

超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 198 种农药残留

摘要: 本文建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用同时测定蔬菜中 198 种农药残留的方法。该方法在 30 min 内完成 198 种农药的分离,在 1.0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好,相关系数均大于 0.995。在不同基质下,198 种农药精密密度实验得到的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.02~0.15%和 0.60~4.84%之间,结果表明仪器精密密度良好;仪器检出限 0.001~0.320 $\mu\text{g/L}$ 之间,定量限在 0.003~0.970 $\mu\text{g/L}$ 之间。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高,适用于蔬菜中多组分农药残留的快速检测。

关键词: LC-MS/MS 蔬菜 农药残留

香港《食物内除害剂残余规例》涉及蔬菜、水果、谷物等农副产品,覆盖了360种食物除害剂,以及7083个项最高残余标准及再残余限量标准。但规例涉及的许多农药无相应的检测标准,使得多农药同时分析检测面临众多难题。为此,开发高通量筛查确证和多农药残留定性定量方法就显得十分迫切。

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱 LCMS-8050 联用,建立了蔬菜中 198 种农药的液相色谱-串联质谱的同时分析方法。在 30 min 内完成了 198 种农药的有效分离。该方法分析速度快、重复性好、灵敏高,完全适合于蔬菜中多农残组分同时检测的要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统

1.2 分析条件

1.2.1 液相色谱条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shim-pack XR-ODSIII,
2.0 mm I.D.×150 mm L., 2.2 μm

流动相: A: 5 mM 醋酸铵+0.02%甲酸水溶液;

B: 乙腈

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 1 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%,
时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2	Pumps	Pump B Conc	10
4	Pumps	Pump B Conc	50
20	Pumps	Pump B Conc	75
22	Pumps	Pump B Conc	95
25	Pumps	Pump B Conc	95
26	Pumps	Pump B Conc	10
30	Controller	Stop	

1.2.2 质谱条件

分析仪器: LCMS-8050

离子源: ESI, 正负离子同时扫描

离子源接口电压: +4.5 kV; -3.5 kV

接口温度: 250℃

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 10 L/min

加热气: 空气 10 L/min

碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 250℃

加热模块温度: 400℃

驻留时间: 最小 9 ms, 最大 99.0 ms

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 参数

No.	保留时间 (min)	农药中英文名	CAS 号	前体离子	产物离子 1	产物离子 2	产物离子 1			产物离子 2		
							Q1Pre Bias	CE	Q3Pre Bias	Q1Pre Bias	CE	Q3Pre Bias
1	1.266	methamidophos 甲胺磷	10265-92-6	141.8	94.0	125.0	-10	-15	-18	-10	-18	-23
2	1.546	acephate 乙酰甲胺磷	30560-19-1	184.0	143.0	125.0	-19	-10	-27	-19	-17	-23
3	1.836	propamocarb 霜霉威	24579-73-5	189.2	102.1	74.1	-30	-20	-23	-30	-26	-29
4	1.988	omethoate 氧乐果	1113-02-6	213.8	125.0	109.0	-22	-22	-23	-22	-27	-20
5	3.795	aldicarb-sulfone 涕灭威砷	1646-88-4	240.1	86.0	223.0	-26	-21	-15	-26	-8	-23
6	3.812	oxamyl 杀线威	23135-22-0	236.9	72.1	90.0	-12	-24	-29	-12	-22	-29
7	3.919	nitenpyram 烯啶虫胺	120738-89-8	271.1	126.0	189.1	-14	-26	-20	-14	-13	-19
8	4.015	monocrotophos 久效磷	6923-22-4	223.9	127.0	193.0	-11	-15	-24	-11	-10	-21
9	4.038	methomyl 灭多威	16752-77-5	163.1	88.0	106.1	-18	-8	-16	-18	-10	-19
10	4.191	dicrotophos 倍硫磷	55-38-9	238.0	112.1	193.0	-12	-12	-11	-12	-9	-20
11	4.198	trichlorfon 敌百虫	52-68-6	256.9	127.0	109.0	-13	-19	-24	-13	-35	-20
12	4.316	thiamethoxam 噻虫嗪	153719-23-4	291.7	211.1	132.0	-14	-13	-15	-14	-23	-24
13	4.817	acetamiprid 啉虫脒	135410-20-7	222.8	126.0	90.0	-16	-16	-30	-16	-25	-30
14	4.572	clothianidin 噻虫胺	210880-92-5	249.8	169.0	131.9	-12	-13	-18	-12	-17	-25
15	4.697	imidacloprid 吡虫啉	105827-78-9	255.8	209.0	175.1	-19	-16	-23	-19	-20	-19
16	4.763	dimethoate 乐果	60-51-5	229.8	198.9	125.0	-17	-10	-22	-17	-22	-23
17	4.771	thiabendazole 噻菌灵	148-79-8	201.8	175.1	131.2	-24	-25	-13	-24	-33	-26
18	4.941	phosfolan 氧环胺磷	947-02-4	256.0	140.0	228.0	-13	-24	-26	-13	-12	-25
19	5.098	thiacloprid 噻虫啉	111988-49-9	253.0	126.1	99.0	-28	-20	-22	-28	-43	-17
20	5.117	dimethirimol 甲菌定	5221-53-4	210.2	71.1	140.1	-30	-31	-28	-30	-21	-26
21	5.123	oxycarboxin 氧化萎锈灵	5259-88-1	268.1	175.0	147.0	-29	-14	-18	-29	-25	-27
22	5.161	phosphamidon 磷胺	13171-21-6	299.9	174.1	127.0	-15	-13	-19	-15	-25	-25
23	5.164	tebuthiuron 特丁隆	34014-18-1	229.1	172.1	116.1	-30	-15	-30	-30	-25	-23
24	5.233	aldicarb 涕灭威	116-06-3	208.0	116.1	89.1	-22	-10	-24	-10	-21	-17
25	5.503	cyanazine 草净津	21725-46-2	241.1	214.1	68.1	-28	-15	-22	-28	-40	-26
26	5.518	azamethiphos 甲基吡恶磷	35575-96-3	325.0	183.1	112.1	-16	-16	-19	-16	-38	-20
27	5.34	oxadixyl 恶霜灵	77732-09-3	278.9	219.1	132.1	-28	-12	-24	-28	-32	-25
28	5.649	lenacil 环草定	2164-08-01	233.2	151.1	107.1	12	22	27	12	31	20
29	5.390	imazamethabenz-methyl ester 咪草酸	81405-85-8	289.1	144.0	229.1	-22	-36	-24	-22	-19	-23
30	5.854	spiroxamine 螺环菌胺	118134-30-8	298.1	144.1	100.1	-15	-20	-27	-15	-31	-19
31	5.524	quinoxamine 2-氨基-3-氯-1,4-萘醌	2797-51-5	208.0	89.0	105.1	-24	-39	-14	-24	-26	-18
32	5.544	simazine 西玛津	122-34-9	202.1	132.0	124.1	-30	-19	-25	-30	-17	-23

