

LC-MS/MS 法同时测定中药材中 153 种农药残留

摘要: 本文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 153 种农药残留的方法。该方法在 30 min 内完成 153 种农药的分离, 在 1.0~100 μ g/L 范围内线性良好; 基质加标溶液中 153 种农药精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, 结果表明仪器精密度良好; 校准曲线相关系数均大于 0.995, 仪器检出限 0.001~0.320 μ g/L 之间, 定量限在 0.003~0.970 μ g/L 之间。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高, 适合农药的高灵敏度快速检测。

关键词: 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪 农药残留

中国药典2010版采用气相色谱法分析24种农药, 与国际标准监控的农药品种有较大差距。中药基质复杂, 色谱法容易出现假阳性。面对大量的受管控农药和越来越低的允许残留量, 开发高灵敏度和高通量分析方法显得更为迫切。因此, 将质谱法引入药典标准成为一种必然趋势。

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153种农药的液相色谱-串联质谱的同时分析方法, 供相关人员参考。

1 实验部分

1.1 仪器

本实验使用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。具体配置为: LC-30AD $\times$ 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30A 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8050 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.60 色谱工作站。

1.2 分析条件

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. $\times$ 150 mm L., 2.2 μ m

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 μ L

柱 温: 40 $^{\circ}$ 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
2.00	Pumps	Pump B Conc	10
4.00	Pumps	Pump B Conc.	50
20.00	Pumps	Pump B Conc.	75
22.00	Pumps	Pump B Conc.	95
25.00	Pumps	Pump B Conc.	95
26.00	Pumps	Pump B Conc.	10
30.00	Controller	Stop	

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
 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℃
 接口温度: 250℃
 扫描模式: 多反应监测 (MRM)
 驻留时间: 最小 9.0 ms, 最大 99.0 ms
 延迟时间: 1 ms
 MRM 参数: 见表 2

1.3 样品制备

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 均质样品加入 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。

标准溶液配制: 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 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L 和 100.0 µg/L 的不同浓度的标准样品。

表 2. MRM 参数

No.	Name	CAS No.	Precursor ion m/z	Product ion 1 m/z	Product ion 2 m/z	Product ion 1			Product ion 2		
						Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
1	Methamidophos 甲胺磷	10265-92-6	141.8	94.0	125.0	-10	-15	-18	-10	-18	-23
2	Acephate 乙酰甲胺磷	30560-19-1	184.0	143.0	125.0	-19	-10	-27	-19	-17	-23
3	Omethoate 氧乐果	1113-02-6	213.8	125.0	109.0	-22	-22	-23	-22	-27	-20
4	Aldicarb-sulfone 涕灭威砜	1646-88-4	240.1	86.0	223.0	-26	-21	-15	-26	-8	-23
5	Oxamyl 杀线威	23135-22-0	236.9	72.1	90.0	-12	-24	-29	-12	-22	-29
6	Monocrotophos 久效磷	6923-22-4	223.9	127.0	193.0	-11	-15	-24	-11	-10	-21
7	Methomyl 灭多威	16752-77-5	163.1	88.0	106.1	-18	-8	-16	-18	-10	-19
8	Dicrotophos 倍硫磷	55-38-9	238.0	112.1	193.0	-12	-12	-11	-12	-9	-20
9	Trichlorfon 敌百虫	52-68-6	256.9	127.0	109.0	-13	-19	-24	-13	-35	-20
10	Thiamethoxam 噻虫嗪	153719-23-4	291.7	211.1	132.0	-14	-13	-15	-14	-23	-24
11	Acetamiprid 啉虫脒	135410-20-7	222.8	126.0	90.0	-16	-16	-30	-16	-25	-30
12	Thiabendazole 噻菌灵	148-79-8	201.8	175.1	131.2	-24	-25	-13	-24	-33	-26
13	Thiacloprid 噻虫啉	111538-49-9	253.0	126.1	99.0	-28	-20	-22	-28	-43	-17
14	Phosphamidon 磷胺	13171-21-6	299.9	174.1	127.0	-15	-13	-19	-15	-25	-25
15	Aldicarb 涕灭威	116-06-3	208.0	116.1	89.1	-22	-10	-24	-10	-21	-17
16	Oxadixyl 恶霜灵	77732-09-3	278.9	219.1	132.1	-28	-12	-24	-28	-32	-25
17	Propoxur 残杀威	114-26-1	210.1	111.1	168.1	-23	-13	-20	-23	-7	-18
18	Metribuzin 噻草酮	21087-64-9	215.1	187.1	84.1	-25	-18	-18	-25	-21	-30
19	Carbaryl 甲萘威	63-25-2	201.8	145.0	127.0	-15	-13	-19	-15	-18	-19
20	Fosthiazate 噻唑磷	98886-44-3	283.8	104.0	228.0	-14	-23	-19	-14	-11	-25

