

山药粉中甲萘威残留分析基体标准物质研制

Preparation of matrix reference material for carbaryl residues in Chinese yam flour

霍思宇^{1,2} 耿旭浩^{1,2} 余丽波^{1,3} 陈冬东¹ 彭涛¹

HUO Siyu^{1,2} GEN Xuhao^{1,2} YU Libo^{1,3} CHEN Dongdong¹ PENG Tao¹

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. 检科院〔北京〕科学技术有限公司,

北京 100176; 3. 中检科〔北京〕测试认证有限公司, 北京 100176)

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 2. CAIQ [Beijing]

Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100176, China; 3. CAIQ [Beijing] Testing and

Certification Co., Ltd., Beijing 100176, China)

摘要:目的: 加强农产品流通监管, 开发食品检测方法。

方法:通过模拟种植方式获得含甲萘威的山药阳性样本, 经过均质、冷冻干燥、粉碎、过筛、混匀、包装制备山药粉。采用液相色谱—串联质谱仪检测, 同位素内标—标准曲线法定量。通过对均匀性、稳定性、协同定值、不确定度的评定, 得到满足预期含量水平的山药粉中甲萘威基体标准物质。**结果:**该方法所制备的基体标准样的特性值为 $(1.04 \pm 0.10) \text{ mg/kg} (k=2)$ 。**结论:**采用冷冻干燥法制备的山药粉中甲萘威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, 可用于食品实验室方法验证、质量控制等活动。

关键词: 山药; 甲萘威; 残留分析; 基体标准物质

Abstract: Objective: This study aimed to establish a method for the Preparation of matrix reference material for carbaryl residues in Chinese yam flour. **Methods:** Yam powder containing menafyl was prepared by homogenized, freeze-dried, ground, sifted, mixed and packaged. A liquid chromatography-series mass spectrometer was used for detection, and the isotope internal standard curve method was used for quantification. Through the process of equalization stability evaluation, cooperative setting and uncertainty evaluation, the matrix reference material of the expected yam powder was obtained. **Results:** The property value and expanded uncertainty of carbaryl was $(1.04 \pm 0.10) \text{ mg/kg} (k=2)$. **Conclusion:** It could be used for food laboratory method verification, quality control and other activities.

基金项目:“十四五”重点研发计划(编号:2022YFF1101000)

作者简介:霍思宇, 男, 中国检验检疫科学研究院研究实习生, 学士。

通信作者:彭涛(1976—), 男, 中国检验检疫科学研究院研究员, 博士。E-mail: caiq_pengtao@126.com

收稿日期:2023-02-27 **改回日期:**2023-08-21

Keywords: yam; carbaryl; residue analysis; matrix reference material

氨基甲酸酯类农药开发生产至今, 已成为继有机磷农药之后防治害虫的第二主力。甲萘威又称西维因, 化学名称为甲氨基甲酸-1-萘酯(1-naphthalenyl methyl carbamate), 是氨基甲酸酯类杀虫剂中第一个大量生产的品种^[1-2]。甲萘威广谱、高效、残效好, 具有触杀及胃毒作用, 并伴有微弱内吸作用。可用于种作物防治病虫害, 水果、蔬菜、棉花、烟草等多种经济作物上均可施用, 且药效显著。随着对山药需求量的不断增加, 甲萘威作为一种高效的杀虫剂, 也被用于山药中多种害虫的防治。因此对山药中甲萘威残留量的检测十分必要。为了提高甲萘威检测的准确性以及消除检测过程中的基体效应, 需要一种以山药为基体的甲萘威残留量的标准物质。

基体标准物质作为方法评价和质量控制的有效手段, 具有与实际样品基质组成、结构、性质等一致或相近的特性。截至 2023 年, 中国 GBW 标准物质有 1 165 种, 其中基体标准物质涉及水果、蔬菜、土壤、畜禽^[3-4]、水产^[5-6]、污水污泥、茶叶、粮谷^[7]等类别^[8-9]。

果蔬等农产品基质的水分含量比较高, 受条件影响容易发生腐烂变质, 难以保证相关的基体标准物质的稳定性, 通常需要在果蔬浆中加入防腐剂等添加剂, 该制备方法技术成本高, 对于添加剂与目标物之间的相关作用也成为了研究的难点, 而且果蔬汁类的成品不方便保存和运输。相较于果蔬汁或者果蔬浆类的形式, 近年来也不断出现果蔬粉的基体标准物质, 制备工艺包括高温烘干、喷雾干燥, 这两种方式制备的样品由于高温制备条件的影响, 容易出现目标物降解的情况。冷冻干燥技术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,复溶后的产品能极大程度保留原产品特性且水分含量易于控制,方便贮藏和运输,并且均匀性和稳定性良好^[10]。研究拟以含甲萘威的山药阳性样本,制备山药基体标准物质,旨在为试验方法质控、方法验证等活动提供支持,为加强农产品流通监管、食品检测方法开发提供依据。

