			0.000 379
组间自由度			14
组内自由度			30
组间方差			1.768 24E-05
组内方差			1.263 68E-05

[†] $F=1.399, F_{(0.05,14,30)}=2.31$ 。

表 5 短期稳定性结果统计[†]

Table 5 Statistical analysis results of short-term stability testing

时间/ d	样品 1/ (mg · kg ⁻¹)	样品 2/ (mg · kg ⁻¹)	样品 3/ (mg · kg ⁻¹)	平均值/ (mg · kg ⁻¹)
0	0.289 3	0.291 8	0.288 0	0.289 7
1	0.289 1	0.291 1	0.288 3	0.289 5
2	0.290 5	0.291 4	0.292 8	0.291 6
4	0.289 7	0.290 1	0.289 2	0.289 7
7	0.288 4	0.288 0	0.287 1	0.287 8
$A_{\text{ve,short}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$			0.289 7	

[†] $S^2=1.44\text{E}-06, \beta_1=-0.000\ 29, \beta_0=0.290\ 49, s(\beta_1)=0.000\ 216\ 5, t(0.05, 3)=3.18, t(0.05, 5)\times s(\beta_1)=0.000\ 688\ 4$ 。

通过 Grubbs 检验。继续采用科克伦法检验各家实验室平均值间是否等精度,查表得 $C(0.05,9,9)=0.266$,计算得出 $C=0.263\ 7$ 并且满足 $C<C(0.05,9,9)$ 。由表 7 可知,参与定值的 9 家检验检测机构数据均通过 Cochran 检验,最终取 9 家定值机构检测数据的总平均值 0.283 7 mg/kg 作为标准物质的特性量值。

2.5 基体标准物质不确定度评估

根据均匀性检验分析结果可知,标准物质是均匀的,在 $S_1^2>S_2^2$ 情况下,均匀性引入的相对标准不确定度 $u_{\text{relbb}}=$

$\frac{u_{\text{bb}}}{x}=0.004\ 572$;稳定性引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rels}}=$

$\frac{u_s}{x}=\frac{\sqrt{u_{\text{its}}^2+u_{\text{sts}}^2}}{x}=0.009\ 51$;合作定值测定过程引入的 A

类相对标准不确定度 $u_{\text{rel(charA)}}=\frac{u_{\text{charA}}}{x}=0.008\ 54$;B 类相

对 标 准 不 确 定 度 $u_{\text{relB}}=$

$\sqrt{u_{\text{relB1}}^2+u_{\text{relB2}}^2+u_{\text{relB3}}^2+u_{\text{relB4}}^2+u_{\text{relB5}}^2}=0.006\ 4$,故合作定

值 引 入 的 相 对 标 准 不 确 定 度 $u_{\text{rel(char)}}=$

$\sqrt{0.008\ 54^2+0.006\ 4^2}=0.010\ 7$ 。经计算,合成扩展标准

不 确 定 度 $u_{\text{CRM}}=k\times u_{\text{CRM}}=k\cdot x$

$\sqrt{u_{\text{relbb}}^2+u_{\text{rels}}^2+u_{\text{rel(charA)}}^2+u_{\text{relB}}^2}=0.008\ 5$ 。

3 结论

通过冻干技术、样品外源加标、Co₆₀ 辐照灭菌相结合工艺,采用液相色谱—质谱串联法检测、基质标准溶液校正定量以及多家实验室合作定值的方式建立了一种豇豆中啮虫脒基体标准物质的制备方法。结果表明,该方法工艺简单,易于生产控制,制备的基体标准物质极大程度保留了基质样品本底特征,样品复原性、均匀性、稳定性均良好,通过 9 家实验室合作定值最终确定特性值为(0.283 7±0.008 5) mg/kg ($k=2$)。制备的产品可用于

表 6 长期稳定性结果统计[†]