21	Atrazine 莠去津	1912-24-9	216.1	174.1	96.1	-30	-17	-18	-30	-25	-17
22	Imazalil 烯菌灵	35554-44-0	297.0	159.0	201.0	-15	-24	-15	-15	-18	-21
23	Metalaxyl 甲霜灵	70630-17-0	279.9	220.2	248.0	-14	-15	-24	-14	-12	-24
24	Fensulfothion 丰索磷	115-90-2	309.0	281.0	253.0	-11	-15	-30	-11	-18	-26
25	Ethiofencarb 乙硫苯威	29973-13-5	226.1	107.1	77.1	-26	-15	-19	-26	-45	-30
26	Aldicarb-sulfoxide 涕灭威亚砷	1646-87-3	229.0	109.1	166.1	-25	-16	-20	-25	-11	-17
27	Isoprocab 异丙威	2631-40-5	194.1	95.0	137.1	-21	-14	-17	-22	-10	-14
28	Demeton-O 内吸磷-O	298-03-3	259.0	89.0	61.0	-14	-10	-15	-14	-33	-24
29	Chlorantraniliprole 氯虫苯甲酰胺	500008-45-7	484.0	452.9	285.9	-24	-19	-30	-24	-16	-30
30	Ametryn 莠灭净	834-12-8	228.1	186.1	68.1	-30	-18	-19	-30	-39	-27
31	Azinphos-methyl 保棉磷	86-50-0	318.1	132.1	261.0	-15	-14	-23	-15	-7	-28
32	Methidathion 杀扑磷	950-37-8	302.8	145.0	85.0	-15	-9	-26	-15	-22	-16
33	Promecarb 猛杀威	2631-37-0	208.2	109.1	151.1	-22	-15	-19	-22	-8	-16
34	Dimethenamid 二甲吩草胺	87674-68-8	276.1	244.1	168.1	-14	-14	-25	-14	-24	-17
35	Fenamiphos 苯线磷	22224-92-6	303.9	217.0	202.0	-15	-23	-24	-15	-35	-22
36	Azoxystrobin 啞菌酯	131860-33-8	403.9	372.0	344.0	-20	-16	-27	-20	-25	-25
37	Boscalid 啞酰菌胺	188425-85-6	342.8	140.0	307.1	-17	-22	-22	-17	-20	-22
38	Ethoprophos 灭线磷	13194-48-4	242.9	130.9	96.9	-12	-21	-24	-12	-32	-18
39	Molinate 禾草敌	2212-67-1	188.1	126.1	98.1	-21	-13	-13	-20	-20	-18
40	Tebuconazole 戊唑醇	107534-96-3	308.0	70.0	125.0	-15	-23	-29	-15	-18	-25
41	Flusilazole 氟硅唑	85509-19-9	315.9	247.1	165.1	-15	-19	-27	-15	-28	-18
42	Napropamide 敌草胺	15299-99-7	272.2	129.2	171.1	-30	-16	-23	-30	-17	-18
43	Methoxyfenozide 甲氧虫酰肼	161050-58-4	369.0	149.1	133.0	-18	-21	-29	-18	-24	-29

