

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240429002

GBW08771 乙腈中噻虫嗪溶液标准物质的研制

李先江^{1*}, 涂梦灵¹, 王建东¹, 吕辅菊^{1,2}

(1. 中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所, 北京 100029;
2. 北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘 要: 目的 研制乙腈中噻虫嗪的溶液有证标准物质 GBW08771, 满足国内外机构对于噻虫嗪农药残留检测的需求。**方法** 该溶液标准物质以准确定值的噻虫嗪纯品为原料, 以色谱纯乙腈为溶剂, 采用重量容量法在容量瓶中准确配制, 制备值为 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。以液相色谱外标法进行定量, 检测波长为 254 nm。**结果** 依据 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》的要求, 本标准物质的均匀性良好、短期稳定性(50°C, 14 d)和长期稳定性(20°C, 24 个月)达到国家一级标准物质规范的要求。该标准物质的不确定度来自噻虫嗪原料纯度(0.18%)、溶液配制(0.39%)、均匀性(0.06%)、短期稳定性(0.21%)和长期稳定性(0.12%) 5 个方面。**结论** 噻虫嗪溶液标准物质 GBW08771 的量值为 10.0 $\mu\text{g/mL}$, 扩展不确定度为 1% ($k=2$), 该标准物质对于保障农产品、食品安全以及实验室质量控制等具有重要意义。

关键词: 噻虫嗪; 标准物质; 不确定度

Development of thiamethoxam in acetonitrile certified reference materials GBW08771

LI Xian-Jiang^{1*}, TU Meng-Ling¹, WANG Jian-Dong¹, LV Fu-Ju^{1,2}

(1. Division of Chemical Metrology and Analytical Science, National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;
2. School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Objective To develop thiamethoxam solution certified reference material GBW(E)08771, and meet the demand for the thiamethoxam pesticide residues detection from national and international institutes. **Methods** This certified reference material was prepared by gravimetric-volumetric method with value assigned thiamethoxam material and acetonitrile as solvent. The assigned value was 10.0 $\mu\text{g/mL}$. Quantification was based on external calibration of liquid chromatography with wavelength of 254 nm. **Results** According to JJF 1343—2022 *Characterization, homogeneity and stability assessment of reference materials*, this certified reference material was in good homogeneity, and short-term (50°C for 14 days) and long-term (20°C for 15 months) stability meeting the requirement of primary certified reference material guideline. The uncertainty of the certified reference material was derived from 5 kinds of aspects: Raw material purity (0.18%), solution preparation (0.39%), homogeneity (0.06%), short-term stability (0.21%) and long-term stability (0.12%). **Conclusion** The certified reference material GBW08771 of thiamethoxam solution has a value of 10.0 $\mu\text{g/mL}$ and an extended uncertainty of 1% ($k=2$). The

基金项目: 国家市场监督管理总局科技创新人才计划项目(QNBJ202306)

Fund: Supported by the State Administration for Market Regulation (QNBJ202306)

*通信作者: 李先江, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农业化学计量。E-mail: lixianjiang@nim.ac.cn

*Corresponding author: LI Xian-Jiang, Ph.D, Associate Professor, National Institute of Metrology, No.18 East of North 3rd Ring Road, Chaoyang District, Beijing 100029, China. E-mail: lixianjiang@nim.ac.cn

certified reference material is of great significance for ensuring agricultural products, food safety and laboratory quality control.