33	5.838	bendiocarb 恶虫威	22781-23-3	224.1	167.1	109.1	-25	-9	-18	-25	-19	-20
34	5.836	propoxur 残杀威	114-26-1	210.1	111.1	168.1	-23	-13	-20	-23	-7	-18
35	5.906	carbofuran 克百威	1563-66-2	221.9	165.0	123.0	-11	-6	-16	-11	-16	-16
36	5.702	metribuzin 噻草酮	21087-64-9	215.1	187.1	84.1	-25	-18	-18	-25	-21	-30
37	6.124	carbaryl 西维因	63-25-2	201.8	145.0	127.0	-15	-13	-19	-15	-18	-19
38	6.196	fosthiazate 噻唑磷	98886-44-3	283.8	104.0	228.0	-14	-23	-19	-14	-11	-25
39	5.982	XMC 灭除威	2655-14-3	180.1	123.1	95.1	-20	-12	-22	-20	-21	-16
40	6.371	atrazine 莠去津	1912-24-9	216.1	174.1	96.1	-30	-17	-18	-30	-25	-17
41	6.374	carboxin 萎锈灵	5234-68-4	236.1	143.1	124.0	-27	-14	-15	-27	-20	-22
42	6.352	imazalil 烯菌灵	35554-44-0	297.0	159.0	201.0	-15	-24	-15	-15	-18	-21
43	6.392	furametypr 呋吡菌胺	123572-88-3	334.1	157.0	290.1	-17	-32	-27	-17	-17	-29
44	6.408	metalaxyl 甲霜灵	70630-17-0	279.9	220.2	248.0	-14	-15	-24	-14	-12	-24
45	6.419	monolinuron 绿谷隆	1746-81-2	215.0	126.0	148.1	-11	-20	-21	-11	-15	-15
46	6.417	diuron 敌草隆	330-54-1	233.0	72.0	160.1	-26	-21	-27	-26	-26	-29
47	6.472	fensulfothion 苯胺磷	115-90-2	309.0	281.0	253.0	-11	-15	-30	-11	-18	-26
48	6.517	ethychlozate 吲熟酯	27512-72-7	239.0	165.0	111.0	-12	-17	-16	-12	-45	-20
49	6.354	azaconazole 氧环唑	60207-31-0	300.0	159.0	231.0	-15	-27	-29	-15	-17	-23
50	6.358	ethiofencarb 乙硫苯威	29973-13-5	226.1	107.1	77.1	-26	-15	-19	-26	-45	-30
51	6.610	heptenophos 庚烯	23560-59-0	250.9	127.0	109.0	-26	-14	-24	-26	-31	-20
52	6.662	ferimzone-Z 噻菌踪	89269-64-7	255.1	91.1	132.1	-30	-32	-16	-30	-19	-23
53	6.463	aldicarb-sulfoxide 涕灭威亚砷	1646-87-3	229.0	109.1	166.1	-25	-16	-20	-25	-11	-17
54	6.702	isoprocab 异丙威	2631-40-5	194.1	95.0	137.1	-21	-14	-17	-22	-10	-14
55	6.961	demeton 内吸磷	298-03-3	259.0	89.0	61.0	-14	-10	-15	-14	-33	-24
56	6.925	inabenfide 抗倒胺	82211-24-3	337.2	122.1	78.0	17	15	23	17	35	30
57	6.985	propachlor 毒草安	1918-16-7	212.1	170.0	94.1	-26	-16	-30	-26	-26	-16
58	6.965	chlorpropham 氯苯胺灵	101-21-3	214.2	172.1	154.1	-15	-14	-17	-25	-18	-28
59	7.246	chlorantraniliprole 氯虫苯甲酰胺	500008-45-7	484.0	452.9	285.9	-24	-19	-30	-24	-16	-30
60	7.067	propham 苯胺灵	122-42-9	180.1	138.1	120.1	-21	-11	-27	-20	-16	-22
61	7.336	clomazone 异恶草松	81777-89-1	240.1	125.0	89.1	-27	-19	-22	-27	-50	-16
62	7.350	ametryn 莠灭净	834-12-8	228.1	186.1	68.1	-30	-18	-19	-30	-39	-27
63	7.141	diphenamid 双苯酰草胺	957-51-7	240.2	134.1	167.1	-30	-25	-30	-30	-22	-29
64	7.601	ethiprole 乙虫清	22936-75-0	395.1	331.0	330.0	19	13	21	19	15	21
65	7.474	isocarbophos 水胺硫磷	24353-61-5	312.1	270.0	236.1	-23	-13	-29	-23	-15	-25
66	7.774	fenobucarb 仲丁威	3766-81-2	208.1	95.1	152.1	-23	-13	-17	-13	-8	-22
67	7.866	pyrimethanil 噻霉胺	53112-28-0	199.9	107.1	82.1	-20	-26	-20	-20	-26	-16
68	7.861	azinphos-methyl 保棉磷	86-50-0	318.1	132.1	261.0	-15	-14	-23	-15	-7	-28
69	7.837	fludioxonil 咯菌腈	131341-86-1	247.2	126.1	169.2	11	30	20	11	31	29
70	7.860	methidathion 杀扑磷	950-37-8	302.8	145.0	85.0	-15	-9	-26	-15	-22	-16
71	8.152	spinosad A 多杀霉素 A	131929-60-7	732.4	142.0	98.0	-38	-31	-14	-38	-55	-16
72	7.740	triticonazole 灭菌唑	131983-72-7	317.9	70.1	125.1	-15	-24	-30	-15	-33	-23
73	7.855	linuron 利谷隆	330-55-2	249.0	160.1	182.1	-27	-17	-17	-28	-14	-19
74	8.090	diethofencarb 乙霉威	87130-20-9	268.1	226.1	180.1	-30	-8	-24	-30	-17	-19