44	Diflubenzuron 除虫脲	35367-38-5	309.0	289.0	155.9	15	9	28	15	11	26
45	Malathion 马拉硫磷	121-75-5	330.8	99.0	127.1	-26	-23	-19	-26	-13	-24
46	Hexaconazole 己唑醇	79983-71-4	313.9	70.0	159.0	-15	-26	-30	-15	-27	-17
47	Bitertanol 联苯三唑醇	55179-31-2	337.9	99.1	269.0	-17	-15	-18	-17	-8	-22
48	Triazophos 三唑磷	24017-47-8	313.9	162.1	119.1	-15	-19	-30	-15	-34	-22
49	Isoprothiolane 稻瘟灵	50512-35-1	291.1	231.1	189.1	-14	-11	-25	-14	-21	-20
50	Flutolanil 氟担菌宁	66332-96-5	324.1	262.1	242.0	-16	-18	-27	-16	-26	-25
51	Alachlor 甲草胺	15972-60-8	270.1	238.1	162.2	-30	-10	-26	-30	-19	-30
52	Propiconazole 丙环唑	60207-90-1	341.9	159.0	69.1	-17	-29	-30	-17	-22	-29
53	Prochloraz 咪鲜胺	67747-09-5	375.8	308.0	70.1	-18	-13	-22	-18	-26	-29
54	Cyprodinil 啞菌环胺	121552-61-2	225.9	93.1	77.1	-11	-34	-17	-11	-48	-30
55	Edifenphos 敌瘟磷	17109-49-8	310.8	109.0	283.0	-15	-32	-21	-15	-13	-20
56	Tebufenozide 虫酰肼	112410-23-8	353.0	133.1	297.0	-17	-25	-25	-17	-8	-19
57	Chlorfenvinphos 毒虫畏	470-90-6	358.9	155.1	99.0	-18	-12	-30	-18	-33	-18
58	Benalaxyl 苯霜灵	71626-11-4	326.2	148.2	294.1	-16	-21	-15	-16	-11	-20
59	Difenoconazole 苯醚甲环唑	119446-68-3	405.8	250.9	110.9	-20	-26	-27	-20	-55	-20
60	Etrifos 乙嘧硫磷	38260-54-7	293.0	265.0	125.0	-15	-16	-28	-15	-24	-23
61	Phenthoate 稻丰散	2957-03-7	321.0	247.0	79.1	-23	-11	-17	-23	-41	-30
62	Cadusafos 硫线磷	95465-99-9	271.1	159.0	97.0	-30	-14	-29	-30	-37	-18
63	Diazinon 二嗪磷	333-41-5	304.8	169.1	153.1	-30	-21	-18	-30	-21	-29
64	Pyraclostrobin 百克敏	175013-18-0	387.9	194.0	163.1	-19	-13	-21	-19	-25	-30
65	Coumaphos 蝇毒磷	56-72-4	363.0	227.0	307.1	-18	-26	-23	-18	-18	-21
66	Pyridaben 啞螨灵	96489-71-3	365.1	309.1	147.1	-26	-13	-22	-26	-25	-26
67	Fonofos 地虫硫磷	994-22-9	247.1	109.0	137.1	-27	-19	-19	-26	-10	-14