KEY WORDS: thiamethoxam; certified reference materials; uncertainty

0 引言

噻虫嗪(thiamethoxam, TMX)是一种广泛应用的新烟碱类杀虫剂^[1],它是一种烟碱型乙酰胆碱受体(nAChR)竞争性调节剂^[2],作用于昆虫神经系统,可引起昆虫从过度兴奋到嗜睡和瘫痪的一系列症状,对于防治蓟马、鞘翅目和某些鳞翅目等害虫非常有效。国际杀虫剂抗性行动委员会将其分为 4A 组^[3],不仅具有触杀、胃毒性,而且具有更好的内吸传导性、更广的杀虫谱等优势。但是,对蜜蜂接触高毒、经口剧毒,风险性极高^[4-5];对家蚕剧毒,具有极高风险性。

噻虫嗪在农业生产中应用广泛,其销售额均排在全球杀虫剂销售额前 10 位,因此食物中噻虫嗪农药残留是严重的食品安全问题^[6-9],引起了农药研究者和管理机构的广泛关注^[10-11]。同时,由于其在环境水体中非常稳定,对水生动物有强烈的毒性,是重要的环境污染物^[12-14]。我国在新颁布的 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定其每日最大允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)为 0.08 mg/(kg bw),明确规定了对油料、蔬菜、水果、干果、饮料、调味品等食品中噻虫嗪残留限量值。谷物类食品按照 GB 23200.9—2021《食品安全国家标准 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》、GB/T 20770—2021《食品安全国家标准 粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定》规定的方法测定;油料和油脂、哺乳动物肉类(海洋哺乳动物除外)、禽类内脏、生乳类食品按照 GB 23200.39—2019《食品安全国家标准 食品中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》规定的方法测定;蔬菜类食品按照 GB 23200.8—2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定》、GB 23200.39—2019、GB/T 20769—2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》规定的方法测定;水果类食品按照 GB 23200.8—2016、GB/T 20769—2008 规定的方法测定;坚果、饮料类(茶叶除外)、调味料类食品参照 GB 23200.11—2016《食品安全国家标准 桑枝、金银花、枸杞子和荷叶中 413 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法》规定的方法测定;糖料类食品参照 GB 23200.9—2021 规定的方法测定;茶叶类食品参照 GB 23200.11—2016、GB/T 20770—2021 规定的方法测定;哺乳动物内脏(海洋哺乳动物除外)、禽肉类、蛋类食品参照 GB 23200.39—2019 规定的方法测定。

根据文献调研,食品中噻虫嗪残留的检测广泛采用的方法为液相色谱法^[15-17]和液相色谱-质谱法^[18-21]。国内有证标准物质官方平台“国家标准物质资源共享平台”上仅查到 2 种二级噻虫嗪溶液标准物质 GBW(E)084925 和 GBW(E)082979,但作为量值溯源的国家一级溶液标准物质尚未见报道。标准物质在化学分析中扮演着“砝码”的角色,是保障测试结果准确性的重要依据^[22-23]。为保证国内外噻虫嗪相关残留检测结果具有溯源性、可比性和准确性,本研究采用重量容量法研制了乙腈中噻虫嗪溶液一级标准物质(GBW08771)^[24],对于支撑国家标准实施和保障食品安全具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

乙腈(色谱纯,德国 Supelco 公司);噻虫嗪纯品(纯度 99.4%, $U=0.4\%$, $k=2$,中国计量科学研究院);实验室用水为娃哈哈纯净水。

1.2 仪器与设备

LC-20AD 高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司);ZORBAX Eclipse plus C₁₈ 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm)、Agilent ZORBAX Eclipse plus C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)(美国 Agilent 公司);SE2 电子天平(精度 0.0001 mg,德国 Sartorius 公司);Milli-Q 高纯水发生器(美国 Millipore 公司)。

为保证测量结果的溯源性与准确性,高效液相色谱仪和电子天平经过计量检定或标准物质校准。

1.3 实验方法

1.3.1 乙腈中噻虫嗪溶液标准物质候选物的制备

研制的溶液标准物质候选物采用重量-容量法配制,首先准确称量已定值的噻虫嗪原料^[25-26],其定值的纯度和不确定度为(99.4±0.4)%,以乙腈为溶剂配制质量浓度为 10.0 μg/mL 的溶液。配制过程中保持环境温度在 20°C±2°C 的条件下,操作者佩戴手套身穿防护服,在通风橱中开启噻虫嗪原料并准确称量噻虫嗪固体 10.060 mg,并用色谱级乙腈溶解于 1000 mL 棕色容量瓶中。所配溶液经过定容混匀后,用 10 mL 棕色安瓿瓶分装,每瓶装液 5 mL。

