

# JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX—202X

## 蔬菜基体中农药标准物质研制

Development of Reference Material for Pesticides in Vegetable Matrices

(征求意见稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

国家市场监督管理总局 发布

# 蔬菜基体中农药标准 物质研制

JJF ×××× – 202×

Development of Reference Material  
for Pesticides in Vegetable Matrices

本规范经国家市场监督管理总局于 202×年××月××日批准，并  
自 202×年××月××日起施行。

归口单位：全国标准物质计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：中国农业科学院农业质量标准与检测技术  
研究所

本规范委托全国标准物质计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

全国标准物质计量技术委员会规范征求意见稿

## 目录

引言 .....	1
1 范围 .....	2
2 引用文件 .....	2
3 标准物质制备 .....	2
3.1 候选物的制备 .....	2
3.2 候选物的选采 .....	3
3.3 蔬菜样品的预处理 .....	5
3.4 冻干工艺 .....	6
3.5 碾磨 .....	6
3.6 混匀 .....	7
3.7 辐照灭菌 .....	7
3.8 分装 .....	7
4 均匀性评估 .....	8
4.1 一般要求 .....	8
4.2 均匀性初检 .....	8
4.3 测量分析 .....	8
4.4 统计评估方法 .....	9
5 稳定性评估 .....	10
5.1 一般要求 .....	10
5.2 短期稳定性评估 .....	10
5.3 长期稳定性评估 .....	10
5.4 重复使用稳定性 .....	11
5.4 测量分析 .....	11
5.5 统计评估方法 .....	11
5.6 有效期的确定 .....	13
6 定值 .....	14
6.1 技术要求 .....	14
6.2 计量溯源性的建立与证明 .....	15
6.3 定值方式 .....	15
6.4 定值过程的质量控制 .....	15
6.5 数据评估 .....	15
6.6 协作定值报告 .....	15
7 不确定度评定 .....	16
7.1 不确定度的评定流程步骤 .....	16
7.2 不确定度分量评估 .....	18
8 定值结果表示 .....	19
9 包装和贮存 .....	20
9.1 包装 .....	20
9.2 贮存 .....	20
10 研制报告与证书 .....	20
10.1 研制报告 .....	20
10.2 认定证书 .....	21

# 引言

农药残留问题成为社会关注热点，农药种类多、含量低，农残检测结果的准确性保障已成为国际性难题。蔬菜中农药标准物质是保障检测结果准确可靠的重要“标尺”。

本规范阐述了蔬菜中农药标准物质的研制过程中候选物的选采、预处理冻干等关键制备工艺、均匀性评估、稳定性评估、定值、不确定度评定、定值结果表示、包装和储存、研制报告及证书的基本原则和要求，以规范我国蔬菜中农药标准物质的研制工作，提升相关食品监测检测的质量水平。

本规范依据 JJF 1342《标准物质研制（生产）机构通用要求》、JJF 1343《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》和 JJF 1218《标准物质研制报告编写规则》，结合蔬菜中农药标准物质特点制定。使用本标准时，应同时执行上述相关规范。

本规范为首次制定。

国家标准物质计量技术规范征求意见稿

# 蔬菜基体中农药标准物质研制

## 1 范围

本规范规定了蔬菜中农药基体标准物质的研制过程中候选物的选采与制备、均匀性评估、稳定性评估、定值、不确定度评定、定值结果表示、包装和储存、研制报告及证书要求，适用于蔬菜中农药分析标准物质的研制。

## 2 引用文件

- JJF 1006 一级标准物质技术规范
- JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示
- JJF 1186 标准物质证书和标签要求
- JJF 1218 标准物质研制报告编写规则
- JJF 1342 标准物质研制（生产）机构通用要求
- JJF 1343 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估
- GB/T 19077—2016 粒度分布 激光衍射法
- GB 5009.3—2016 食品中水分的测定
- GB 4789.15—2016 食品微生物学检验 霉菌和酵母计数
- NY/T 1884—2021 绿色食品 果蔬粉
- GB 18524—2016 食品辐照加工卫生规范

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修订本）适用于本规范。

## 3 标准物质制备

### 3.1 候选物的制备

3.1.1 标准物质原料与实际样品应满足一致性原则

3.1.1.1 根据候选物的特性应选择简单、直接、合理的制备加工方法。

3.1.1.2 制备的蔬菜基体理化特性应与实际样品尽可能保持一致。可通过感官和理化指标进行评价判断。

注1：感官指标包括复水性（复水性较好，无结块，分散均匀）、色泽（应具有候选物固有的色泽）、组织形态（均匀一致）、气味（应具有鲜样固有的气味，无焦糊、酸败味及其他异味）

---

和杂质（无肉眼可见的外来杂质）等。

注 2：理化指标包括农药萃取效率、基质效应等，可通过比较阴性空白样品（制备过程与标准物质一致）与实际鲜样的农残加标回收率和基质效应值进行评价，二者回收率和基质效应值不应超过 20%。

### 3.1.2 标准物质的制备应满足可复制性原则

3.1.2.1 应建立记录制度，对标物研制中各个环节详细记录，记录内容应真实完整，最大限度保障其可复制性。

3.1.2.2 制备工艺确定后应进行多次小试试验，若不同批次间农药得率差异较大，应探究其主要影响因素，并优化相应制备工艺及流程。

3.1.2.3 研制者应明确目标蔬菜基体干粉与湿样比值（干湿比），干湿比实验应尽量模拟候选物制备过程，避免水洗、泥土等外源性污染物、过滤等因素引起干湿比值的误差，实验重复次数应 $\geq 2$ 次。

### 3.1.3 制备安全性要求原则

3.1.3.1 与候选物接触的设备 and 用具，应使用无毒、无味、抗腐蚀、不易脱落的材料制作，并应易于清洁与保养。与候选物接触的表面应光滑、无吸收性，正常情况下不会与蔬菜、农药和清洁剂发生反应，并保持完好无损。