Table 6 Statistical analysis results of long-term stability testing

时间/ 周	样品 1/ (mg · kg ⁻¹)	样品 2/ (mg · kg ⁻¹)	样品 3/ (mg · kg ⁻¹)	平均值/ (mg · kg ⁻¹)
0	0.289 3	0.291 8	0.288 0	0.289 7
1	0.290 2	0.290 6	0.290 6	0.290 5
3	0.288 6	0.289 2	0.289 2	0.289 0
6	0.289 5	0.289 3	0.289 9	0.289 6
12	0.288 5	0.288 0	0.287 4	0.288 0
24		0.289 1	0.288 8	0.289 0
$A_{\text{ve,long}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$			0.289 3	

[†] $S^2=8.06\text{E}-07, \beta_1=-0.000\ 16, \beta_0=0.290\ 58, s(\beta_1)=9.298\ 43\text{E}-05, t(0.05, 4)=2.78, t(0.05, 4)\times s(\beta_1)=0.000\ 258\ 5$ 。

表 7 9 家实验室合作定值结果[†]
Table 7 Cooprative fixed value of 9 laboratories

机构编号	结果 1	结果 2	结果 3	结果 4	结果 5	结果 6	结果 7	结果 8
1	0.296 2	0.295 7	0.292 9	0.296 2	0.291 9	0.298 6	0.296 5	0.292 4
2	0.279 2	0.277 1	0.279 9	0.279 7	0.278 0	0.275 1	0.274 6	0.278 9
3	0.278 3	0.278 0	0.278 5	0.272 8	0.276 9	0.278 9	0.276 7	0.276 9
4	0.273 7	0.273 7	0.283 4	0.266 4	0.274 0	0.267 4	0.273 9	0.273 8
5	0.291 1	0.292 6	0.291 7	0.286 7	0.285 8	0.288 6	0.288 3	0.286 1
6	0.283 3	0.281 1	0.278 9	0.281 4	0.275 1	0.286 6	0.283 0	0.281 2
7	0.284 1	0.288 9	0.287 4	0.283 0	0.285 2	0.279 6	0.287 4	0.285 9
8	0.298 6	0.296 2	0.293 8	0.294 9	0.292 8	0.288 4	0.283 3	0.289 4
9	0.279 8	0.281 5	0.280 4	0.277 9	0.279 4	0.287 9	0.283 0	0.286 5
机构编号	结果 9	$\bar{x}$	$U_{\min}$	$U_{\max}$	S	$\lambda(0.05,9) \times S$	S^2	C_1
1	0.297 3	0.295 3	0.003 4	0.003 3	0.002 34	0.005 185	5.480 0E-06	0.049 7
2	0.279 5	0.278 0	0.003 4	0.001 9	0.001 99	0.004 415	3.972 5E-06	0.036 0
3	0.271 6	0.276 5	0.004 9	0.002 4	0.002 58	0.005 718	6.663 6E-06	0.060 5
4	0.273 5	0.273 3	0.006 9	0.010 1	0.004 82	0.010 677	2.323 6E-05	0.211 0
5	0.290 7	0.289 1	0.003 3	0.003 5	0.002 55	0.005 653	6.512 5E-06	0.059 1
6	0.280 6	0.281 2	0.006 2	0.005 4	0.003 17	0.007 025	1.005 9E-05	0.091 3
7	0.289 3	0.285 6	0.006 0	0.003 7	0.003 09	0.006 841	9.537 8E-06	0.086 6
8	0.283 7	0.291 2	0.007 9	0.007 4	0.005 39	0.011 941	2.906 3E-05	0.263 7
9	0.288 6	0.282 8	0.004 9	0.005 8	0.003 96	0.008 769	1.567 4E-05	0.142 2

[†] $\bar{x}=0.283\ 7$ 。

检测设备期间核查、新方法确认与验证、实验室间组织比对等实验室质量管理工作。

鉴于农残多残留基体标准物质有着更广泛的应用面,且考虑市场实际需求该研究同时进行了以豇豆为基体的啉虫脒、啉菌酯、氯虫苯甲酰胺和噻虫嗪多残留协同研究。稳定性保持和精准定值是多残留标准物质制备的关键控制点,但该研究多残留稳定性控制尚未达到目标物协同正相关预期,下一步将继续加强多残留基体标准物质的保存工艺研究。农产品基体种类繁多,农残问题复杂,市场需求量大,农残基体标物设计上应以市场急需和突发情况为主,同时拓宽特性量值种类,提升定值技术水平。

参考文献

[1] 王岱峰, 王宇颖, 李世忠, 等. 啉虫脒在榛子中的残留分析及膳食风险评估[J]. 农药, 2020, 59(11): 829-832.
WANG Dai-feng, WANG Yu-ying, LI Shi-zhong, et al. Residue and dietary intake risk assessment of acetamiprid in hazelnut[J]. Agrochemicals, 2020, 59(11): 829-832.