测试方法:色谱柱型号 Agilent ZORBAX Eclipse plus C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm),温度 30°C;流速 1 mL/min;流动相 A 相为水, B 相为乙腈,采用 80%水+20%乙腈等度洗脱方法;紫外检测波长为 254 nm;进样体积为 5 μL;单

针运行时间为 10 min。

1.3.2 噻虫嗪溶液均匀性检验

均匀性是标准物质的基本属性之一^[27], 根据计量技术规范 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》的要求, 本研究从已分装的乙腈中噻虫嗪溶液标准物质中抽取 11 个安瓿瓶, 每个安瓿瓶取 3 个子样, 每个子样的取样量为 1 mL。按照 1.3.1 所述的液相色谱法对其均匀性进行检验, 采用 F 检验方法评估乙腈中噻虫嗪溶液标准物质的均匀性^[28], 计算不均匀性引入的不确定度分量 u_{bb} 。

1.3.3 噻虫嗪溶液稳定性检验

稳定性也是标准物质的基本属性之一^[29-30], 用于描述乙腈中噻虫嗪溶液的时间分布特征。根据计量技术规范 JJF 1343—2022 要求, 稳定性包括短期和长期两个方面。

短期稳定性考察在 $50^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下进行, 分别保存 0、1、3、7、14 d 后按照 1.3.1 所述的高效液相色谱法测定噻虫嗪浓度变化。短期稳定性引入的不确定度 u_{ss} 由时间乘以斜率的标准偏差得到。

长期稳定性检验在 20°C 避光条件下进行, 保存 0、1、3、6、9、12、18 和 24 个月后测定噻虫嗪浓度变化。根据 JJF 1343—2022 规范要求, 对噻虫嗪测定结果进行 t 检验统计分析, 并计算长期稳定性引入的不确定度 u_{ls} 。

1.4 数据处理

以新配制的同浓度溶液为外标, 采用单点法对均匀性和稳定性样品定值, 数据处理和绘图采用 Microsoft Excel 2013 软件, 包括单因素方差分析、 F 检验和 t 检验。

2 结果与分析

2.1 噻虫嗪溶液标准物质初测

取一支制备的乙腈中噻虫嗪溶液标准物质候选物, 按照 1.3.1 所述方法进行测定, 噻虫嗪保留时间为 7.1 min。

2.2 噻虫嗪溶液均匀性检验

对乙腈中噻虫嗪溶液标准物质, 采用 Excel 2013 软件中单因素方差分析法评估其均匀性。

组间差方和 Q_1 计算如公式(1)。

$$Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.0001 \quad (1)$$

其中, m 为样品数量, n 为重复测定次数, i 为第 i 个样品, x 为测定值。

组内差方和 Q_2 计算如公式(2)。

$$Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.0001 \quad (2)$$

其中, j 为第 j 次测定。

组内自由度 v_1 计算如公式(3), 组间自由度 v_2 计算如公式(4)。

$$v_1 = m - 1 = 10 \quad (3)$$

$$v_2 = N - m = 22 \quad (4)$$

其中, N 为总测定次数。

组间方差 M_{between} 计算如公式(5), 组内方差 M_{within} 计算如公式(6)。

$$M_{\text{between}} = \frac{Q_1}{v_1} = 7.5\text{E-}06 \quad (5)$$

$$M_{\text{within}} = \frac{Q_2}{v_2} = 5.4\text{E-}06 \quad (6)$$

均匀性引入的不确定度 u_{bb} 计算如公式(7)。

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{M_{\text{within}}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{v_{s_2}}} = 0.0062 \text{ } \mu\text{g/mL} \quad (7)$$