3.1.3.2 进入制备区域人员应规范穿着洁净的实验服，按照要求洗手消毒，必要时还应佩戴专用口罩、眼罩和手套等，做好个人防护。

3.1.3.3 应保障标准物质的安全性符合国家对化学安全的要求和用户在通常条件下使用的要求，需要时，应明确说明在使用时的防护要求和废物处置要求。

## 3.2 候选物的选采

蔬菜中农药标准物质常用制备工艺流程见图 1。

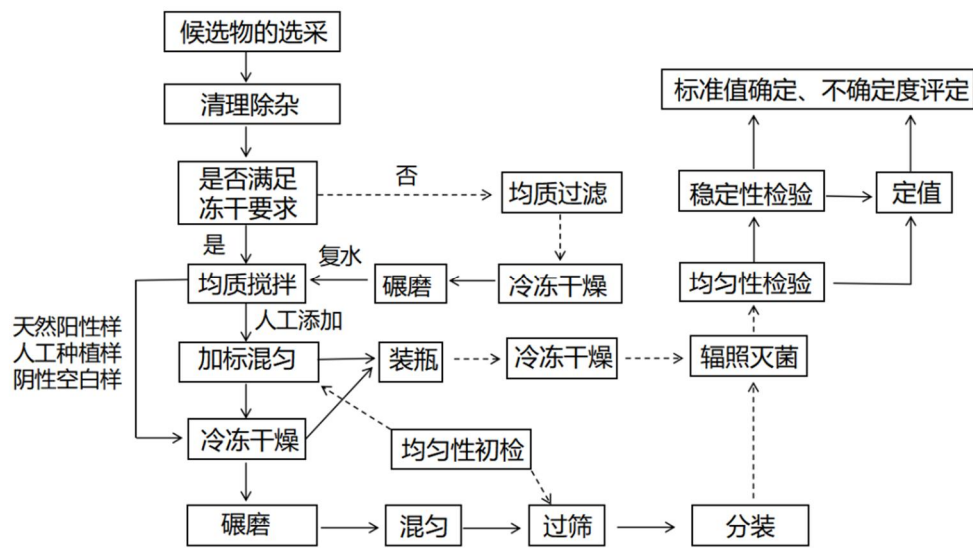


图1 常用制备技术流程图，虚线表示该步骤可根据实际情况是否选用

3.2.1 蔬菜基体和农药目标物的选择应满足代表性原则。研制者在制备前应评估蔬菜所属种类、基体组成化学特征以及农药化学类型、用途、极性，形成对某一类基体中某类农药的测量能力，以实现较少典型品种覆盖较大的范围。

注1：蔬菜基体组成类型包括茄果类、叶菜类、豆类、瓜果类、花菜类、水生菜类等。

注2：基体组成特征包括高含水量、高含水高色素类、高糖类、高淀粉类、高色素高硫化物基体等。

注3：化学类型包括有机磷、有机氯、氨基甲酸酯、新烟碱、拟除虫菊酯、唑类、嘧啶类、胺类等。

注4：用途包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂等。

3.2.2 候选物的选择应满足适用性和合理性原则。

3.2.2.1 样品制备前进行大量资料数据调研，掌握候选物的基本信息，包括采样部位、整理/处理方式、含水/纤维含量、检测方法、目标蔬菜中高风险因子等信息。

3.2.2.2 研制者需对标物需求开展评估工作，包括分析相关法律法规及未来趋势，剖析量值范围及不确定度水平分析技术需求，以及调研市场监管及检测急需及用户需求（客户数量、年需求量、使用习惯等）等。

3.2.2.3 农药量值水平应设置合理，尽量满足相关检测需求。一般农药量值浓度设置在食品中农药最大残留限量值附近，也可根据标准方法的定量限或用户需求设置量值范围。

3.2.2.4 研制者根据标准物质实际研发需求及标物制备实际情况选择合适的制备方式，包括天然阳性样品筛查、施药种植获取以及人工添加等方式。



---

3.2.2.5 农药特性量的选择应尽可能符合 GB 2763—2021 《食品中农药最大残留限量》等国家标准中特性量的表述和要求，如国家限量标准和标准检测方法中硫丹的检测包括  $\alpha$ -硫丹和  $\beta$ -硫丹及硫丹硫酸酯含量之和。

### 3.2.3 原料采集的一般性要求

3.2.3.1 候选物原料来源应清晰，信息完整，包括蔬菜的具体品种、获取方式、物料状态等，必要时需要在研制证书中阐明。

3.2.3.2 应选择成熟度始终、色鲜、香气浓郁、无腐烂变质的原料。

3.2.3.3 候选物原料一般从同一品种同一批次中采集，也可使用品种相同的不同批次候选物混匀配制。

3.2.3.4 候选物原料的采集量应大于预期制备量，以满足制备损耗以及稳定性、均匀性等实验用量消耗。

3.2.3.5 研制者可根据实际需求，收集阴性原料并制备阴性样品，满足用户季节性蔬菜及检测中基质匹配用样品获取难等需求。

3.2.3.6 采集样品的运输。候选物原料运输应根据目标物敏感特性严格控制条件，如避免日光直射、备有防雨防尘设施；根据蔬菜原料的特点，必要时还应具备保温、冷藏、保湿等措施。

3.2.3.7 采集样品的保存。样品放入冷藏箱或低温箱中保存，冷藏箱或低温箱应清洁、无化学药品等污染物。新鲜样品短期保存（2天-3天）可放入冷藏箱中，长期保存应放在-20℃低温箱中。