68	Sulfotep 治螟磷	3689-24-5	323.0	171.1	115.0	-16	-15	-18	-16	-31	-20
69	Phoxim 辛硫磷	14816-18-3	298.9	129.1	96.9	-15	-12	-24	-15	-22	-18
70	Pretilachlor 丙草胺	51218-49-6	312.2	252.2	176.2	-15	-16	-28	-15	-28	-18
71	Profenofos 丙溴磷	41153-08-7	372.7	302.9	344.9	-18	-19	-22	-18	-14	-24
72	Indoxacarb 茚虫威	144171-61-9	527.9	203.0	56.0	-26	-28	-24	-26	-38	-24
73	Trifloxystrobin 肟菌酯	141517-21-7	408.9	186.1	206.0	-20	-21	-13	-20	-18	-13
74	Furathiocarb 呋线威	65907-30-4	383.2	195.1	252.1	-27	-19	-21	-27	-13	-27
75	Allethrin 丙烯菊酯	584-79-2	303.1	135.1	93.2	-15	-10	-26	-15	-15	-19
76	Buprofezin 噻嗪酮	69327-76-0	306.0	201.1	116.0	-15	-13	-22	-15	-17	-22
77	Ethion 乙硫磷	563-12-2	384.8	153.9	142.9	-19	-11	-22	-19	-24	-26
78	Fenpyroximate-E 唑螨酯	111812-58-9	422.1	366.2	138.1	-30	-20	-30	-30	-32	-13
79	Butachlor 丁草胺	23184-66-9	312.2	238.1	147.2	-15	-12	-26	-15	-36	-28
80	Carbendazim 多菌灵	10605-21-7	192.0	160.0	132.0	-30	-17	-30	-30	-30	-24
81	Clethodim 烯草酮	99129-21-2	360.1	164.1	268.1	-18	-19	-17	-18	-11	-30
82	Diniconazole 烯唑醇	76714-88-0	326.1	70.0	159.0	-16	-25	-28	-16	-30	-30
83	Fenarimol 氯苯嘧啶醇	60168-88-9	331.0	268.1	259.1	-16	-22	-28	-17	-26	-26
84	Fluazifop-p-butyl 精吡氟禾草灵	79241-46-6	384.2	282.2	328.1	-19	-21	-30	-19	-17	-23
85	Hexazinone 环嗪酮	51235-04-2	253.1	171.1	85.1	-30	-15	-18	-30	-31	-15
86	Isazofos 氯唑磷	42509-80-8	314.1	162.1	120.1	-15	-16	-17	-15	-27	-21
87	Methiocarb 甲硫威	2032-65-7	226.1	169.1	121.1	-25	-10	-18	-25	-18	-23
88	Metolachlor 异丙甲草胺	51218-45-2	284.1	252.1	176.2	-30	-14	-27	-30	-25	-19
89	Metolcarb 速灭威	1129-41-5	166.1	109.1	107.1	-18	-12	-20	-18	-25	-19
90	Mevinphos 速灭磷	26718-65-0	225.0	127.0	193.0	-25	-17	-23	-25	-8	-20
91	Myclobutanil 腈菌唑	88671-89-0	289.1	70.0	125.0	-30	-21	-28	-30	-30	-22