其中, $v_{s_2} = m(n-1)$ 。

乙腈中噻虫嗪溶液标准物质均匀性结果如图 1 所示, 经 F 检验结果 $F < F_{\text{crit}} = 2.30$, 因此样品均匀性良好, 满足标准物质技术要求。由均匀性引入的不确定度 $u_{bb} = 0.0062 \text{ } \mu\text{g/mL}$ 。

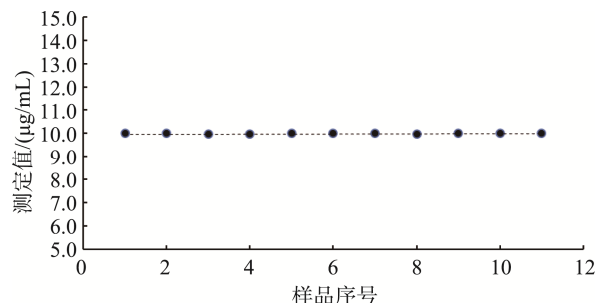


图1 噻虫嗪溶液标准物质均匀性检验结果

Fig.1 Homogeneity study of thiamethoxam certified reference material

2.3 噻虫嗪溶液短期稳定性检验

本研究采用线性回归拟合作为乙腈中噻虫嗪溶液标准物质降解的经验模型, $50^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下短期稳定性检测结果见图 2 所示。

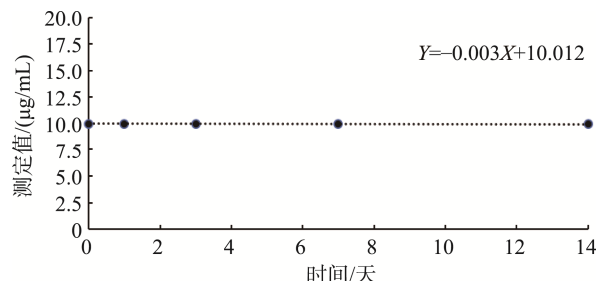


图2 噻虫嗪标准物质的短期稳定性(14 d, $50^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$)

Fig.2 Short stability study of thiamethoxam certified reference material (14 d, $50^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$)

经计算, 线性模型拟合直线的截距 $\beta_0 = 10.012$, 斜率系数 $\beta_1 = -0.0030$, 斜率的标准偏差 $s(\beta_1) = 0.017$ 。在置信水平 $P = 0.95$, 自由度为 $n-2=3$ 条件下, t -检验的临界值为 3.18。由于 $|\beta_1| < t \cdot s(\beta_1)$, 故乙腈中噻虫嗪溶液标准物质质量值不存在趋势性变化, 因此可以采取室温条件运输。综上,

乙腈中噻虫嗪溶液标准物质在 $50^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的模拟运输温度下, 14 d 的不确定度 u_{ss} 计算如公式(8)。

$$u_{ss} = t \cdot s(\beta_1) = 0.0209 \mu\text{g/mL} \quad (8)$$

2.4 噻虫嗪溶液长期稳定性检验

20°C 下长期稳定性结果如图 3 所示, 线性模型拟合直线的截距 $\beta_0=10.002$, 斜率系数 $\beta_1=-0.0010$, 斜率的标准偏差 $s(\beta_1)=0.001$ 。在自由度为 $n-2=6$, 置信水平 $P=0.95(95\%)$ 的显著水平条件下, t -检验的临界值为 2.45。由于 $|\beta_1| < t \cdot s(\beta_1)$, 表明在 24 个月监测周期内没有观察到噻虫嗪分子降解, 长期稳定性引入的不确定度 u_{ls} 计算如公式(9):