[2] 广东省市场监督管理局. 广东省市场监督管理局关于 11 批次食品不合格情况的通告(2021 年第 17 期)[EB/OL]. [2021-05-27]. http://amr.gd.gov.cn/zwgk/zdlyxxgk/cjjc/spcj/content/post_3298908.html.

Guangdong Provincial Administration of Market Supervision. Notice of the Guangdong Provincial Administration of market supervision on the 11 batches of non-conformity food products (2021No.17) [EB/OL]. [2021-05-27]. http://amr.gd.gov.cn/zwgk/zdlyxxgk/cjjc/spcj/content/post_3298908.html.

[3] 上海市市场监督管理局. 上海市市场监督管理局 2020 年第 13 期省级食品安全监督抽检信息(2020 年第 13 期)[EB/OL]. [2021-04-15]. <http://scjgj.sh.gov.cn/922/20200424/2c9bf2f67183555b0171869cfdff2f59.html>.
Shanghai Municipal Administration of Market Supervision. The 13th Notice of the Shanghai Food Safety Supervision and Inspection Information in 2020(2020No.13) [EB/OL].[2021-04-15]. <http://scjgj.sh.gov.cn/922/20200424/2c9bf2f67183555b0171869cfdff2f59.html>.

[4] 福州市市场监督管理局. 福州市市场监督管理局 2020 年食品安全监督抽检信息通告第 3 期(2020 年第 3 期)[EB/OL]. [2021-05-17]. http://scjgj.fuzhou.gov.cn/zz/xxgk/tzgg/202001/t20200117_3181500.htm.
Fuzhou Municipal Administration of Market Supervision. The 3th Notice of the Fuzhou Food Safety Supervision and Inspection Information in 2020(2020 No.3) [EB/OL]. [2021-05-17]. http://scjgj.fuzhou.gov.cn/zz/xxgk/tzgg/202001/t20200117_3181500.htm.

[5] XU T, MIAO J J, CHEN Y W, et al. The long-term environmental risks from the aging of organochlorine pesticide lindane[J]. Environ