92	Paclobutrazol 多效唑	76738-62-0	294.1	70.0	125.0	-15	-21	-28	-15	-40	-22
93	Phorate 甲拌磷	298-02-2	261.0	75.0	143.0	-29	-10	-30	-29	-18	-15
94	Phosalone 伏杀硫磷	2310-17-0	368.0	182.0	111.0	-30	-14	-19	-30	-39	-20
95	Phosemet 亚胺硫磷	732-11-6	318.0	160.0	77.1	-16	-13	-17	-16	-54	-30
96	Piperonyl butoxide 增效醚	51-03-6	356.3	177.1	119.0	-24	-13	-19	-24	-37	-22
97	Pirimicarb 抗蚜威	23103-98-2	239.1	72.0	182.1	-30	-25	-30	-30	-19	-30
98	Pirimiphos methyl 甲基嘧啶磷	29232-93-7	306.0	108.1	95.0	-30	-31	-19	-30	-29	-17
99	Propanil 敌稗	709-98-8	218.0	162.0	127.0	-24	-15	-17	-24	-26	-23
100	Propargite 克螨特	2312-35-8	368.2	231.2	175.1	-26	-11	-25	-26	-17	-19
101	Pyriproxyfen 蚊蝇醚	95737-68-1	322.1	96.0	185.0	-30	-14	-10	-30	-22	-20
102	Quinalphos 喹硫磷	13593-03-8	299.0	163.0	147.0	-15	-20	-30	-15	-21	-27
103	Tetramethrin 胺菊酯	7696-12-0	332.1	164.1	135.1	-16	-22	-30	-16	-19	-24
104	Tolclofos methyl 甲基立枯磷	57018-04-9	301.1	175.1	125.2	-15	-29	-30	-20	-17	-13
105	Tricyclazole 三环唑	41814-78-2	190.0	163.0	136.0	-21	-21	-30	-21	-26	-24
106	Disulfoton 乙拌磷	298-04-4	275.0	89.1	61.0	-19	-7	-16	-19	-34	-24
107	Iprodione 异菌脲	36734-19-7	330.0	245.0	108.1	-23	-12	-29	-23	-11	-21
108	Isofenphos-methyl 甲基异柳磷	99675-03-3	332.1	230.9	121.1	-23	-14	-25	-23	-33	-22
109	Oxadiazon 恶草酮	19666-30-9	345.1	328.2	302.8	-26	-10	-23	-26	-14	-12
110	RH5849 抑食肼	112225-87-3	295.1	121.1	77.2	13	18	22	13	32	30
111	Fenthion-sulfone 倍硫磷砒	3761-42-0	311.0	270.1	125.0	-22	-13	-29	-22	-20	-13
112	Phorate Sulfone 甲拌磷砒	2588-4-7	293.0	171.0	115.0	-22	-9	-19	-22	-24	-20
113	Disulfoton-sulfoxide 乙拌磷亚砒	2497-07-6	291.0	185.0	212.9	-30	-15	-19	-30	-9	-23
114	Fenthion-sulfoxide 倍硫磷亚砒	3761-41-9	295.0	279.9	109.0	-11	-18	-10	-11	-31	-20
115	Disulfoton-sulfone 乙拌磷砒	2497-6-5	306.80	96.90	124.95	-15	-30	-18	-15	-17	-23

116	EPN 苯硫磷	2104-64-5	323.80	295.95	157.00	-16	-14	-21	-16	-23	-30
117	Fenamiphos-sulfone 苯线磷砒	31972-44-8	335.90	266.00	188.10	-16	-21	-29	-16	-28	-21
118	Fenamiphos-sulfoxide 苯线磷亚砒	31972-43-7	319.80	233.00	292.05	-30	-23	-26	-30	-16	-21
119	Fenbuconazole 腈苯唑	114369-43-6	336.90	125.05	70.00	-26	-27	-25	-26	-20	-28
120	Mecarbam 灭蚜威	2595-54-2	329.90	96.95	199.00	-16	-40	-18	-16	-16	-22
121	Prothiophos 丙硫磷	34643-46-4	344.80	240.90	275.00	-17	-18	-26	-17	-13	-30
122	Demeton-S 内吸磷-S	126-75-0	258.90	88.95	60.95	-13	-13	-16	-13	-35	-25
123	Etofenprox 醚菊酯	80844-07-1	394.0	177.1	106.9	-19	-17	-20	-19	-40	-19
124	Malaoxon 马拉氧磷	1634-78-2	314.9	98.9	127.0	-15	-24	-19	-15	-13	-23
125	Methacrifos 虫螨畏	62610-77-9	240.8	208.9	125.0	-12	-10	-23	-12	-20	-24
126	Mepronil 灭锈胺	55814-41-0	270.1	119.0	228.0	-30	-25	-30	-30	-18	-30
127	Isofenphos 异硫磷	25311-71-1	346.0	244.9	216.9	-26	-14	-28	-26	-23	-23
128	Propetamphos 胺丙畏	31218-83-4	282.1	138.0	156.05	-22	-19	-28	-22	-12	-29
129	Fenthion-oxon-sulfone 氧倍硫磷砒	14086-35-2	295.0	217.1	233.1	-22	-20	-22	-22	-17	-24
130	Fenthion-oxon-sulfoxide 氧倍硫磷亚砒	6552-13-2	279.0	264.0	149.0	-30	-19	-27	-30	-16	-15
131	Atrazine D5 (ethylamino D5) 氘代莠去津	163165-75-1	221.1	179.1	101.2	-18	-18	-18	-18	-24	-18
132	Bifenazate 联苯肼酯	149877-41-8	301.1	198.0	170.1	-30	-10	-21	-30	-19	-18
133	Azinphos-ethyl 益棉磷	2642-71-9	346.0	136.9	97.0	-13	-23	-25	-13	-33	-17
134	Methyl-paraoxon 甲基对氧磷	950-35-6	248.0	207.1	123.9	-10	-13	-14	-10	-15	-24
135	Haloxypop-methyl 氟吡甲禾灵	69806-40-2	376.0	316.0	288.0	-15	-17	-22	-15	-26	-30
136	Pirimiphos-ethyl 啉啉磷	23505-41-1	334.1	198.0	182.1	-25	-22	-21	-25	-22	-19