$$u_{ls} = t \cdot s(\beta_1) = 0.0120 \mu\text{g/mL} \quad (9)$$

综上所述, 乙腈中噻虫嗪溶液标准物质 24 个月长期稳定性良好。本标准物质稳定性高, 优于标准物质 GBW(E)084925 和 GBW(E)082979。

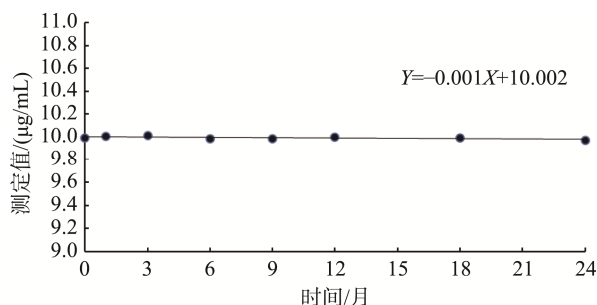


图3 噻虫嗪标准物质的长期稳定性

Fig.3 Long stability study of thiamethoxam certified reference material

2.5 噻虫嗪溶液不确定度评定

乙腈中噻虫嗪溶液标准物质的不确定度来自以下方面: 噻虫嗪原料纯度、乙腈中噻虫嗪溶液配制过程、溶液不均匀性和溶液不稳定性引入的不确定度。

2.5.1 噻虫嗪原料纯度的不确定度

噻虫嗪纯度采用质量平衡法和定量核磁法定值, 其相对标准不确定度为: $u_{rel-P}=0.18\%$ 。

2.5.2 噻虫嗪溶液配制过程中引入的不确定度

2.5.2.1 噻虫嗪固体称量引入的不确定度:

XP205 天平的变动性为 0.001 mg, 不确定度 u_{v1} 计算如公式(10)。

$$u_{v1} = 0.001 / \sqrt{3} = 0.00058 \text{ mg} \quad (10)$$

噻虫嗪固体净重为两次称量差减所得, 故两次合并值 u_{v2} 计算如公式(11)。

$$u_{v2} = \sqrt{2 \times u_{v1}^2} = \sqrt{2 \times 0.00058^2} = 0.00082 \text{ mg} \quad (11)$$

XP205 天平的最大允许误差为 0.0015 mg, 不确定度计算如公式(12):

$$u_{m1} = 0.0015 / \sqrt{3} = 0.00087 \text{ mg} \quad (12)$$

同样, 噻虫嗪固体净重为两次称量差减所得, 故两次合并值 u_{m2} 计算如公式(13)。

$$u_{m2} = \sqrt{2 \times u_{m1}^2} = \sqrt{2 \times 0.00087^2} = 0.00122 \text{ mg} \quad (13)$$

综合上述两个分量, 噻虫嗪固体在称量时引入的合成标准不确定度 u_w 计算如公式(14)。

$$u_w = \sqrt{u_{v2}^2 + u_{m2}^2} = \sqrt{0.00087^2 + 0.00122^2} = 0.0015 \text{ mg} \quad (14)$$

标准不确定度除以质量, 所得相对不确定度 u_{rel-w} 计算如公式(15)。

$$u_{rel-w} = 0.0015 \text{ mg} / 10.060 \text{ mg} = 0.0146\% \quad (15)$$

2.5.2.2 乙腈溶液配制引入的不确定度:

①所用 1000 mL 棕色容量瓶

参照 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》要求, 课题使用的 1000 mL 棕色容量瓶的最大允许误差为 0.40 mL, 校准引入的不确定度 u_{cal} 计算如公式(16)。

$$u_{cal} = 0.40 / \sqrt{6} = 0.163 \text{ mL} \quad (16)$$

②肉眼观测容量瓶刻度线:

该项不确定度可由观测容量瓶重复性来评估, 10 次观测的标准偏差为 0.1 mL, 即为 $u_t = 0.1 \text{ mL}$

③实验室温度变化

乙腈溶剂受热易膨胀, 其膨胀系数为 $1.36 \times 10^{-3} / ^{\circ}\text{C}$ 。则溶液配制时环境温度对乙腈体积影响的标准不确定度 u_T 计算如公式(17)。

$$u_T = 1000 \times 5 \times 1.36 \times 10^{-3} / \sqrt{3} = 3.93 \text{ mL} \quad (17)$$

因此, 乙腈体积引入的合成标准不确定度 u_{vol} 计算如公式(18)。

$$u_{vol} = \sqrt{u_{cal}^2 + u_t^2 + u_T^2} = \sqrt{0.163^2 + 0.1^2 + 3.93^2} = 3.93 \text{ mL} \quad (18)$$