1 材料与方法

1.1 标准物质及试剂

甲萘威标准物质:丙酮中甲萘威溶液标准物质,编号为 GBW(E) 082289, CAS 号 63-25-2,质量浓度 100 $\mu\text{g/mL}$,北京坛墨质检科技有限公司;

内标物质:甲醇中甲萘威- D_7 溶液标准物质, CAS 号 362049-56-7,质量浓度 100 $\mu\text{g/mL}$,北京坛墨质检科技有限公司;

甲醇、乙腈、丙酮:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

甲酸:质谱纯,美国赛默飞公司;

氯化钠、无水硫酸镁:分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;

N-丙基乙二胺(PSA):美国安捷伦公司。

1.2 仪器和材料

刀式均质器:GM300J 型,美国通用公司;

冷冻干燥机:LGJ-120E 型,四环福瑞科仪科技发展有限公司(北京)有限公司;

真空封口机:ZCC-TY-0124J 型,北京日上工贸有限公司;

液相色谱—质谱联用仪:LC20AD-8045MS/MS 型,岛津企业管理(中国)有限公司;

分析天平:NBL 223i 型,艾德姆衡器(武汉)有限公司;

分析天平:MS205DU 型,梅特勒托利多科技(中国)有限公司;

超纯水:Milli-Q Integral 5 型,德国 Merck 集团;

超声仪:RQ-7000V 型,昆山市超声仪器有限公司;

漩涡混合器:IKA MS3 型,德国 IKA 集团;

高速离心机:LG-25M 型,四川蜀科仪器有限公司;

移液器:p15149l 型,德国 Eppendorf 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 基体标准物质的制备 采用模拟田间种植的方式引入目标待测物,使用市售成品农药选用喷洒方式施药,一段时间后,由土壤中取出山药。最终收获阳性山药约 50 kg,按照 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》处理后进行初测,阳性鲜山药中甲萘威含量初测结果为 0.388 mg/kg;空白对照样品种植位置及种植品种与施药样品一致,但未喷洒农药,经初测空白对照样品未检出甲萘威残留。

将收获的新鲜阳性山药,去泥清洗后经均质器打碎

匀浆,按照特定程序(初始温度 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$,真空度 10~20 Pa,冻干时间 70 h)进行冷冻干燥得到冻干山药粉,将冻干粉过筛后充分混匀。从冻干粉的不同位置分取 5 份样品,进行均匀性初检,得到样品混匀后再进行分装,使用真空包装机对分装后的铝箔袋进行封口,贴好标签后于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.3.2 均匀性检验 根据 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》规定,一般用单因素方差分析法来检验标准物质的均匀性,通过比较组间方差和组内方差来判断所制备的候选物质是否均匀。

1.3.3 稳定性检验 根据 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》规定,稳定性评估的方案可以为经典稳定性评估和同步稳定性评估,研究中稳定性评估采用的是经典稳定性评估方案。单次稳定性监测样品为 3 例,每个单元测定 2 次。短期稳定性检验选择将样品置于 4,20,50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中储存模拟运输条件,分别在第 0、1、2、3、5、7 天进行短期稳定性监测。同时选择了常用的贮藏温度($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行 10 个月的长期稳定性考察,分别在第 0、1、2、3、4、6、10 个月检测其长期稳定性^[11]。

1.3.4 定值及计量溯源性 按照 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》的要求,采用 8 家实验室协同定值的方式进行,参加定值的实验室均为通过 CNAS 认可和/或资质认定的实验室,并在定值过程中进行质控试验,充分保证了基体标准物质的定值准确性。所有实验室详细了解了样品信息及检测方法,在检测过程中使用满足计量学特性要求的计量器具,并使用有证的标准物质绘制校准曲线,以确保标准物质质量值计量溯源性。

检测结果首先采用正态分布检验对所有参与实验室之间的数据正态性检验,以检测数据是否服从正态分布;其次用格拉布斯、迪克逊法检验各实验室内的数据是否有可疑值;采用科克伦检验判断各实验室间的数据是否具有同等精度,计算合格实验室数据的平均值,即为该基体标准物质的定值结果^[12]。