## 3.3 蔬菜样品的预处理

### 3.3.1 清理除杂

采集蔬菜候选物样品中含有泥沙、昆虫、其他植物等杂质应小于 2%。根据样本属性（天然阳性或阴性样本等）选择合适的清理方式，采用水洗或洁净纱布轻轻擦拭等去除样品表面泥土、沙石等附着物。拣出腐败烂叶、昆虫、其他植物等杂质，还应根据蔬菜类别去除茎、叶、花等非食用部分，只保留可食用部分。

### 3.3.2 均质

3.3.2.1 均质器转子长时间运转会产生大量热量，均质过程中应注意监测物料温度，温度过高时应人工干预，降低均质过程对蔬菜、农药成分量的影响。

3.3.2.2 对于容易氧化蔬菜，可适当添加维生素 C、柠檬酸、抗坏血酸溶液以防氧

---

化褐变等情况。要添加保护剂或稳定剂应不损害检测设备、不引起被测量值变化及符合相关标准的要求。

### 3.3.3 过滤

当蔬菜基体含水量较高无法实现规模冻干，必要时，可采用洁净纱布过滤方式除水，视情况将滤液回收再利用。天然阳性样本不适合此种情况。

## 3.4 冻干工艺

3.3.3.1 根据基体含水量、组成等特性差异调整冻干工艺，最大限度降低蔬菜基体成分和敏感农药的含量的损失，同时尽量减少冻干时间提升制备效率。

注：冻干工艺影响要素包括物料厚度、干燥速率、升华温度、解析温度、真空度等。

3.3.3.2 预冻。安全的冻结温度应低于共晶点  $10^{\circ}\text{C}$  左右，冻结室温度要求在  $(-30\pm 10)^{\circ}\text{C}$ ，使原料迅速冻结。较快的预冻速率有助于小冰晶的形成，利于保持物料原有的结构和性能。

3.3.3.3 升华干燥。被干燥物料铺盘应均一、厚度不宜超过  $3\text{ cm}$ 。在真空室绝对压力  $(13\sim 266)\text{ Pa}$ ，对原料进行冷冻干燥处理，干燥后期可通过提高加热温度以缩短干燥时间，但加热温度不应超过  $60^{\circ}\text{C}$ 。

3.3.3.4 冻干后样品含水量需满足对特性量稳定性的要求。干粉样品水分可控制可在安全贮存水分标准  $8\%$  以内（蔬菜粉保存可参考《NY/T 1884—2021 绿色食品 果蔬粉》标准），但同时不应过小，避免基体标准物质静电或吸潮影响使用和量值的测定。

3.3.3.5 根据样品类型，选择合适的水分测定方法，参考《GB 5009.3—2016 食品中水分的测定》，蔬菜粉水分测量不建议使用卡尔费休—直接加入法。

## 3.5 碾磨

3.5.1 碾磨工艺潜在影响蔬菜颗粒与水分子的连接强度以及造成检测方法中蔬菜固有成分及农药提取效率的差异。有必要时，应对不同碾磨工艺下农药提取效率、基质效应进行评估。

3.5.2 研制者应根据候选物特性选择合适的碾磨工艺及包装方式。候选物若不满足均匀性相关的要求，视情况对粒度大小、粒径分布进行检测分析。

注 1：应考虑贮存和运输条件对粒径分布的影响，对于某些蔬菜基体标准物质，特别是瓶装样品，在长期的储存和运输环节中，会出现由于粒径差异较大，经颠簸后造成样品分层的情况。

注 2：固体候选物的制备粒度一般要求 98%以上过 0.5 mm 筛（30 目）。

注 3：粒径分布可使用国标筛网或参考《GB/T 19077—2016 粒度分布 激光衍射法》确定。

3.5.3 加强对候选物样品水分管控。水分过低，碾磨过程容易产生扬尘，磨内温度容易过高出现糊球糊锻现象。水分过大，则过程容易出现堵料和磨内隔仓板和出磨篦缝堵塞，导致样品质量波动。

3.5.4 加强对碾磨过程温度的管控。应避免低温或高温物料进入碾磨室，还应强化碾磨腔体温度的控制，避免高温对样品特性量值的影响，必要时可采取循环水、干冰等方式进行降温。

### 3.6 混匀

3.6.1 泥状或液体候选物混匀工艺应尽量保证样品均匀，尽量避免分层、沉淀、泡沫、污染等因素对候选物待测特性量值的影响。

3.6.2 采用分级混匀稀释方式制备不同浓度水平候选物时，应充分考虑混匀样品的粒度大小、分布的一致性。

3.6.3 冻干蔬菜粉或含水量过低的蔬菜应适当增补水以保证搅拌流动性。推荐粉水重量比设置在 1：8 左右。

### 3.7 辐照灭菌

制备工艺应尽量保证样品稳定，必要时，分装后可选择  $^{60}\text{Co}$  或  $^{137}\text{Cs}$  放射性核素产生的伽马射线辐照灭菌，辐照处理不应影响农药含量产生不利影响。

注 1：参照《GB 18524—2016 食品辐照加工卫生规范》开展相关辐照工作。

注 2：参照《GB 4789.15 食品微生物学检验 霉菌和酵母计数》对辐照后统计带菌量。

3.7.2 候选物在接收辐照前后开展带菌量鉴定，确认其在正常操作情况下所接收的最佳吸收剂量。

### 3.8 分装

3.8.1 样品制备与分装的场地环境温度应不超过 25℃，相对湿度不超过 75%。对于特性量值受空气、温度等因素变化显著的样品，应尽可能在同一天内、最多不超过两天完成分装。

3.8.2 分装前应加强核对，防止错批、混批。分装规格、品名相同而浓度不同样品不得在同室同时分装。

3.8.3 制品分装应做到随分装随溶封。使用固体分装机、熔封机时应加强对温度管

---

控，防止高温对物料特性的影响破坏。

3.8.4 样品实际装载量应多于标签标示量。固体/泥状样品可按单位计算另补加 5% 或 10%，液体样本可按单位计算另补加 10%或 20%，保证做到单元包装的取出量不低于标签上所标明的数量。