标准不确定度除以体积, 所得相对不确定度 $u_{rel-vol}$ 计算如公式(19)。

$$u_{rel-vol} = 1.96 / 500 = 0.393\% \quad (19)$$

乙腈中噻虫嗪浓溶液的配制过程中引入的合成相对不确定度 u_{rel-L} 计算如公式(20)。

$$u_{rel-L} = \sqrt{u_{rel-w}^2 + u_{rel-vol}^2} = \sqrt{0.0146\%^2 + 0.393\%^2} = 0.39\% \quad (20)$$

2.5.3 噻虫嗪溶液不均匀性引入的不确定度

溶液标准物质通常会比较均匀, 根据 2.2 部分实验结果, 乙腈中噻虫嗪溶液标准物质不均匀性引入的不确定度 $u_{bb}=0.06\%$ 。

2.5.4 噻虫嗪溶液不稳定性引入的不确定度

根据 2.3 部分实验结果, 乙腈中噻虫嗪溶液短期稳定性引起的相对不确定度为 $u_{ss}=0.21\%$; 根据 2.4 部分实验结果, 乙腈中噻虫嗪溶液长期稳定性引起的相对不确定度为 $u_{ls}=0.12\%$ 。

2.5.5 乙腈中噻虫嗪溶液标准物质的合成不确定度

考虑以上所有的不确定度分量(图 4), 最终乙腈中噻虫嗪溶液的合成相对不确定度 u_{CRM} 计算如公式(21)。

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{rel-P}^2 + u_{rel-L}^2 + u_{bb}^2 + u_{ls}^2 + u_{ss}^2} = 0.50\% \quad (21)$$

其扩展不确定度 U 计算如公式(22)。

$$U = k \times u_{CRM} = 2 \times 0.50\% = 1\% (k=2) \quad (22)$$

以上结果表明本标准物质准确度高, 不确定度小于现有的标准物质 GBW(E)084925 和 GBW(E)082979。

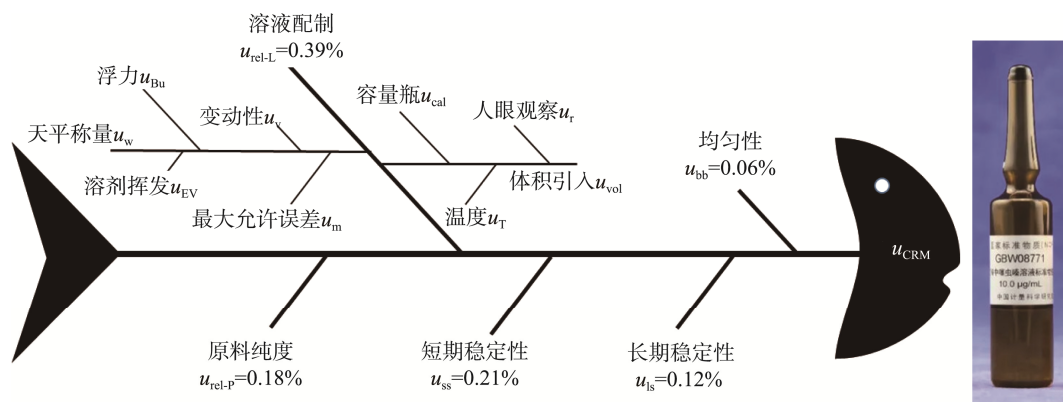


图4 不确定度来源
Fig.4 Uncertainty budget

3 结 论

本研究研制了乙腈中噻虫嗪溶液标准物质, F 检验结果表明均匀性良好, t 检验结果表明在室温避光条件下可以稳定保存 24 个月以上。因此, 该标准物质已成功获批为国家一级标准物质(GBW08771), 质量浓度为 $10.0 \mu\text{g/mL}$, 扩展不确定度为 1% ($k=2$)。该标准物质的成功研制, 为农产品、食品安全国家标准的实施和检测溯源体系的建立提供物质保证。