1.3.5 测量方法 对于痕量有机小分子基体标准物质的定值多使用同位素内标法。以 GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱—质谱联用法》为基础,进行方法学研究,经方法等效性评价,选择同位素内标—标准曲线法作为标准物质的定值方法。

(1) 样品前处理:称取 1.00 g 试样于 50 mL 塑料离心管中,加入 1.5 mL 一级水涡旋混匀,加入 20 $\mu\text{g/mL}$ 的甲萘威- D_7 工作溶液 0.05 mL,静置 30 min。加入 10 mL 乙腈及 1 颗陶瓷均质子,剧烈振荡 1 min,加入 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠,涡旋振荡 30 min 后 4 200 r/min 离心 5 min。移取乙腈层并定容至 10 mL。定量吸取 6 mL 提

取液至内含 150 mg PSA 的离心管中,涡旋混匀 30 min。混匀后的溶液在离心机中 4 200 r/min 离心 5 min,吸取上清液过微孔滤膜,待测定。

(2) 色谱条件:色谱柱为 ZORBAX SB-C₁₈, 2.1 mm×50 mm, 粒径 1.8 μm; 柱温 40 ℃; 流动相: A 为 0.1% 甲酸溶液, B 为甲醇; 流速 0.3 mL/min; 进样量 2 μL。洗脱梯度: 0 min, A 97.0%; 3 min, A 0.0%; 4.5 min, A 0.0%; 6 min, A 7.0%。

(3) 质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI); 多反应监测 (MRM); 正离子模式; 电喷雾电压 4 500 V; 离子源温度 300 ℃; 雾化气 3 L/min; 辅助加热气 10 L/min; 甲萘威质谱条件见表 1。

表 1 目标物特征离子的质谱条件[†]

Table 1 Mass spectrum conditions of target ions

化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能(CE)/eV
甲萘威	202.20	145.10*, 127.20	20
甲萘威-D ₇	209.15	152.30	19

[†] * 为定量离子。

(4) 基质匹配标准曲线校准:

$$\frac{A_s}{A'_{is}} = a \times \frac{C_s}{C'_{is}} + b, \quad (1)$$

式中:

C_s ——基质匹配标准溶液中甲萘威的质量浓度, mg/L;

C'_{is} ——基质匹配标准溶液中甲萘威-D₇ 的质量浓度, mg/L;

A_s ——基质匹配标准溶液中甲萘威的峰面积;

A'_{is} ——基质匹配标准溶液中甲萘威-D₇ 的峰面积;

a ——基质匹配标准曲线的斜率;

b ——基质匹配标准曲线的截距。

由式(1)求得 a 和 b , 则

$$C_i = \frac{\frac{A_i}{A_{is}} - b}{a} \times C_{is}, \quad (2)$$

式中:

C_i ——试样溶液中甲萘威的质量浓度, mg/L;

C_{is} ——试样溶液中甲萘威-D₇ 的质量浓度, mg/L;

A_i ——试样溶液中甲萘威的峰面积;

A_{is} ——试样溶液中甲萘威-D₇ 的峰面积。

(5) 甲萘威残留量计算:

$$X = \frac{C_i \times V}{m}, \quad (3)$$

式中:

X ——试样中甲萘威的残留量, mg/kg;

C_i ——试样溶液中甲萘威的质量浓度, mg/L;

V ——试样提取溶液体积, mL;

m ——试样质量, g。

1.3.6 基质效应评价 选择校准曲线斜率模式。取空白样品经前处理后的待测液和空白溶剂, 分别配制含目标化合物和同位素标记物的系列基质工作液和溶剂工作液, 并绘制标准曲线, 通过计算两条标准曲线的斜率比值, 评估基质效应, 当基质效应为 0.85~1.15 时, 基质效应较弱; 当基质效应大于 1.15 时, 存在较强的基质增强效应; 当基质效应小于 0.85 时, 存在较强的基质抑制效应^[13-14]。

1.3.7 方法检出限和定量限 为进一步考察方法的定量限与检出限, 在提取净化后的样液中添加一定量的甲萘威溶液, 得到溶液质量浓度为 0.000 3, 0.001, 0.002 μg/mL 等一系列较低浓度的上机样品, 进样 2 μL, 供高效液相色谱—串联质谱仪测定, 通过软件积分自动计算信噪比。

1.3.8 方法回收率和重复性 分别验证基质含量为 0.2, 1.0, 2.0 mg/kg (以干粉计) 3 个添加水平时方法的回收率和精密度。

2 结果与分析

2.1 测量方法评价

2.1.1 基质效应 分别配制相同基质匹配甲萘威及甲萘威-D₇ 质量浓度梯度 (0.02, 0.04, 0.10, 0.15, 0.20 mg/L) 的溶剂标准曲线和基质标准曲线。

$$M_E = S_m / S_s, \quad (4)$$

式中:

M_E ——基质效应;

S_m ——基质匹配标准曲线斜率;

S_s ——溶液标准曲线斜率。

甲萘威溶剂标准曲线:

$$Y = 1.162e+007X - 1.694e+006 \quad (R^2 = 0.997 \ 1). \quad (5)$$

甲萘威基质标准曲线:

$$Y = 1.080e+007X - 1.536e+006 \quad (R^2 = 0.996 \ 7). \quad (6)$$

根据式(4)求得, 山药中甲萘威的基质效应为 0.93, 说明山药中的其他组分对甲萘威测定的影响较弱, 山药中甲萘威的测定方法基质效应不明显。

甲萘威-D₇ 溶剂标准曲线:

$$Y = 3.427e+006X - 1.279e+004 \quad (R^2 = 0.997 \ 8). \quad (7)$$

甲萘威-D₇ 基质标准曲线:

$$Y = 3.047e+006X - 1.411e+004 \quad (R^2 = 0.998 \ 6). \quad (8)$$

根据式(4)求得, 山药中甲萘威-D₇ 的基质效应为 0.89, 说明山药中的其他组分对甲萘威-D₇ 测定的影响较弱, 山药中甲萘威-D₇ 的测定方法基质效应不明显。

2.1.2 检出限及定量限 GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱—质谱联用法》,植物源性食品中甲萘威定量限为 0.01 mg/kg。对比研究所用定值方法,上机检测浓度信噪比大于 10,可以确定方法检出限和定量限分别为 0.000 3,0.001 μg/mL,根据方法描述,折合成样品的检出限和定量限为 0.003,0.01 mg/kg。方法检出限和定量限谱图见图 1、图 2。

2.1.3 回收率及精密度 对于基质含量 0.010 mg/kg 以上的标准物质,检测方法回收率要求一般是 95%~105%,精密度(RDS)低于 5.0%。由表 2 可知,方法验证结果满足此要求。说明同位素内标—标准曲线法可以作为标准物质的定值方法。

2.2 均匀性、稳定性检验

随机抽取 30 份分装好的标准物质,每份样品取 3 个样品,称样量为 1.0 g。

对均匀性检验数据进行方差分析后得到 F 均匀性为 1.16,查表可知 $F_{0.05}(29,60)=1.65$, F 均匀性 $<F_{0.05}(29,60)$,说明样品均匀。将均匀性测定时的取样量作为该标准物质的最小取样量。样品均匀性分析结果见表 3。

2.3 稳定性检验

2.3.1 短期稳定性评估 4,20,50 ℃贮藏第 0、1、2、3、5、7 天对山药粉中甲萘威含量进行监测,选用线性模型分析该标准物质的稳定性,检测结果见表 4,分析结果见表 5。

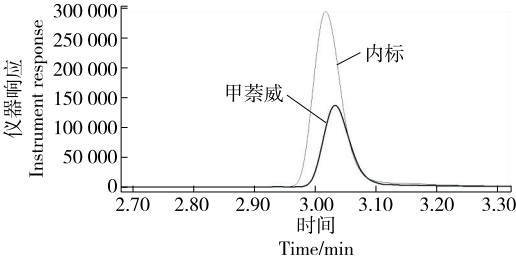


图 1 基质中甲萘威含量 0.003 mg/kg(检出限)图谱及响应
Figure 1 Map and response of matrix content 0.003 mg/kg (LOD)

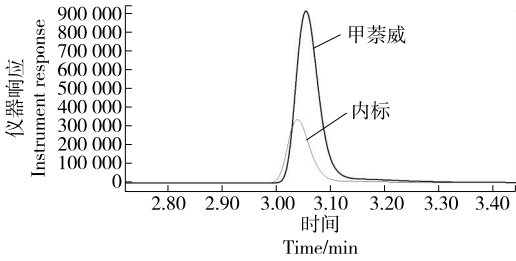


图 2 基质中甲萘威含量 0.010 mg/kg(定量限)图谱及响应
Figure 2 Map and response of matrix content 0.010 mg/kg (LOQ)

短期稳定性结果表明:在环境温度为 4,20,50 ℃条件下标准物质质量值可保持 7 d 无明显变化,因此,建议标准物质在环境温度低于 50 ℃的条件下运输,运输时间不超过 7 d。

表 2 山药中甲萘威回收率结果

Table 2 Recovery results of detect the carbaryl in yam (n=6)