75	8.229	promecarb 猛杀威	2631-37-0	208.2	109.1	151.1	-22	-15	-19	-22	-8	-16
76	8.294	iprovalicarb 丙森锌	140923-17-7	320.9	119.1	203.2	-30	-23	-22	-30	-9	-23
77	8.277	simeconazole 硅氟唑	149508-90-7	294.1	70.1	135.1	-15	-21	-28	-15	-21	-24
78	8.186	dimethenamid 二甲吩草胺	87674-68-8	276.1	244.1	168.1	-14	-14	-25	-14	-24	-17
79	8.088	isoxaflutole 异恶唑草酮	141112-29-0	358.2	78.8	63.9	25	18	30	25	45	25
80	8.238	cumyluron 苄草隆	99485-76-4	303.1	185.1	125.1	-15	-12	-20	-15	-32	-22
81	8.365	fenamiphos 苯线磷	22224-92-6	303.9	217.0	202.0	-15	-23	-24	-15	-35	-22
82	8.429	azoxystrobin 嘧菌酯	131860-33-8	403.9	372.0	344.0	-20	-16	-27	-20	-25	-25
83	8.485	dimethylvinphos 甲基毒虫畏	67628-93-7	330.9	127.0	170.0	-17	-13	-24	-17	-35	-17
84	8.526	epoxiconazole 氟环唑	135319-73-2	329.9	121.1	101.1	-16	-22	-23	-16	-44	-18
85	8.559	triadimefon 三唑酮	43121-43-3	293.9	197.2	225.1	-30	-15	-22	-30	-13	-24
86	8.709	daimuron 杀草隆	42609-52-9	269.1	151.1	91.0	-19	-12	-29	-19	-40	-15
87	8.612	triadimenol 三唑醇	55219-65-3	295.9	199.1	227.0	-14	-16	-22	-14	-10	-30
88	8.767	pyridaphenthion 吡啶硫磷	119-12-0	340.9	189.1	205.0	-17	-23	-21	-17	-22	-22
89	8.915	boscalid 啶酰菌胺	188425-85-6	342.8	140.0	307.1	-17	-22	-22	-17	-20	-22
90	8.853	fluquinconazole 氟唑唑	136426-54-5	376.0	349.0	307.0	-19	-19	-24	-19	-27	-30
91	9.035	ethoprophos 丙线磷	13194-48-4	242.9	130.9	96.9	-12	-21	-24	-12	-32	-18
92	9.406	spinosad D 多杀毒素 D	131929-63-0	746.5	142.1	98.0	-40	-30	-25	-40	-54	-10
93	8.933	prometryn 扑草净	7287-19-6	242.2	158.1	200.2	-30	-23	-29	-30	-17	-22
94	8.925	molinate 禾草敌	2212-67-1	188.1	126.1	98.1	-21	-13	-13	-20	-20	-18
95	9.112	terbutryn 去草净	886-50-0	242.1	186.1	91.0	-30	-23	-30	-30	-26	-16
96	9.200	tebuconazole 戊唑醇	107534-96-3	308.0	70.0	125.0	-15	-23	-29	-15	-18	-25
97	9.275	flusilazole 氟硅唑	85509-19-9	315.9	247.1	165.1	-15	-19	-27	-15	-28	-18
98	9.287	napropamide 敌草胺	15299-99-7	272.2	129.2	171.1	-30	-16	-23	-30	-17	-18
99	9.300	mepanipyrim 嘧菌胺	110235-47-7	224.1	77.0	106.1	-12	-37	-30	-12	-26	-18
100	9.393	methoxyfenozide 甲氧虫酰肼	161050-58-4	369.0	149.1	133.0	-18	-21	-29	-18	-24	-29
101	9.399	kresoxim-methyl 醚菌酯	143390-89-0	314.0	149.1	91.1	-16	-14	-28	-16	-40	-18
102	9.372	diflubenzuron 除虫脲	35367-38-5	309.0	289.0	155.9	15	9	28	15	11	26
103	9.675	iprobenfos 异稻瘟净	26087-47-8	288.9	91.0	205.0	-14	-22	-17	-14	-11	-22
104	9.683	malathion 马拉硫磷	121-75-5	330.8	99.0	127.1	-26	-23	-19	-26	-13	-24
105	9.722	hexaconazole 己唑醇	79983-71-4	313.9	70.0	159.0	-15	-26	-30	-15	-27	-17
106	9.746	oryzalin 氨磺乐灵	19044-88-3	347.1	288.0	305.0	-17	-17	-30	-17	-14	-21
107	9.812	bitertanol 联苯三唑醇	55179-31-2	337.9	99.1	269.0	-17	-15	-18	-17	-8	-22
108	9.932	triazophos 三唑磷	24017-47-8	313.9	162.1	119.1	-15	-19	-30	-15	-34	-22
109	9.847	isoprothiolane 稻瘟灵	50512-35-1	291.1	231.1	189.1	-14	-11	-25	-14	-21	-20
110	9.861	flutolanil 氟担菌宁	66332-96-5	324.1	262.1	242.0	-16	-18	-27	-16	-26	-25
111	9.862	penconazole 戊菌唑	66246-88-6	283.9	70.1	159.0	-14	-17	-29	-14	-29	-29
112	9.943	diphenylamine 二苯胺	122-39-4	169.9	93.1	66.0	-17	-26	-18	-17	-42	-27
113	9.960	chromafenozide 环虫酰肼	143807-66-3	395.3	175.1	339.2	-19	-16	-18	-19	-7	-17
114	9.989	cafenstrole 苯酮唑	125306-83-4	373.1	72.1	100.1	-19	-35	-29	-19	-22	-18
115	10.013	fenoxycarb 苯氧威	72490-01-8	301.9	88.0	116.0	-15	-30	-25	-15	-25	-25
116	10.033	tetrachlorvinphos 杀虫畏	961-11-5	364.5	127.0	203.9	-19	-14	-24	-19	-36	-22