3.8.5 分装后样品要按批号填写分装卡片，写明制品名称、批号、规格、分装日期等。

## 4 均匀性评估

### 4.1 一般要求

4.1.1 开展均匀性评估之前应设计均匀性评估方案。方案中应明确制备量、待测特性量、抽取样品方式、测量分析方法、统计方法等内容。均匀性评估方案和稳定性评估方案宜同步设计。

4.1.2 蔬菜基体中农药标准物质的特性值应是均匀的。虽然一个标准物质的其他性质可能不均匀，但只要这种不均匀对待测特性值不产生可检测出的影响，则可认为该标准物质均匀。

4.1.3 原则上应对标准物质每一个待测特性量进行均匀性评估。

4.1.4 原则上均匀性评估过程不可剔除数据，若某些特性量存在均匀性检验不合格问题，应仔细核查检测方法、仪器状态及相关实验人员操作等因素。

### 4.2 均匀性初检

对由某些不易均匀的候选物制备的标准物质，在制备过程中需要进行均匀性初检，合格后方可分装成小包装大单元。

### 4.3 测量分析

4.3.1 不论制备过程中是否经过均匀性初检，凡成批制备并分装成最小包装单元的标准物质，都需要进行均匀性检验。

4.3.2 均匀性检验的样品应从分装成最小包装单元后的样品中随机抽取。

4.3.3 样品最小包装单元数不大于 500 个时，抽取单元数应 $\geq 10$  个；最小包装单元数大于 500 个时，抽取单元数应 $\geq 15$  个。

4.3.4 均匀性检验应在重复性条件下（同一操作者，同一台仪器，同一测量方法）于短期内完成。一般情况下，每个抽取单元应独立取样重复测量 $\geq 2$  次，测量次

数、测量顺序、数据处理、结果分析等应符合统计学原则。

4.3.5 一般应选择不低于定值方法精密度、具有足够灵敏度的测量方法。需要时应考虑采用不同测量方法进行均匀性评估所得结果的差异，并在证书使用说明中描述。

4.3.6 应评估单元内、单元间、测量程序等引起的结果分散性，利用统计方法综合判断其对标准物质预期用途的影响程度。

#### 4.4 统计评估方法

一般采用单因素方差分析法进行均匀性评估。在某些情况下也采用双因素方差分析法。

将均匀性方差分析结果  $s_{bb}$  与所用方法的重复性  $s_r$  或该特性量值不确定度的预期目标进行比较，若不显著，则标准物质视为均匀。计算待测特性量值的不均匀性引入的不确定度分量  $u_{bb}$ ，并将其计入标准物质总的不确定度中。

采用方差分析法（ANOVA）进行均匀性研究结果的评价。

设抽取  $m$  个样品，用重复性高的实验方法，在相同条件下得  $m$  组等精度测量数据如下：

$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n_1}$ , 平均值  $\bar{x}_1$ ;

$x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n_2}$ , 平均值  $\bar{x}_2$ ;

.....;

$x_{m1}, x_{m2}, \dots, x_{mn_m}$ , 平均值  $\bar{x}_m$

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{j=1}^n x_{ij}}{n}; \quad \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}; \quad N = \sum_{i=1}^m n_i$$

$$\text{组间差方和: } Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2; \quad \text{组内差方和: } Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2;$$

$$\text{自由度: } v_1 = m - 1 \quad v_2 = N - m;$$

$$\text{组间方差: } s_1^2 = \frac{Q_1}{v_1}; \quad \text{组内方差: } s_2^2 = \frac{Q_2}{v_2};$$

其中， $n=2$ ， $m=10$ 。

瓶间标准偏差  $s_{bb}$  可以用下式计算： $s_{bb} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}}$ 。在这种情况下，瓶间标准偏



差  $s_{bb}$  等同于瓶间不均匀性导致的不确定度分量  $u_{bb}$ 。

均匀性研究并不稳定总能采用重复性足够的测量方法进行。当均匀性研究的测量方法重复性较差，有可能导致  $s_1^2 < s_2^2$  时，或者当估计得到的瓶间标准偏差  $s_{bb}$  小于重复性标准偏差  $s_r$  对  $s_{bb}$  的影响时，不能继续采用上述公式，需要尝试其他方案来估计最大影响。这时，重复性标准偏差对  $s_{bb}$  的影响可以用下式计算： $s'_{bb} =$

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \cdot 4 \sqrt{\frac{2}{v_{s_2^2}}}$$

这里  $s_2^2$  等于瓶内均匀性研究中的测量重复性方差， $v_{s_2^2}$  为其自由

度， $v_{s_2^2} = m(n - 1)$ 。

## 5 稳定性评估

### 5.1 一般要求

5.1.1 开展稳定性评估之前应设计稳定性评估方案，应明确运输条件、保存条件、待测特性、样品抽样方式、测量分析方法、检验时间点、统计方法等内容。

5.1.2 原则上应对标准物质每一个待测特性进行稳定性评估。

5.1.3 允许个别观测值或标准物质单元出现失败的可能。对于每个时间和温度（或其他条件）的组合，至少设置两个标准物质单元，以避免条件集出现数据缺失。

### 5.2 短期稳定性评估

5.2.1 短期稳定性评估应尽可能模拟运输及恶劣条件下的温度、放置方式等，考察标准物质在特定条件下的短期稳定性，阐明最佳的环境条件、储存和使用要求及稳定时间。

5.2.2 短期稳定性评估通常考察周期较短，但至少应与标准物质的运输时间一样长。可按先密后疏的原则，也可按照相同时间间隔原则。在预期的运输时间内应至少安排 4 次测试。