目标含量/ (mg · kg ⁻¹)	回收率/%							RSD/%
	1	2	3	4	5	6	平均值	
0.2	98.4	97.1	95.8	100.1	100.2	97.2	98.1	1.8
1.0	96.2	97.3	98.2	99.8	100.1	96.8	98.1	1.6
2.0	95.3	98.5	99.8	98.8	99.9	102.3	99.1	2.3

表 3 样品均匀性分析表[†]

Table 3 Statistical analysis results of homogeneity testing

										mg/kg				
样品编号	结果 1	结果 2	结果 3	平均值	样品编号	结果 1	结果 2	结果 3	平均值	样品编号	结果 1	结果 2	结果 3	平均值
1	1.05	1.05	1.04	1.05	11	0.99	1.05	1.04	1.03	21	0.99	1.00	1.04	1.01
2	1.02	1.00	1.03	1.02	12	1.04	0.99	1.00	1.01	22	0.98	0.99	1.04	1.00
3	1.04	1.02	1.05	1.04	13	1.00	1.04	1.00	1.01	23	1.02	1.00	1.00	1.01
4	0.98	1.05	1.05	1.03	14	1.03	1.00	1.02	1.02	24	0.99	1.04	1.00	1.01
5	0.99	1.01	1.05	1.02	15	1.03	1.05	1.06	1.05	25	1.03	1.00	1.00	1.01
6	1.06	1.05	0.99	1.03	16	1.00	1.02	1.04	1.02	26	0.99	1.04	1.01	1.01
7	0.98	1.04	0.99	1.00	17	1.06	0.98	1.06	1.03	27	1.00	1.00	1.00	1.00
8	1.05	1.02	1.00	1.02	18	0.98	1.03	1.00	1.00	28	1.06	1.03	1.01	1.03
9	1.02	1.01	1.00	1.01	19	1.00	1.02	0.98	1.00	29	0.99	1.02	0.98	1.00
10	0.99	1.01	0.99	1.00	20	1.00	0.99	0.99	0.99	30	1.02	1.06	1.04	1.04

[†] 总平均值 1.02 mg/kg;样品间均方 0.000 68;样品内均方 0.000 59;统计量 F 为 1.16。

表 4 短期稳定性检测结果

Table 4 Short-term stability test results mg/kg

时间	4 ℃				20 ℃				50 ℃			
	样品 1	样品 2	样品 3	平均值	样品 1	样品 2	样品 3	平均值	样品 1	样品 2	样品 3	平均值
第 0 天	1.05	1.06	1.01	1.04	1.02	1.06	1.04	1.04	1.02	1.02	1.02	1.02
第 1 天	1.06	1.06	1.04	1.05	1.06	1.06	1.04	1.05	1.08	1.08	1.04	1.07
第 2 天	1.06	1.06	1.04	1.05	1.06	1.06	1.04	1.05	1.02	1.06	1.02	1.03
第 3 天	1.01	1.06	1.06	1.04	1.01	1.06	1.04	1.04	1.06	1.09	1.04	1.06
第 5 天	1.09	1.06	1.04	1.06	1.09	1.06	1.09	1.08	1.02	1.04	1.06	1.04
第 7 天	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.04	1.05	1.03	1.06	1.06	1.05

表 5 短期稳定性分析结果

Table 5 Short-term stability test analyze results

贮藏温 度/℃	测定时间 平均值/ $\bar{X}$	测定结果 平均值/ $\bar{Y}$	斜率 β_1	截距 β_0	标准差 s	斜率估计值标 准偏差 $s(\beta_1)$	T 检验 $t_{(0.95,n-2)} \times s(\beta_1)$
4	3.00	1.05	0.002 65	1.04	0.006 36	0.001 09	0.003 03
20	3.00	1.05	0.002 65	1.04	0.017 7	0.003 03	0.008 42
50	3.00	1.05	0.001 47	1.04	0.021 2	0.003 63	0.010 10

2.3.2 长期稳定性评估 -18 ℃ 保存条件下,在第 0、1、2、3、4、6、10 月对山药粉中甲萘威含量进行监测,选用线性模型分析该标准物质的稳定性,见表 6。

表 6 长期稳定性评价结果(-18 ℃)

Table 6 Statistical analysis results of long-term stability testing (-18 ℃) mg/kg

检测日期	样品 1	样品 2	样品 3	平均值
2021-09-27	0.98	1.03	1.03	1.01
2021-10-29	1.05	1.05	1.01	1.04
2021-11-25	1.01	1.05	0.99	1.02
2021-12-21	0.98	1.00	0.99	0.99
2022-01-21	1.03	1.00	1.03	1.02
2022-03-25	1.01	1.04	1.03	1.02
2022-07-25	1.03	1.03	1.05	1.04