117	10.037	dimethametryn 异戊乙净	22936-75-0	256.1	186.1	68.1	-30	-25	-30	-30	-45	-27
118	10.088	alachlor 甲草胺	15972-60-8	270.1	238.1	162.2	-30	-10	-26	-30	-19	-30
119	10.130	thienylchlor 甲氧噻草胺	96491-05-3	324.0	127.0	59.1	-23	-12	-26	-23	-38	-23
120	10.242	flufenacet 氟噻草胺	142459-58-3	364.0	152.1	194.1	-19	-18	-15	-19	-11	-20
121	10.335	fenothiocarb 苯硫威	62850-32-2	254.1	72.1	160.1	-13	-16	-28	-13	-10	-16
122	10.335	propaphos 丙虫磷	7292-16-2	305.1	221.0	263.1	-21	-14	-23	-21	-9	-18
123	10.500	Propiconazole 丙环唑	60207-90-1	341.9	159.0	69.1	-17	-29	-30	-17	-22	-29
124	10.723	tridemorph 十三吗啉	24602-86-6	298.3	130.1	98.1	-30	-27	-24	-30	-30	-18
125	10.738	prochloraz 咪鲜胺	67747-09-5	375.8	308.0	70.1	-18	-13	-22	-18	-26	-29
126	10.744	naproanilide 萘丙胺	52570-16-8	292.1	171.1	120.1	-30	-14	-18	-30	-24	-22
127	10.768	cyprodinil 啉菌环胺	121552-61-2	225.9	93.1	77.1	-11	-34	-17	-11	-48	-30
128	10.827	edifenphos 敌瘟磷	17109-49-8	310.8	109.0	283.0	-15	-32	-21	-15	-13	-20
129	10.583	diclocymet 双氯氰菌胺	139920-32-4	311.0	96.0	80.1	22	17	16	15	34	30
130	10.924	butafenacil 氟丙噻草酯	134605-64-4	475.1	331.0	180.0	-23	-19	-23	-23	-40	-18
131	10.981	tebufenozide 虫酰肼	112410-23-8	353.0	133.1	297.0	-17	-25	-25	-17	-8	-19
132	11.086	indanofan 茚草酮	133220-30-1	341.1	175.1	187.1	-17	-15	-17	-17	-12	-19
133	11.104	bupirimate 乙嘧酚磺酸酯	41483-43-6	316.9	166.0	108.0	-16	-23	-17	-16	-25	-20
134	11.147	pyrazoxyfen 苄草唑	71561-11-0	403.0	91.1	105.0	-20	-38	-15	-20	-21	-17
135	11.157	chlorfenvinphos 毒虫畏	470-90-6	358.9	155.1	99.0	-18	-12	-30	-18	-33	-18
136	11.326	cyazofamid 氰霜唑	120116-88-3	325.0	108.1	261.1	-23	-12	-21	-23	-10	-28
137	11.412	fenoxanil 氰菌胺	115852-48-7	329.1	302.1	86.1	-17	-12	-30	-17	-22	-15
138	11.502	benalaxyl 苯霜灵	71626-11-4	326.2	148.2	294.1	-16	-21	-15	-16	-11	-20
139	11.811	triflumuron 杀铃脲	64628-44-0	359.1	156.0	139.0	-17	-16	-30	-17	-33	-26
140	11.883	difenoconazole 苯醚甲环唑	119446-68-3	405.8	250.9	110.9	-20	-26	-27	-20	-55	-20
141	12.014	carpropamid 环丙酰胺菌胺	104030-54-8	334.0	139.0	196.0	-17	-20	-25	-17	-13	-20
142	12.245	anilofos 莎稗磷	64249-01-0	368.0	199.0	125.0	-18	-15	-21	-18	-31	-22
143	12.340	clodinafop-propargyl 炔草酯	105512-06-9	350.0	266.0	91.1	-25	-15	-19	-25	-27	-18
144	12.386	etrimfos 乙嘧硫磷	38260-54-7	293.0	265.0	125.0	-15	-16	-28	-15	-24	-23
145	12.387	phenthoate 稻丰散	2957-03-7	321.0	247.0	79.1	-23	-11	-17	-23	-41	-30
146	12.562	cadusafos 硫线磷	95465-99-9	271.1	159.0	97.0	-30	-14	-29	-30	-37	-18
147	12.954	diazinon 二嗪农	333-41-5	304.8	169.1	153.1	-30	-21	-18	-30	-21	-29
148	13.074	pyraclostrobin 吡唑醚菌酯	175013-18-0	387.9	194.0	163.1	-19	-13	-21	-19	-25	-30
149	13.089	coumaphos 蝇毒磷	56-72-4	363.0	227.0	307.1	-18	-26	-23	-18	-18	-21
150	12.915	pyridaben 哒螨灵	96489-71-3	365.1	309.1	147.1	-26	-13	-22	-26	-25	-26
151	13.230	fonofos 地虫硫磷	994-22-9	247.1	109.0	137.1	-27	-19	-19	-26	-10	-14
152	13.260	clofentezine 四螨嗪	74115-24-5	302.8	138.0	102.0	-30	-16	-26	-30	-36	-19
153	13.541	sulfotep 治螟磷	3689-24-5	323.0	171.1	115.0	-16	-15	-18	-16	-31	-20
154	13.646	pencycuron 戊菌隆	66063-05-6	329.0	125.0	218.1	-16	-26	-24	-16	-15	-23
155	13.770	pyrazolynate 苄草唑	58011-68-0	439.0	91.1	173.0	-21	-40	-16	-21	-20	-18
156	13.592	hexaflumuron 氟铃脲	86479-06-3	459.0	438.9	175.1	16	12	29	16	36	29
157	13.856	phoxim 辛硫磷	14816-18-3	298.9	129.1	96.9	-15	-12	-24	-15	-22	-18
158	13.966	cycloate 草灭特	1134-23-2	216.1	83.1	154.1	-11	-18	-30	-11	-12	-16