5.2.3 短期稳定性一般采用同步稳定性评估的方法，尽量降低复现条件变化带来的影响。

### 5.3 长期稳定性评估

5.3.1 蔬菜中农药标准物质应在明确的储存条件下，在较长周期内定期进行待测特性的稳定性评估。

5.3.2 长期稳定性评估可采用同步稳定性评估或经典稳定性评估方案。

---

注 1: 同步稳定性评估过程中, 拟在样品不会降解的参考温度下开展, 参考温度通常比长期储藏温度低很多, 如-196°C液氮或-80°C冰箱。

注 2: 经典稳定性评估过程中, 若不能保障使用标准溶液稳定性时, 应现配现用, 避免由于农药标准溶液自身变化(如降解、异构体相互转化等)造成的量值差异。

注 3: 经典稳定性评估过程中, 应尽量在相同仪器状态和试验条件下, 由同一操作人员完成; 并注意尽可能与定值时的试验和操作条件一致, 每一特性量至少做两次重复测定。

5.3.4 长期稳定性评估时间间隔可以按照先密后疏的原则安排, 在预期的有效期内应至少安排 5 次。

#### 5.4 重复使用稳定性

5.4.1 当允许用户对一个标准物质单元重复取样或者整个标准物质单元重复使用时, 应在稳定性评估中考虑重复打开、重复冻结或者吸潮等对标准物质稳定性的潜在影响, 在不能评估重复取样或者重复使用情况下的稳定性时, 应在使用说明中禁止重复取样或者重复使用。

5.4.2 蔬菜干粉在极端高湿度条件下容易吸潮, 应考察高湿环境下样品重量变化引入的相对不确定度, 若大于样品称量不确定度, 则不确定评估时需将环境对样品称重的影响纳入计算范围。

5.4.3 样品重复打开、重复冻结过程应模拟标物实际使用过程, 低温取出后应恢复至常温再开包装使用。

#### 5.4 测量分析

5.4.1 一般应选择不低于定值方法精密度、具有足够灵敏度的测量方法。需要时应考虑采用不同测量方法进行稳定性评估所得结果的差异, 并在证书使用说明中描述。

5.4.2 稳定性检验的样品应从分装成最小包装单元后的样品中随机抽取, 每次应抽取单元数 $\geq 2$ 个。

5.4.3 所有测量分析结果均应参与稳定性评估统计分析。

#### 5.5 统计评估方法

稳定性评估数据判断的第一步稳定检查所观测数据稳定否有趋势性变化。应基于与标准物质特性量相关的不确定度、期望的保存期和在这个时间段内特性值

的变化趋势来进行判断。可采用特性值随时间变化曲线来判断稳定是否具有单方向变化趋势。

若按时间顺序进行测量的结果在测量方法的精密度范围内波动，则认为该特性值在此时间间隔内稳定。该时间间隔可作为标准物质的有效期，据此给出有效期；并可根据稳定性监测的持续进行随时延长有效期。在此过程中，应将变动性带来的不确定度统计到标准物质总的不确定度内。

若测量结果在监测时间内有单方向变化趋势，则应通过回归曲线方法来进行稳定性监测结果判断。

稳定性评估基本模型可表示为：

$$Y = \beta_0 - \beta_1 X$$

式中：

$\beta_1$ 、 $\beta_0$ 回归系数；

$X$ 时间；

$Y$ 标准物质候选物的特性值。

对于稳定的标准物质， $\beta_1$ 的期望值为零。

假定有 $n$ 对 $X$ ， $Y$ 的观测值 $(X_i, Y_i)$ ，每个模拟直线上的 $\hat{Y}_i$ 可表达为：

$$\hat{Y}_i = \beta_0 - \beta_1 X_i$$

式中：

$X_i$ 第 $i$ 个时间点；

$\hat{Y}_i$ 第 $i$ 个时间点对应的标准物质候选物的特性值（拟合直线上的对应值）。

通常，由于每个时间点抽取不只一瓶样品、进行重复测量等原因，每个 $X_i$ 会对应多个 $Y_i$ 值；对于趋势分析来说，在时间 $X_i$ ，可以使用所有取样单元的均值。

回归参数计算如下，斜率可采用下式估计：

$$\beta_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

式中：

$X_i$ 第 $i$ 个时间点；

$Y_i$ 第 $i$ 个时间点的观测值；

$\bar{X}$  所有时间点的平均值；

$\bar{Y}$  所有观测值的平均值。



截距可由下式计算：

$$\beta_0 = \bar{Y} - \beta_1 \bar{X}$$

$\beta_1$  的标准偏差  $s(\beta_1)$  由下式给出：

$$s(\beta_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

式中：

$s$  直线上每点的标准偏差，按下式计算：

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2}{n-2}$$

式中：

$X_i$  第  $i$  个时间点；

$Y_i$  第  $i$  个时间点的观测值；

$\beta_1$ 、 $\beta_0$  回归系数；

$n$  测量次数。

可根据下式来推算由稳定性引入的不确定度  $u_s$ ：

$$U_s = s(\beta_1) \square X$$

该式在稳定性变化趋势不明显的情况下适用，式中：

$u_s$  由稳定性引入的不确定度；

$s(\beta_1)$   $\beta_1$  的标准偏差；

$X$  给定的保存期限。

$t$  为特定时间的分布临界值， $|\beta_1| < t \square s(\beta_1)$ ，表明斜率不显著，没有观察到不稳定性。

## 5.6 有效期的确定

5.6.1 当稳定性检验结果表明待定特性量值没有显著性变化，或其变化值在标准值的不确定度范围内波动时，以被比较的时间段为标准物质的有效期限。对于包含多个特性量值的标准物质，以最不稳定特性量的稳定期作为该标准物质的有效期限。

5.6.2 标准物质使用期间应不断积累稳定性检验数据，以便确认延长有效期限的可能性。若检验结果表明标准值无显著变化，可延长有效期限；若检验结果表明标准值有显著变化或有较明显的系统性变化，应组织重新定值。