† $\bar{X}$ 为 3.71; $\bar{Y}$ 为 1.02; β_1 为 0.001 872; β_0 为 1.01; s 为 0.018 6; $s(\beta_1)$ 为 0.002 24; $t_{(0.95,n-2)} \times s(\beta_1)$ 为 0.005 7。

山药粉中甲萘威残留分析标准物质在-18 ℃ 保存条件下在 10 个月内特性量值稳定可靠。

山药粉中甲萘威残留分析基体标准物质在短期稳定性监测和 10 个月的长期稳定性考察中 $|\beta_1|$ 均小于 $t_{(0.95,4)} \times s(\beta_1)$, 该基体标准物质中的甲萘威含量趋于稳定,-18 ℃ 贮藏环境下可确定为山药粉中甲萘威残留分析基体标准物质的保存环境,有效期为 10 个月。

2.4 定值及计量溯源性

8 家实验室定值结果见表 7。

实验室内数据检验:① 数据正态性检验:各家实验室

数据经夏皮洛-威尔克检验的 W 值均大于 0.905,服从正态分布;② 数据异常值检验:Grubbs 检验实验室检测结果最大残值绝对值与标准偏差之比均小于 $\lambda_{(0.05,20)} = 2.709$,Dixon 检验实验室检测结果 $\text{MAX}(r_1, r_n)$ 均小于 $f_{(0.05,20)} = 0.489$,8 家实验室检测结果无异常值。

实验室间数据检验:① 正态性检验:8 家实验室平均结果经夏皮洛-威尔克检验的 W 值均大于 0.818,服从正态分布;② 数据异常值检验:Grubbs 检验实验室平均结果最大残值绝对值与标准偏差之比均小于 $\lambda_{(0.05,8)} = 2.126$,Dixon 检验实验室检测结果 $\text{MAX}(r_1, r_n)$ 均小于 $f_{(0.05,8)} = 0.608$,实验室平均结果无异常值;③ 等精度检验:采用科克伦检验判断各实验室间的数据,查临界表可知, $C_{(0.05,8,36)} = 0.202 2$,实验室检测结果组间数据具有同等精度。

根据 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》,当各实验室测定平均值无显著性差异,且各实验室检测平均值符合正态性分布时,可将两个或多个平均值再次计算平均值,求出的总平均值即为标准值。山药粉中甲萘威残留分析基体标准物质经 8 家实验室联合定值,根据总平均值确定标准物质中甲萘威含量的标准值为 1.04 mg/kg。

2.5 不确定度评定

根据 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》,对于标准物质来说,其定值结果的不确定度由 3 部分组成,分别为:标准物质的均匀性引入的不确定度,标准物质稳定性引起的不确定度以及标准物质的定值过程带来的不确定度,其中 $u_{\text{bb,rel}} = 0.58\%$, $u_{\text{ls,rel}} =$

表 7 各实验室定值结果
Table 7 Cooperative fixed value of 8 laboratories mg/kg

序号	Lab.1		Lab.2		Lab.3		Lab.4	
	平行 1	平行 2	平行 1	平行 2	平行 1	平行 2	平行 1	平行 2
1	1.091	1.092	1.121	1.105	0.963	0.972	1.103	1.099
2	1.053	1.053	1.043	1.053	0.971	0.976	1.029	1.033
3	1.058	1.064	1.036	1.028	0.972	0.973	1.042	1.042
4	1.073	1.075	1.046	1.047	1.008	1.006	1.081	1.083
5	1.068	1.060	1.051	1.049	0.993	0.996	1.058	1.062
6	1.025	1.028	0.996	1.000	0.987	0.986	1.025	1.018
7	1.033	1.042	0.996	0.986	0.956	0.961	1.021	1.022
8	1.096	1.116	1.089	1.086	0.973	0.975	1.063	1.059
9	1.058	1.050	1.123	1.080	1.011	1.008	1.109	1.113
10	1.053	1.048	1.033	1.028	0.976	0.977	1.048	1.053
平均值	1.06		1.05		0.98		1.06	