159	13.783	teflubenzuron 伏虫隆	83121-18-0	380.8	141.1	158.1	-18	-35	-26	-18	-16	-18
160	14.239	benzofenap 吡草酮	82692-44-2	431.1	105.1	119.1	-30	-35	-19	-30	-22	-22
161	14.405	piperophos 哌草磷	24151-93-7	354.1	170.9	255.0	-30	-23	-18	-30	-13	-18
162	14.552	dimepiperate 哌草丹	61432-55-1	264.1	146.1	91.1	-29	-7	-15	-29	-36	-16
163	14.621	pretilachlor 丙草胺	51218-49-6	312.2	252.2	176.2	-15	-16	-28	-15	-28	-18
164	14.516	profenofos 丙溴磷	41198-08-7	372.7	302.9	344.9	-18	-19	-22	-18	-14	-24
165	14.791	cyflufenamid 环氟菌胺	180409-60-3	413.2	295.1	203.0	-20	-16	-30	-20	-40	-20
166	14.964	indoxacarb 茚虫威	144171-61-9	527.9	203.0	56.0	-26	-28	-24	-26	-38	-24
167	14.736	novaluron 双苯氟脲	116714-46-6	491.1	471.0	305.0	14	13	12	14	16	20
168	15.158	fluacrypyrim 啞螨酯	229977-93-9	427.1	145.0	205.1	-21	-24	-26	-21	-10	-21
169	14.932	trifloxystrobin 肟菌酯	141517-21-7	408.9	186.1	206.0	-20	-21	-13	-20	-18	-13
170	15.125	fenoxaprop-ethyl 恶唑禾草灵	66441-23-4	362.0	288.0	119.1	-18	-19	-29	-18	-26	-20
171	15.104	quizalofop-ethyl 喹禾灵	76578-14-8	373.1	299.1	91.1	-19	-19	-21	-19	-32	-16
172	15.364	clomeprop 氯甲酰草胺	84496-56-0	324.1	120.2	203.0	-16	-21	-21	-16	-16	-21
173	15.427	tebufenpyrad 吡螨胺	119168-77-3	334.0	117.1	145.1	-17	-35	-21	-17	-26	-28
174	15.704	cloquintocet-mexyl 解毒啞	99607-70-2	336.1	238.1	192.1	-12	-16	-24	-12	-28	-19
175	15.877	di-allate 燕麦敌	2303-16-4	270.0	86.1	128.1	-14	-16	-30	-14	-11	-22
176	15.788	quinoxifen 啞氧灵	124495-18-7	307.8	197.0	162.0	-15	-32	-21	-15	-46	-30
177	15.741	propaquizafop 啞草酯	111479-05-1	444.1	100.1	371.0	-23	-19	-19	-23	-16	-18
178	15.916	picolinafen 氟吡酰草胺	137641-05-5	377.1	238.1	359.1	-19	-26	-24	-19	-19	-17
179	16.307	dithiopyr 氟氯草定	97886-45-8	402.0	354.1	272.1	-20	-18	-25	-20	-30	-29
180	16.728	furathiocarb 呋线威	65907-30-4	383.2	195.1	252.1	-27	-19	-21	-27	-13	-27
181	16.842	esprocarb 禾草畏	85785-20-2	266.1	91.1	71.1	-30	-24	-16	-30	-14	-28
182	16.867	lufenuron 虱螨脲	103055-07-8	510.8	158.0	140.9	-26	-22	-29	-26	-42	-26
183	16.931	oxaziclonofone 去稗安	153197-14-9	376.1	190.1	161.1	-19	-15	-20	-19	-27	-28
184	17.215	allethrin 丙烯菊酯	584-79-2	303.1	135.1	93.2	-15	-10	-26	-15	-15	-19
185	16.955	fluazinam 氟啶胺	79622-59-6	463.0	416.0	398.0	10	20	28	10	16	26
186	17.677	tralkoxydim 肟草酮	87820-88-0	330.2	284.2	138.1	-16	-13	-30	-16	-20	-25
187	17.888	pendimethalin 二甲戊灵	40487-42-1	282.0	212.1	194.1	-28	-12	-24	-28	-17	-21
188	18.215	hexythiazox 噻螨酮	78587-05-0	352.7	228.1	168.1	-18	-16	-25	-18	-24	-19
189	18.107	pyributicarb 稗草畏	88678-67-5	331.1	181.1	108.1	-12	-15	-18	-12	-29	-20
190	18.457	flufenoxuron 氟虫脲	101463-69-8	488.8	158.1	140.9	-24	-22	-29	-24	-45	-26
191	18.630	buprofezin 噻嗪酮	69327-76-0	306.0	201.1	116.0	-15	-13	-22	-15	-17	-22
192	18.744	ethion 乙硫磷	563-12-2	384.8	198.9	142.9	-19	-11	-22	-19	-24	-26
193	18.832	fenpyroximate-E 啞螨酯	111812-58-9	422.1	366.2	138.1	-30	-20	-30	-30	-32	-13
194	19.512	etoxazole 依杀螨	153233-91-1	360.1	141.1	113.1	-30	-30	-26	-30	-55	-21
195	19.788	chlorfluazuron 氟啶脲	71422-67-8	540.0	382.9	158.0	-26	-21	-27	-26	-20	-30
196	20.179	pyrethrinsI 除虫菊酯 I	121-21-1	329.2	161.1	133.2	-23	-9	-17	-23	-16	-25
197	21.508	avermectin B1a 阿维菌素	71751-41-2	895.3	449.1	751.2	-34	-50	-21	-34	-46	-36
198	21.707	amitraz 双甲脒	33089-61-1	294.1	163.2	122.2	-13	-29	-10	-10	-30	-22