## 6 定值

### 6.1 技术要求

#### 6.1.1 对参加合作定值的实验室的要求

必须具备农残检测相关的必备条件和具有较强的提供准确结果的技术能力和丰富的承检经验。

注：参与协作定值的实验室应定期参加国际、国家、专业机构组织的实验室间比对或计量比对。若提供定值服务的项目不合格，应在整改合格后方可提供定值服务。

#### 6.1.2 对参加实验室的指导

研制者应制定标准物质定值作业指导书，明确需要测试的单元数量、标物使用方法、前处理及检测方法，阐明操作注意事项、所用试剂材料的要求、分析结果报出的形式和定值时间等信息。

#### 6.1.3 对定值方法的要求

1) 对于可溯源到 SI 单位的特性量，各实验室可选择一种或两种准确可靠的方法进行试验；对于溯源到国际或国内公认的、并经过充分确定了测量方法的特性量（条件值），各实验室应严格按照作业指导书规定的方法和条件进行试验。农药回收率超过 95%~105%范围时，应结合标准物质特性量值附近浓度的加标回收率予以校正。

2) 定值中使用的所有测量方法都应经过理论分析和大量试验研究，证明其对标准物质有充分的适用性，准确可靠，测量精密度满足标准物质预期的定值不确定度的要求。

3) 采用多个试验方法定值时，应对方法间差异进行研究，确认方法间没有显著性差异。

4) 当采用同一方法时，独立定值组数一般 $\geq 8$ 个，当采用多种方法时，独立定值组数一般 $\geq 6$ 个。每个参加定值的实验室应至少测定两个最小单元，每个单元至少测 2 次，提供 $\geq 4$ 次独立重复测量数据。

5) 多目标基体标准物质定值过程中，应充分评估农药纯度标准物质互为杂质情况，包括：a) 相似结构或同位素标记的标准品中存在杂质与目标农药一致问题；b) 由于其他农药定量离子对选择原因造成对目标农药积分的影响；c) 检测过程中类似结构农药分解造成对目标农药定值的影响（如乙酰甲胺磷在气相色谱进样口

分解为甲胺磷)。

## 6.2 计量溯源性的建立与证明

6.2.1 蔬菜中农药标准物质的溯源方式应符合 JJF 1343 的要求。

6.2.2 研制者应说明定值方法原理并提供使用标准物质纯度/含量、不确定度、来源等信息。

## 6.3 定值方式

6.3.1 一家实验室采用原级或权威机构认定参考测量程序。

6.3.2 一家或多家有能力的实验室采用两种或两种以上可证明准确度的方法，对不由操作定义的被测量定值。

6.3.3 由具有能力的实验室组成网络，对由操作定义的被测量定值。

注 1：同位素稀释质谱法 (IDMS) 被国际物质的量咨询委员会 (CCQM) 定义为原级 (基准) 测量方法。

注 2：蔬菜中农药标准物质的研制可采用以上三种定值方式中任一种或结合使用，具体相关要求参考 JJF 1343。

## 6.4 定值过程的质量控制

为确保提交结果的可靠性，组织者应实施充分的质量控制措施。通过使用额外的质量控制样品，帮助确定技术问题或辅助技术评估，包括：使用标准物质、标准样品、质控品；开展空白样品添加回收实验；或给定值机构发放已知浓度的空白添加样品等方式。实验过程中还应增加质控频次，对检查测量程序的某些环节进行质量监测。