序号	Lab.5		Lab.6		Lab.7		Lab.8	
	平行 1	平行 2	平行 1	平行 2	平行 1	平行 2	平行 1	平行 2
1	0.983	0.977	1.021	1.023	1.022	1.021	1.101	1.099
2	0.966	0.975	1.053	1.049	0.988	0.994	1.093	1.092
3	0.969	0.973	1.102	1.102	1.059	1.061	1.072	1.072
4	1.012	1.009	1.053	1.048	1.032	1.029	1.048	1.054
5	1.023	1.022	1.042	1.041	1.059	1.063	1.074	1.068
6	1.033	1.021	1.078	1.084	1.013	1.008	1.059	1.064
7	1.052	1.043	1.121	1.123	1.052	1.053	1.083	1.079
8	1.112	1.086	1.030	1.031	1.052	1.049	1.016	1.006
9	0.995	0.991	1.125	1.053	1.029	1.034	1.015	1.011
10	1.018	1.022	1.003	1.016	1.033	1.028	1.133	1.128
平均值	1.01		1.06		1.03		1.07	

$2.25\%, u_{\text{sts,rel}} = 2.45\%, u_{\text{char,rel}} = 3.13\%$ 。则 $u_{\text{CRM,rel}} = \sqrt{u_{\text{bb,rel}}^2 + u_{\text{ts,rel}}^2 + u_{\text{sts,rel}}^2 + u_{\text{char,rel}}^2} = 4.6\%$ 。
 $u_{\text{CRM}} = 1.04 \times 4.6\% = 0.048 \text{ mg/kg}$, $k = 2$ 时, 相对扩展不确定度 $U_{\text{CRM}} = k \cdot u_{\text{CRM}} = 0.10 \text{ mg/kg}$ 。

3 结论

研究通过田间模拟种植获得阳性样品, 结合冷冻干燥法、同位素内标—标准曲线法等技术, 建立了山药中甲萘威残留基体标准物质的制备方法, 通过均稳性检验和实验室联合定值, 该标准物质均匀性、稳定性良好, 最终确定的特性值为 $(1.04 \pm 0.10) \text{ mg/kg}$ ($k = 2$)。该方法操作简单, 所生产的基体标准物质质量可靠, 可以作为实验室质量控制的手段, 为实验室定量检测提供保障。

参考文献

[1] 黄会, 刘慧慧, 王共明, 等. 氨基甲酸酯类杀虫剂的毒性、检测方法及其在水环境中残留研究进展[J]. 中国渔业质量与标准, 2016, 6(4): 23-30.

HUANG H, LIU H H, WANG G M, et al. Study progress of the toxicity, detection methods and residues of carbamate insecticides in aquatic environment[J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2016, 6(4): 23-30.

[2] 赵文晋, 顾桂飞. HPLC 紫外检测法同时分析水中甲萘威和阿特拉津[J]. 湖北农业科学, 2019, 58(15): 111-114.

ZHAO W J, GU G F. Simultaneous analysis of carbaryl and atrazine in water by HPLC with ultraviolet detection[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2019, 58(15): 111-114.

[3] 李梦怡, 王宏伟, 董喆, 等. 猪肉粉中亚硝酸钠标准物质的研制[J]. 化学分析计量, 2022, 31(2): 1-6.

LI M Y, WANG H W, DONG Z, et al. Preparation of sodium nitrite reference material in pork powder [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2022, 31(2): 1-6.

[4] 安巧云, 魏敏, 周剑, 等. 乳粉中脂肪成分分析标准物质的研制[J]. 化学分析计量, 2021, 30(6): 6-10.

AN Q Y, WEI M, ZHOU J, et al. Preparation of reference material for fat composition analysis in milk powder[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(6): 6-10.