- Int, 2020, 141: 105778.
- [6] 全国标准物质计量技术委员会. 标准物质通用术语和定义: JJF 1005—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 202-205.
- National Technical Committee for Standard Material Measurement. General terms definitions used in connection with reference materials: JJF 1005—2016 [S]. Beijing: China Standard Press, 2016: 202-205.
- [7] 全国标准物质计量技术委员会. 标准物质定值的通用原则及统计学原理: JJF1343—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 77-78.
- National Technical Committee for Standard Material Measurement. General and statistical principles for characterization of reference materials: JJF1343—2012[S]. Beijing: China Standard Press, 2012: 77-78.
- [8] 刘素丽, 王宏伟, 赵梅, 等. 食品中基体标准物质研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(1): 8-13.
- LIU Su-li, WANG Hong-wei, ZHAO Mei, et al. Research progress of matrix reference materials for food[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(1): 8-13.
- [9] 王璐, 彭伟, 何沛桥, 等. 芹菜中 7 种农药及其代谢物基体标准物质的制备[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6 378-6 385.
- WANG Lu, PENG Yi, HE Pei-qiao, et al. Preparation of 7 pesticides and their metabolites matrix reference materials in celery[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(18): 6 378-6 385.
- [10] 张圆圆, 刘磊, 李娜, 等. 农药残留检测中不同蔬菜的基质效应[J]. 农药学报, 2019, 21(3): 327-337.
- ZHANG Yuan-yuan, LIU Lei, LI Na, et al. Matrix effects in pesticide residue analysis in various vegetable samples [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2019, 21(3): 327-337.
- [11] 许晓敏, 李凌云, 林桓, 等. 基质效应对液相色谱串联质谱分析农药残留的影响研究[J]. 农产品质量与安全, 2019(6): 11-15, 20.
- XU Xiao-min, LI Ling-yun, LIN Heng, et al. Research of influence of matrix effect on analysis of pesticide residues by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2019(6): 11-15, 20.
- [12] 成长玉, 钟慈平, 黄丽娟, 等. 黄瓜中毒死蜱残留基体标准物质的研制[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6 356-6 361.
- CHENG Chang-yu, ZHONG Ci-ping, HUANG Li-juan, et al. Preparation of matrix reference material for chlorpyrifos residues in cucumber[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(18): 6 356-6 361.
- [13] 段凤敏, 孙力元, 保志娟, 等. 茶叶中重金属检测的质量控制及标准物质研究进展[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(23): 31-34, 43.
- DUAN Feng-min, SUN Li-yuan, BAO Zhi-juan, et al. Research progress of quality control of heavy metal detection and reference material in tea[J]. Anhui Agric Sci, 2020, 48(23): 31-34, 43.
- [14] 袁磊, 林芳, 王松, 等. 乳粉中三聚氰胺标准物质的制备[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3 482-3 489.
- YUAN Lei, LIN Fang, WANG Song, et al. Preparation of melamine reference material in milk powder[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(11): 3 482-3 489.
- [15] 吕欧, 李涛, 王豆, 等. 氨基甲酸酯类农药残留基质控样品的制备与评价: 以灭多威为例[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(24): 8 549-8 503.
- LU Ou, LI Tao, WANG Dou, et al. Preparation and evaluation of quality control samples of carbamate pesticide residues: A case study of methomyl[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(24): 8 549-8 503.
- [16] 王书舟, 李俊玲, 包小兵, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定面制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其衍生物的优化研究[J]. 江苏预防医学, 2020, 31(2): 130-132, 136.
- WANG Shu-zhou, LI Jun-ling, BAO Xiao-bing, et al. Optimization of detection method for deoxynivalenol and its derivatives in flour products by ultra performance liquid chromatography coupled tandem mass spectrometry[J]. Jiangsu J Prev Med, 2020, 31(2): 130-132, 136.
- [17] LIU S L, WANG H W, ZHAO M, et al. Research progress of matrix reference materials for food[J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(1): 8-13.
- [18] YANG M R, LIU F, WANG M, et al. New matrix certified reference material for accurate measurement of ciprofloxacin residue in egg[J]. Anal Bioanal Chem, 2020, 412: 635-645.
- [19] 牛欣宁, 王步军. 玉米粉中伏马毒素 FB₁ 基体标准物质的评价[J]. 作物学报, 2020, 46(7): 1 128-1 133.
- NIU Xin-ning, WANG Bu-jun. Evaluation of matrix reference material of fumonisins FB₁ in corn flour[J]. Acta Agronomica Sinica, 2020, 46(7): 1 128-1 133.
- [20] 韦云伊, 程忠, 雷霆德, 等. 响应面法优化火龙果真空冷冻干燥工艺[J]. 食品与机械, 2021, 37(7): 200-206.
- WEI Yun-yi, CHENG Zhong, LEI Ting-de, et al. Optimization of vacuum freeze-drying of pitaya by response surface methodology[J]. Food & Machinery, 2021, 37(7): 200-206.
- [21] 马荣朝, 秦文, 李素清. 三种干燥方法对蔬菜干制品品质的影响研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 219-223.
- MA Rong-chao, QIN Wen, LI Su-qing. Effects of three drying methods on qualities of dried vegetables[J]. Food Science, 2008, 29(8): 219-223.
- [22] 刘飞波, 王希, 刘水平. 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[J]. 食品与机械, 2021, 37(11): 67-71.
- LIU Fei-bo, WANG Xi, LIU Shui-ping. Evaluation of the uncertainty for determination of 6-benzyladenine in soybean sprouts by QuEChERS-HPLC high-performance liquid chromatography [J]. Food & Machinery, 2021, 37(11): 67-71.

(下转第 126 页)