## 6.5 数据评估

6.5.1 定值数据审核、数据评估和统计处理应按 JJF 1343 的要求进行。

6.5.2 不应随意取舍数据，当统计方法检验测量数据为可疑值时，在进行技术审查后再决定是否予以剔除。某一特性量数据剔除量应小于 5%，否则此次定值数据无效。

## 6.6 协作定值报告

6.6.1 蔬菜中农药标准物质协作定值报告应按照定值合同约定的内容编写，至少包含协作定值实验室名称、定值程序、原始数据、统计方法、特性值、测量不确定度

等信息。

6.6.2 各参与协作定值的实验室应向标准物质研制者提供本实验的协作定值报告、检测人员签字并加盖单位公章。

6.6.3 由于某些农药样本的不确定性等特征，实验室若预计到某些因素将对最终用于产生显著影响，应通知标准物质研制者。

## 7 不确定度评定

### 7.1 不确定度的评定流程步骤

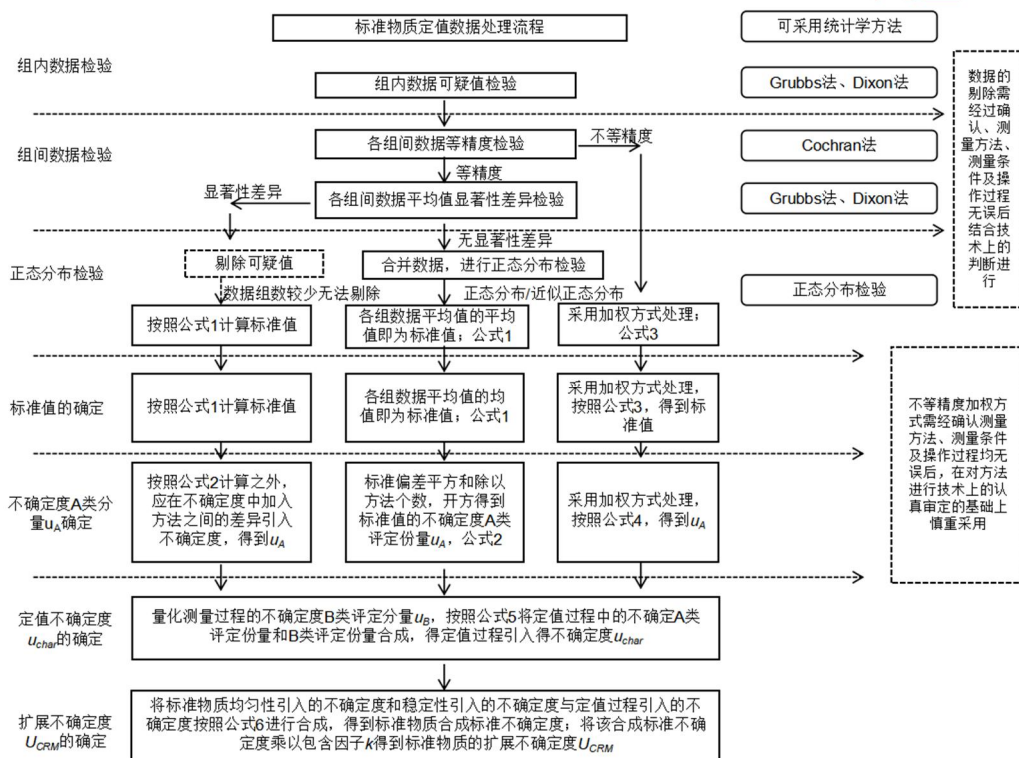


图 2 标准物质定值数据处理流程示意图

流程示意图如图 2 所示。

#### 1) 组内数据可疑值判定

对每一组独立测量结果，用适当的统计学方法，如格拉布斯（Grubbs）法、狄克逊（Dixon）法等，结合技术上的判断剔除可疑值。应尽可能采用两种方法判断可疑值。当数据比较分散或可疑值比较多时，应认真检查测量方法、测量条件及操作过程。

#### 2) 组间数据等精度检验

对各组数据的标准偏差用科克伦（Cochran）法或 F 检验法进行等精度检验，对有显著性差异的数据组在进行技术审查后再决定是否予以剔除；将检验后的全部有效数据按照下面步骤 3）进行处理。

### 3) 标准值及不确定度 A 类分量的确定

当等精度检验判定各组数据等精度时，用步骤 1) 所述方法检验各组数据平均值是否有显著性差异：

a) 如平均值无显著性差异，先合并数据再用适当的方法检验数据分布的正态性；在符合正态分布的情况下，计算 n 组数据平均值的平均值，求出总平均值，即为标准值；

$$\text{总平均值 } \bar{\bar{X}} = \sum_{i=1}^m \bar{X}_i / m \quad (1)$$

将 n 组数据标准偏差的平方和除以方法个数，然后开方求出总平均值的标准偏差，该标准偏差即为标准值的不确定度 A 类分量  $u_A$ ，用下式表示：

$$u_A = s_{\bar{X}} = \sqrt{\sum_{i=1}^m (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2 / m(m-1)} \quad (2)$$

b) 如平均值存在显著性差异，在剔除平均值存在差异的可疑数据组之后（必须经技术审查确定该组数据确实为离群值才可剔除）合并数据再按照方法 a) 继续进行数据处理，当数据较少无法剔除可疑值时，按照公式（1）和（2）计算标准值及其相应的标准偏差之外，应计算方法之间的差异引人的不确定度，与所得标准偏差合成得到标准值的不确定度 A 类分量  $u_A$ 。

当检验各组数据为不等精度时，应检查测量方法、测量条件及操作过程，重新进行测定。经重新测定确认测量方法、测量条件及操作过程均无误后，在对方法进行技术上的认真审定的基础上，慎重地采用不等精度加权方式处理，其权重用各自测量方法的不确定度计算。加权总平均值即为标准值；加权总平均值的标准不确定度即为标准值不确定度的 A 类评定分量  $u_A$ 。

$$\text{总平均值 } \bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^m W_i \bar{X}_i}{\sum_{i=1}^m W_i} \quad (3)$$

加权总平均值的标准不确定度，即不确定度 A 类分量  $u_A$  用下式表示：

$$u_A = \sqrt{s_{\bar{X}}^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m W_i (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{(m-1) \sum_{i=1}^m W_i}} \quad (4)$$

其中： $W_i = \frac{1}{u_i^2} = \frac{1}{(s_i/\sqrt{n_i})^2}$

#### 4) 不确定度 B 类分量的确定

仔细分析所采用的定值方法的全过程，科学的判断每一过程或者步骤及其他可能的影响因素给定值结果带来的不确定度，量化标准值不确定度的 B 类分量  $u_B$ 。

#### 5) 定值过程引入的不确定度的确定

按照公式 (5) 将定值过程中的不确定度 A 类分量和 B 类分量合成，得定值过程引入的不确定度  $u_{char}$ 。

$$u_{char} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (5)$$

#### 6) 标准物质合成标准不确定度 $u_{CRM}$ 的确定

将标准物质的均匀性引入的不确定度  $u_{bb}$ 、稳定性引入的不确定度  $u_s$  和定值过程引入的不确定度按照公式 (6) 进行合成，得到标准物质合成标准不确定度  $u_{CRM}$ 。

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_s^2} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_{bb}^2 + u_s^2} \quad (6)$$