参考文献

- [1] MAIENFISCH P, HUERLIMANN H, Rindlisbacher A, *et al.* The discovery of thiamethoxam: A second-generation neonicotinoid [J]. *Pest Manag Sci*, 2001, 57(2): 165–176.
- [2] JESCHKE P, NAUEN R, BECK ME. Nicotinic acetylcholine receptor agonists: A milestone for modern crop protection [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(36): 9464–9485.
- [3] SPARKS TC, NAUEN R. IRAC: Mode of action classification and insecticide resistance management [J]. *Pestic Biochem Phys*, 2015, 121: 122–128.
- [4] TSVETKOV N, SAMSON-ROBERT O, SOOD K, *et al.* Chronic exposure to neonicotinoids reduces honey bee health near corn crops [J]. *Science*, 2017, 356(6345): 1395–1397.
- [5] CRALL JD, SWITZER CM, OPPENHEIMER RL, *et al.* Neonicotinoid exposure disrupts bumblebee nest behavior, social networks, and thermoregulation [J]. *Science*, 2018, 362(6415): 683–686.
- [6] CHEN D, ZHANG Y, LV B, *et al.* Dietary exposure to neonicotinoid insecticides and health risks in the Chinese general population through two consecutive total diet studies [J]. *Environ Int*, 2020, 135: 105399.
- [7] 张婧文, 杨瑞琴, 周新洋, 等. 新烟碱类杀虫剂检验方法研究进展[J]. *分析实验室*, 2023, 42(7): 974–983.
ZHANG JW, YANG RQ, ZHOU XY, *et al.* Advances in analytical methods of neonicotinoid insecticides [J]. *Chin J Anal Lab*, 2023, 42(7): 974–983.
- [8] 梁启富, 史梦竹, 方灵, 等. 福建省主产区普通白菜中农药残留水平及膳食暴露风险评估[J]. *农药学报*, 2023, 25(2): 453–460.

- LIANG QF, SHI MZ, FANG L, *et al.* Pesticide residue levels and dietary exposure risk assessment in pak-choi (*Brassica rapa ssp. chinensis*) in Fujian production area [J]. *Chin J Pest Sci*, 2023, 25(2): 453–460.
- [9] WEI X, PAN Y, TANG Z, *et al.* Neonicotinoids residues in cow milk and health risks to the Chinese general population [J]. *J Hazard Mater*, 2023, 452: 131296.
- [10] WU Y, HAN L, WU X, *et al.* Trends and perspectives on general Pesticide analytical chemistry [J]. *Adv Agrochem*, 2022, 1(2): 113–124.
- [11] YAO YN, SONG S, HUANG Y, *et al.* Insights into free and conjugated forms of neonicotinoid insecticides in human serum and their association with oxidative stress [J]. *Environ Health*, 2023, 1(2): 121–129.
- [12] NAUMANN T, BENTO CPM, WITTMANN A, *et al.* Occurrence and ecological risk assessment of neonicotinoids and related insecticides in the Bohai Sea and its surrounding rivers, China [J]. *Water Res*, 2022, 209: 117912.
- [13] YAMAMURO M, KOMURO T, KAMIYA H, *et al.* Neonicotinoids disrupt aquatic food webs and decrease fishery yields [J]. *Science*, 2019, 366(6465): 620–623.
- [14] JENSEN OP. Pesticide impacts through aquatic food webs [J]. *Science*, 2019, 366(6465): 566–567.
- [15] ABDULHUSSEIN AQ, JAMIL AKM, BAKAR NKA. Magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticles for the extraction and clean-up of thiamethoxam and thiacloprid in light and dark honey [J]. *Food Chem*, 2021, 359: 129936.
- [16] YANG B, TU M, WANG S, *et al.* Neonicotinoid insecticides in plant-derived foodstuffs: A review of separation and determination methods based on liquid chromatography [J]. *Food Chem*, 2024, 404: 138695.
- [17] LIU LZ, ZHOU R, LI YL, *et al.* Covalent organic framework-sodium alginate- Ca^{2+} -polyacrylic acid composite beads for convenient dispersive solid-phase extraction of neonicotinoid insecticides in fruit and vegetables [J]. *Food Chem*, 2024, 441: 138357.
- [18] 王霞, 张维谊, 王敏, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 10 种新烟碱类农药残留[J]. *分析实验室*, 2023, 42(7): 897–902.
WANG X, ZHANG WY, WANG M, *et al.* Simultaneous determination of ten neonicotinoid pesticides in vegetables by dispersed solid-phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem

- mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2023, 42(7): 897–902.
- [19] YANG B, WANG S, MA W, *et al.* Simultaneous determination of neonicotinoid and carbamate pesticides in freeze-dried cabbage by modified QuEChERS and ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Foods*, 2023, 12(4): 699.
- [20] ZHANG W, ZHOU C, ZHOU F, *et al.* Determination of twelve neonicotinoid pesticides in chili using an improved QuEChERS method with UPLC-Q-TOF/MS [J]. *Food Chem*, 2024, 452: 139463.
- [21] MA W, YANG B, LI J, *et al.* Amino-functional metal-organic framework as a general applicable adsorbent for simultaneous enrichment of nine neonicotinoids [J]. *Chem Eng J*, 2022, 434: 134629.
- [22] 桂文君. 农药残留检测新技术研究进展[J]. *食品科学技术学报*, 2012, 30(3): 13–18.
- GUI WJ. Recent advances in residue detection of pesticide [J]. *J Food Sci Technol*, 2012, 30(3): 13–18.
- [23] TU M, YANG B, ZHU Y, *et al.* Research progress of neonicotinoid pesticides certified reference materials [J]. *Metrol Sci Technol*, 2023, 67(3): 65–71.
- [24] 国家标准物质资源共享平台. GBW08771 乙腈中噻虫嗪溶液标准物质 [EB/OL]. <https://www.ncrm.org.cn/Web/Ordering/MaterialDetail?autoID=38418> [2024-04-29].
- National Platform for Reference Material Resources. GBW08771 thiamethoxam in acetonitrile [EB/OL]. <https://www.ncrm.org.cn/Web/Ordering/MaterialDetail?autoID=38418> [2024-04-29].
- [25] LI X, ZHANG W, ZHOU S, *et al.* Purity assessment of thiamethoxam using mass balance and quantitative nuclear magnetic resonance [J]. *Microchem J*, 2023, 191: 108874.
- [26] LI X, YANG B, MA W, *et al.* Impurity identification in thiamethoxam by high resolution mass spectrometry and computer assisted elucidation [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2022, 414(24): 7203–7210.
- [27] JUHÁSZ E. The role of certified reference materials in metrology [J]. *Measurement*, 1986, 4(3): 104–110.
- [28] 李先江, 国振, 赵光亮, 等. GBW(E)100675 乙腈中展青霉素溶液标准物质的研制[J]. *分析实验室*, 2021, 40(7): 860–864.
- LI XJ, GUO Z, ZHAO GL, *et al.* Development of certified reference materials of patulin in acetonitrile GBW(E) 100675 [J]. *Chin J Anal Lab*, 2021, 40(7): 860–864.
- [29] 贾铮, 周剑, 王敏, 等. 盐酸溶液中 17 种氨基酸混合溶液标准物质的研制[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(9): 2722–2732.
- JIA Z, ZHOU J, WANG M, *et al.* Preparation of 17 kinds of amino acids in hydrochloric acid solution [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(9): 2722–2732.
- [30] LI X, LI H, ZHANG W, *et al.* Development of patulin certified reference material using mass balance and quantitative NMR [J]. *World Mycotoxin J*, 2021, 15(2): 135–142.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



李先江, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农业化学计量。
E-mail: lixianjiang@nim.ac.cn