2. 样品制备

参照美国 AOAC 2007.01 QuEChERS 样品前处理方法, 使用岛津技迹 QuEChERS 产品进行样品前处理。具体为: 取 15 g 样品加入 50 mL 离心管中, 加入 15 mL 乙腈/甲酸 (99/1, v/v) 提取液, 涡混后加入 6 g MgSO₄ 和 1.5 g NaOAc, 迅速进行振荡, 然后离心 5 min (8000 rpm)。取上清液 1 mL, 加入盛有 150 mg MgSO₄, 50 mg PSA, 50 mg C18 粉末的离心管中, 涡混离心, 上清液过滤膜后上机。

3. 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

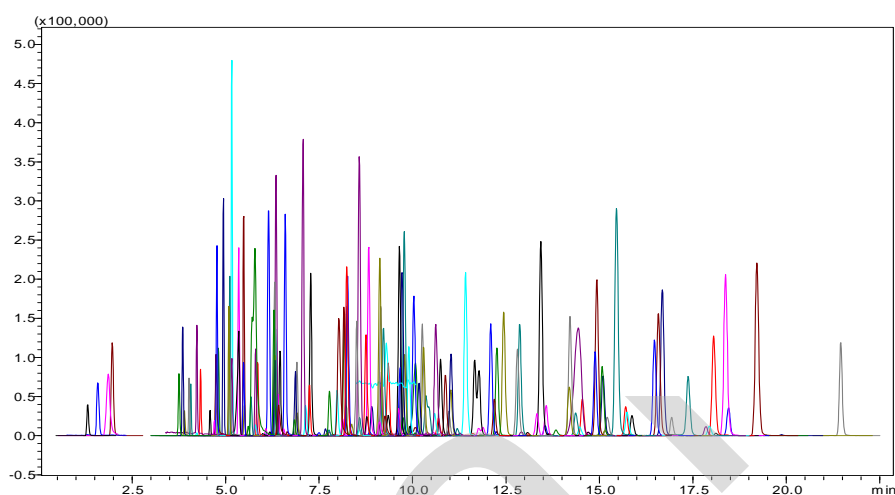


图 1 198 种农药标准品色谱图 (5.0 µg/L)