#### 7) 标准物质扩展不确定度 $U_{CRM}$ 的确定

将合成标准不确定度  $u_{CRM}$  乘以包含因子  $k$  得到标准物质的扩展不确定度  $U_{CRM}$ ，公式 (7)。

$$U_{CRM} = k \times u_{CRM} \quad (7)$$

## 7.2 不确定度分量评估

不确定度分量的评估如图 3 所示。

#### 1) 标准值及不确定度 A 类分量的确定

A 类不确定度通过测量数据（符合正态分布）的标准偏差、测量次数及所要求的置信水平按统计学计算方法进行。测量重复性引入的不确定度计算方式依赖于采用的定值方法。

a) 对于被测特性量在相同条件下，进行  $n$  次独立的重复测量，标准偏差采用贝塞尔公式法（公式 8）进行计算：

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8)$$

待测特性量最佳估计值的标准不确定度 A 类分量为其测量平均值的标准偏差，公式 9，即



$$u_A(x) = s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

b) 多个实验室合作定值对标准物质特性值进行测定时, 采用算数平均值不确定度或加权平均值方式进行不确定度计算。具体计算过程请见公式(1)至公式(4)。

#### 4) 不确定度 B 类分量的确定

标准不确定度 B 类分量是通过借助可利用的相关信息, 进行科学的分析判断而得到的相应的标准偏差。通常要从测量的全流程中每个环节入手。分析测量过程中可能影响被测量的因素都是我们要考虑分析的不确定度的来源, 这些来源我们都视为其不确定度 B 类分量。通常涉及到的不确定度分量包括回收率、标准溶液及内标溶液配置、农药及内标添加量、样品前处理、校正曲线等引入不确定度, 如图 3 所示。

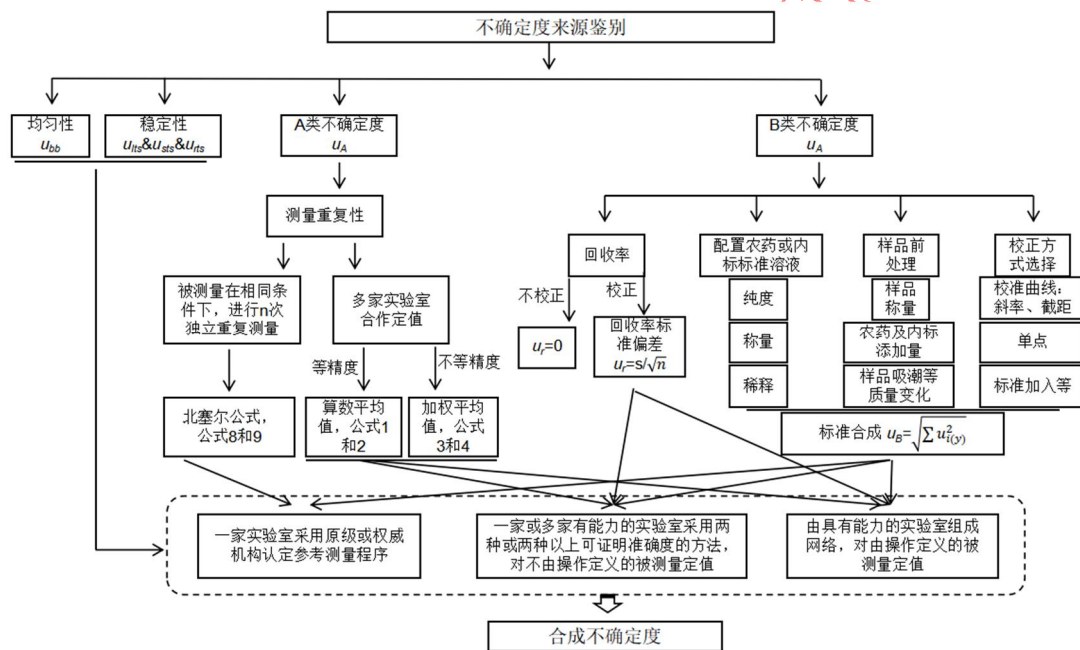


图 3 不确定度分量评估示意图

## 8 定值结果表示

8.1 定值结果由标准值和不确定度组成, 即标准值±不确定度。不确定度的含义和相应的置信概率或扩展因子应明确指出。

8.2 扩展不确定度一般根据需要保留一位或者两位有效数字, 通常采用只进不舍的原则。标准值最后一位应与与扩展不确定度的相应位数对齐。标准值的数值修约按 JJF 1059.1 《测量不确定度评定与表示》。

8.3 定值结果应为标准物质包装单元中物理形态下的标准值。

---

8.4 定值结果的表示单位应符合国家颁布的法定计量单位的要求，且与国家相关标准或行业标准的规定一致。单位为 mg/kg 或  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

8.5 对于定值不确定度未达到规定要求，或无法给出不确定度确切数值的特性量，可以给出参考值（加括号，以与标准值区别）。

## 9 包装和贮存

### 9.1 包装

9.1.1 最小包装单元的质量根据分析的取样量确定（一般情况下建议最小包装单元满足 6 次独立分析的样品使用量），也可根据用户的实际需求配备数种不同质量和规格的包装。

9.1.2 最小包装单元的质量不应小于其指定包装量。

9.1.3 标准物质的最小包装单元应贴有标准物质标签，标签的内容应包括编号、名称和研制单位。

9.1.4 标准物质的包装应能在正常的贮存、运输、销售条件下最大限度保护标准物质的稳定性、均匀性和用途。建议选用内外两层包装，内层为密封性好、便于使用和质量好的瓶/袋包装，必要时采用抽真空和填充惰性气体保护，外层可采用不透明铝箔袋包装。

### 9.2 贮存

9.2.1 标准物质的贮存条件应适合该标准物质的要求并有利于认定值的稳定。

9.2.2 一般应贮存于干燥、冷冻、洁净的环境中。某些有特殊贮存要求的，应有特殊的贮存措施。

## 10 研制报告与证书

### 10.1 研制报告

10.1.1 应根据 JJF 1218、JJF 1343 的要求以及标准物质管理部分的规定，编制蔬菜中农药标准物质研制报告。

10.1.2 研制报告应描述标准物质的研制策划、制备、均匀性评估、定值、不确定度评定、证书、包装和贮存等信息，并提供充分的数据及分析信息；应说明设计影响标准物质使用的任何信息，包括化学安全信息等。



---

## 10.2 认定证书

标准物质认定证书应符合 JJF 1186《标准物质证书和标签要求》的相关要求。

---

国家标准物质计量技术规范征求意见稿