- [5] 时文春, 冯燕平, 李开锋, 等. 鱼肉中氯霉素标准样品的研制[J]. 分析测试学报, 2012, 31(10): 1 339-1 344.
- SHI W C, FENG Y P, LI K F, et al. The research of reference material chloramphenicol in fish [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(10): 1 339-1 344.
- [6] 余孔捷, 刘正才, 黄杰, 等. 含喹诺酮类多残留鳗鲡自然基体标准样品快速制备[J]. 分析实验室, 2015, 34(2): 182-185.
- YU K J, LIU Z C, HUANG J, et al. Fast production of natural matrix reference material minced eel with quinolone multi residues [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(2): 182-185.
- [7] 李梦怡, 胡越, 董喆, 等. 大米粉中镉标准物质的研制[J]. 粮油学报, 2021, 36(8): 108-112.
- LI M Y, HU Y, DONG Z, et al. Development of standard substances for measuring cadmium content in rice flour [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(8): 108-112.
- [8] 国家标准物质资源共享平台[EB/OL]. [2023-02-15]. <https://www.ncrm.org.cn/>.
- National sharing platform for reference materials[EB/OL]. [2023-02-15]. <https://www.ncrm.org.cn/>.
- [9] 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 S L, WANG H W, ZHAO M, et al. Research progress of matrix reference materials for food[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(1): 8-13.
- [10] 刘燕, 殷柯柯, 李博, 等. 豇豆中啉虫脒基体标准物质的研制[J]. 食品与机械, 2022, 38(4): 65-71, 126.
- LIU Y, YIN K K, LI B, et al. Preparation of matrix reference material for acetamiprid in cowpeas[J]. Food & Machinery, 2022, 38(4): 65-71, 126.
- [11] 林涛, 李梦霞, 郭瑾, 等. 绿茶中死蝗和啉虫脒基体标准物质制备[J]. 化学分析计量, 2022, 31(9): 1-5.
- LIN T, LI M X, GUO J, et al. Preparation of matrix standard material of chlorpyrifos and tolfenpyrad in green tea[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2022, 31(9): 1-5.
- [12] 张凡, 吕铮, 王海玲, 等. 一种含毒死蝗的黄瓜冻干粉基体标准物质的研制[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 262-268.
- ZHANG F, LU Z, WANG H L, et al. Development of a standard substance for freeze-dried cucumber powder matrix containing chlorpyrifos[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(1): 262-268.
- [13] PARMAR K D, KALASARIYA R L, LITORIYA N S, et al. Development, validation and evaluation of matrix effect of a QuEChERS based multiresidue method with low temperature dispersive clean-up for analysis of 104 pesticides in cumin (Cuminum cyminum) by LC-MS/MS[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(5): 1 782-1 811.
- [14] 周玉春, 王少龙, 赵婉珍, 等. 气相色谱—三重四级杆质谱联用测定芹菜中 48 种农药残留的基质效应[J]. 广东化工, 2021, 48(23): 167-170.
- ZHOU Y C, WANG S L, ZHAO W Z, et al. Studing the matrix effect of celery on 48 pesticide and their residues by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(23): 167-170.

食品研究与开发

Food Research and Development 2024 欢迎订阅

* 中文核心 *

中国科技核心期刊 (中国科技论文统计源期刊)

"RCCSE 中国核心学术期刊"

中国农林核心期刊

"中文科技期刊数据库" 收录期刊

"万方数据—数字化期刊群" 全文上网

《中国核心期刊 (遴选) 数据库》收录期刊

《中国期刊网》收录期刊

"中国期刊全文数据库 (CJFD)" 全文收录

《乌利希期刊指南》收录期刊

美国《化学文摘》收录期刊

日本科学技术振兴机构数据库 (JST) 收录期刊

"英国国际农业与生物科学研究中心 (CABI)" 收录期刊

EBSCO 数据库收录期刊

全国各地邮局及本编辑部均可订阅。

定价: 30 元/册, 全年 720 元。



国内统一连续出版物号 CN 12-1231/TS
国际标准连续出版物号 ISSN 1005-6521
邮发代号: 6-197



(食品研究与开发) 微信公众号

中国期刊网 CJD

欢迎订阅 2024 年《保鲜与加工》

中国科技核心期刊, RCCSE 中国核心学术期刊 (A), 中国农林核心期刊, 中国学术期刊 (光盘版) 收录期刊, 《中文科技期刊数据库》(维普网) 全文收录, 万方数据—数字化期刊群全文上网, 超星数据库全文收录, 美国《化学文摘》(CA) 收录期刊, 英国《国际农业与生物科学研究中心》(CABI) 收录期刊, 英国《食品科技文摘》(FSTA) 收录期刊

国际标准连续出版物号: ISSN 1009-6221

国内统一连续出版物号: CN 12-1330/S

邮发代号: 6-146

月刊, 每月 20 日出版, 单价 20 元, 全年 240 元。

在线投稿平台: www.bxyjg.com

《保鲜与加工》主要报道农产品保鲜与加工相关领域基础理论、新技术、新工艺、新设备、新材料的研究成果及国内外相关行业的动态与信息。主要设置专家论坛、保鲜研究、加工研究、检测分析、信息与物流、专题论述、食品安全、技术指南、行业资讯、科普沙龙、科技前沿、政策法规等栏目。适于科技人员、农业技术推广人员、相关企业管理和技术人员、大专院校师生及广大从事保鲜与加工技术研发领域的人士参阅。

欢迎在全国各地邮局 (所) 或本编辑部订阅。



通讯地址: 天津市西青区津静公路 17 公里处《保鲜与加工》编辑部

邮编: 300384 电话: 022-27948711, 联系邮箱: bxyjg@163.com