3.2 标准曲线

将 5.0 mg/L 混合标准溶液使用初始比例流动相逐级稀释成 1.0、5.0、10、20、50 和 100 µg/L 的不同浓度的标准样品。按 1.2 中的分析条件进行测定, 外标法制作校准曲线, 线性良好, 线性方程、相关系数和线性范围见表 3。

表 3 部分农药校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 R	线性范围 (µg/L)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
1	甲胺磷	$Y = (97975.5)X + (196986)$	0.9998	1.0~100	0.012	0.045
2	乙酰甲胺磷	$Y = (242495)X + (242499)$	0.9991	1.0~100	0.001	0.03
3	氧乐果	$Y = (415852)X + (477472)$	0.9999	1.0~100	0.006	0.017
4	涕灭威砒	$Y = (164015)X + (320247)$	0.9998	1.0~100	0.018	0.056
5	杀线威	$Y = (282512)X + (283363)$	0.9998	1.0~100	0.022	0.069
6	久效磷	$Y = (109713)X + (224284)$	0.9989	1.0~100	0.013	0.041
7	灭多威	$Y = (117440)X + (154552)$	0.9998	1.0~100	0.016	0.048
8	倍硫磷	$Y = (247738)X + (140988)$	0.9990	1.0~100	0.049	0.148
9	敌百虫	$Y = (4438.41)X + (10774.7)$	0.9985	1.0~100	0.143	0.436
10	噻虫嗪	$Y = (67514.6)X + (28531.4)$	0.9998	1.0~100	0.027	0.081
11	吡虫啉	$Y = (17363.0)X + (484.271)$	0.9999	1.0~100	0.028	0.086
12	3-羟基克百威	$Y = (56467.0)X + (26547.6)$	0.9998	1.0~100	0.083	0.252
13	乐果	$Y = (129336)X + (53174.2)$	0.9998	1.0~100	0.004	0.013

14	啶虫脒	$Y = (213058)X + (191247)$	0.9996	1.0~100	0.008	0.024
15	多菌灵	$Y = (198573)X + (46364.2)$	0.9999	1.0~100	0.019	0.056
16	涕灭威	$Y = (2074.70)X + (-433.971)$	0.9999	1.0~100	0.094	0.285
17	克百威	$Y = (146522)X + (7550.16)$	0.9999	1.0~100	0.008	0.025
18	甲萘威	$Y = (47556.5)X + (6742.19)$	0.9999	1.0~100	0.027	0.080
19	亚胺硫磷	$Y = (159095)X + (366.199)$	0.9999	1.0~100	0.007	0.020
20	噁菌酯	$Y = (363283)X + (-31794.8)$	0.9999	1.0~100	0.006	0.019
21	马拉硫磷	$Y = (117989)X + (15747.0)$	0.9999	1.0~100	0.002	0.007
22	烯酰吗啉	$Y = (63984.1)X + (12131.8)$	0.9999	1.0~100	0.006	0.018
23	三唑酮	$Y = (25839.9)X + (3513.01)$	0.9998	1.0~100	0.019	0.056
24	三唑磷	$Y = (375721)X + (57909.7)$	0.9999	1.0~100	0.004	0.011
25	氟虫腈	$Y = (32539.7)X + (16395.5)$	0.9998	1.0~100	0.002	0.007
26	除虫脲	$Y = (1108.95)X + (2191.85)$	0.9990	1.0~100	0.103	0.333
27	灭幼脲	$Y = (305.826)X + (13.6955)$	0.9992	1.0~100	0.143	0.433
28	二嗪磷	$Y = (17328.9)X + (3407.16)$	0.9999	1.0~100	0.017	0.053
29	甲氨基阿维菌素 苯甲酸盐	$Y = (54387.2)X + (43170.4)$	0.9999	1.0~100	0.016	0.042
30	辛硫磷	$Y = (74006.1)X + (22096.5)$	0.9998	1.0~100	0.016	0.050
31	咪鲜胺	$Y = (103574)X + (27044.3)$	0.9998	1.0~100	0.005	0.015
32	伏杀硫磷	$Y = (52782.2)X + (15358.1)$	0.9998	1.0~100	0.008	0.025
33	苯醚甲环唑	$Y = (48217.1)X + (9498.49)$	0.9998	1.0~100	0.027	0.083
34	丙溴磷	$Y = (95289.5)X + (18343.9)$	0.9997	1.0~100	0.005	0.015
35	十三吗啉	$Y = (18627.3)X + (-1202.26)$	0.9998	1.0~100	0.080	0.250
36	毒死蜱	$Y = (35434.9)X + (610.194)$	0.9999	1.0~100	0.025	0.074
37	二甲戊灵	$Y = (30405.9)X + (38486.4)$	0.9999	1.0~100	0.051	0.155
38	氟啶脲	$Y = (23654.9)X + (56621.9)$	0.9958	1.0~100	0.004	0.011
39	哒螨灵	$Y = (175892)X + (-8724.95)$	0.9999	1.0~100	0.015	0.046
40	草灭特	$Y = (3411.36)X + (462.440)$	0.9999	1.0~100	0.090	0.360
41	丙草胺	$Y = (1546490)X + (192731)$	0.9997	1.0~100	0.073	0.223
42	丙溴磷	$Y = (45817.0)X + (36945.2)$	0.9998	1.0~100	0.008	0.023
43	茚虫威	$Y = (198675)X + (113455)$	0.9999	1.0~100	0.089	0.267
44	双苯氟脲	$Y = (12992.7)X + (7360.7)$	0.9999	1.0~100	0.120	0.360
45	燕麦敌	$Y = (4460.48)X + (1353.66)$	0.9958	1.0~100	0.123	0.370
46	啶草酯	$Y = (187506)X + (13587)$	0.9999	1.0~100	0.028	0.854
47	氟吡啶草胺	$Y = (108180)X + (110531)$	0.9999	1.0~100	0.075	0.229
48	吡啶威	$Y = (679298)X + (13019)$	0.9997	1.0~100	0.027	0.083
49	阿维菌素	$Y = (21954.5)X + (1404.1)$	0.9988	1.0~100	0.320	0.970
50	双甲脒	$Y = (475662)X + (14094)$	0.9987	1.0~100	0.034	0.102

注：根据出峰时间早晚，目标物极性大小，ESI 正负模式不同，选取了 50 种代表性农药列于表中。下同。

3.3 基质提取液加标精密度实验

对空白菠菜和生姜样品按照 1.3 中处理方法处理后加标至 5.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度，连续 6 次进样，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02~0.15%和 0.60~4.84%之间，仪器精密度良好。

表4 部分农药保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	名称	RSD% (菠菜)		RSD% (生姜)	
		R.T	Area	R.T	Area
1	甲胺磷	0.12	1.80	0.07	1.28
2	乙酰甲胺磷	0.08	2.20	0.09	0.60
3	氧乐果	0.06	2.95	0.06	2.20
4	涕灭威砒	0.05	3.73	0.06	4.67
5	杀线威	0.05	2.00	0.03	1.32
6	久效磷	0.06	1.60	0.06	2.41
7	灭多威	0.07	2.75	0.06	2.66
8	倍硫磷	0.09	1.87	0.05	3.24
9	敌百虫	0.06	1.71	0.06	4.74
10	噻虫嗪	0.06	1.75	0.05	0.89
11	吡虫啉	0.07	1.70	0.06	1.89
12	3-羟基克百威	0.12	2.86	0.07	2.66
13	乐果	0.08	2.51	0.12	1.60
14	啶虫脒	0.07	2.16	0.08	1.67
15	多菌灵	0.07	1.36	0.07	2.47
16	涕灭威	0.06	2.50	0.06	1.96
17	克百威	0.05	0.83	0.07	1.36
18	甲萘威	0.05	1.31	0.06	3.27
19	亚胺硫磷	0.06	2.77	0.07	2.89
20	嘧菌酯	0.04	1.20	0.05	3.34
21	马拉硫磷	0.06	1.66	0.06	2.08
22	烯酰吗啉	0.05	2.62	0.08	3.50
23	三唑酮	0.04	1.31	0.06	1.94
24	三唑磷	0.03	1.74	0.03	1.58
25	氟虫腈	0.05	3.59	0.05	3.76
26	除虫脲	0.04	1.48	0.04	3.31
27	灭幼脲	0.04	1.30	0.04	4.76
28	二嗪磷	0.06	1.26	0.07	3.22
29	甲氨基阿维菌素 苯甲酸盐	0.02	1.35	0.05	1.69
30	辛硫磷	0.07	4.37	0.09	4.39
31	咪鲜胺	0.05	3.73	0.05	2.20
32	伏杀硫磷	0.04	3.19	0.06	4.11
33	苯醚甲环唑	0.04	2.71	0.06	2.18
34	丙溴磷	0.07	1.96	0.03	2.45
35	十三吗啉	0.05	2.09	0.09	2.05
36	毒死蜱	0.06	1.78	0.04	1.44

37	二甲戊灵	0.07	3.02	0.07	1.81
38	氟啶脲	0.09	4.53	0.05	1.96
39	哒螨灵	0.08	2.97	0.12	3.90
40	草灭特	0.07	2.06	0.06	2.86
41	丙草胺	0.07	2.20	0.07	3.51
42	丙溴磷	0.06	4.11	0.08	4.16
43	茚虫威	0.03	2.18	0.08	3.36
44	双苯氟脲	0.05	2.45	0.09	2.50
45	燕麦敌	0.06	2.05	0.06	2.02
46	啶草酯	0.07	1.40	0.09	3.16
47	氟吡酰草胺	0.09	1.09	0.04	2.62
48	吡线威	0.08	1.32	0.07	1.32
49	阿维菌素	0.15	4.84	0.05	4.43
50	双甲脒	0.10	2.69	0.09	1.70

4. 结论

建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用同时测定蔬菜样品 198 种农药的方法, 该方法在 30 min 内完成 198 种农药的分离。

在 1.0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 相关系数均大于 0.995; 取浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 基质标液, 连续 6 次进样, 198 种农药组分的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02~0.15% 和 0.60~4.84% 之间, 仪器精密度良好; 仪器检出限在 0.001~0.320 $\mu\text{g/L}$ 之间, 定量限在 0.003~0.970 $\mu\text{g/L}$ 之间。

结果表明, 该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高, 适用于蔬菜中多组分农药残留的快速检测。