137	Dicrotophos 百治磷	141-66-2	238.1	112.1	193.0	-18	-12	-21	-18	-10	-20
138	Fensulfothion-sulfone 丰索磷砒	14255-72-2	325.0	268.9	296.9	-29	-15	-28	-29	-12	-29
139	Fenthion-oxon 氧倍硫磷	6552-12-1	263.0	231.0	215.9	-20	-16	-16	-20	-24	-22
140	Phorate-oxon-sulfone 氧甲拌磷砒	2588-06-9	277.0	111.0	127.0	-21	-22	-11	-21	-15	-22
141	Fensulfothion-oxon-sulfone 氧丰索磷砒	6132-17-8	309.0	253.0	281.0	-23	-15	-12	-23	-10	-30
142	Phorate-oxon 氧甲拌磷	2600-69-3	245.0	75.1	80.9	-18	-11	-30	-18	-55	-30
143	Chinomethionat 灭螨猛	2439-01-2	235.0	207.0	163.0	-19	-16	-21	-19	-28	-16
144	Fenchlorphos-oxon 氧皮蝇磷	3983-45-7	304.9	109.0	272.9	-23	-25	-20	-23	-19	-30
145	Pirimiphos-methyl-N-desethyl N-去乙基甲基嘧啶磷	67018-59-1	278.00	246.00	125.00	-21	-18	-26	-21	-24	-24
146	Fenthion-d6(o,o-dimethyl--d6) 氘代倍硫磷	1189662-83-6	285.10	249.90	169.00	-11	-13	-17	-11	-18	-29
147	Dichlofenthion 除线磷	97-17-6	314.95	258.85	286.90	-27	-16	-28	-27	-11	-20
148	Tau-Fluvalinate 氟胺氰菊酯	102851-06-9	503.05	181.05	208.00	-40	-30	-18	-40	-13	-22
149	Dimethoate 乐果	60-51-5	229.8	198.9	125.0	-17	-10	-22	-17	-22	-23
150	Carbofuran 克百威	1563-66-2	221.9	165.0	123.0	-11	-6	-16	-11	-16	-16
151	Carbofuran-3-hydroxy 3-羟基克百威	16655-82-6	238.1	163.1	181.2	-27	-14	-17	-27	-10	-19
152	Imidacloprid 吡虫啉	105827-78-9	255.8	209.0	175.1	-19	-16	-23	-19	-20	-22
153	Fensulfothion-oxon 氧丰索磷	6552-21-2	293.10	237.0	265.05	-12	-20	-25	-12	-15	-29
154	Paraoxon 乙基对氧磷	311-45-5	276.15	248.0	220.05	-12	-11	-27	-22	-17	-23
155	Cyhalofop-butyl 氰氟草酯	122008-85-9	375.0	358.0	256.0	-16	-12	-24	-16	-21	-27

2 结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

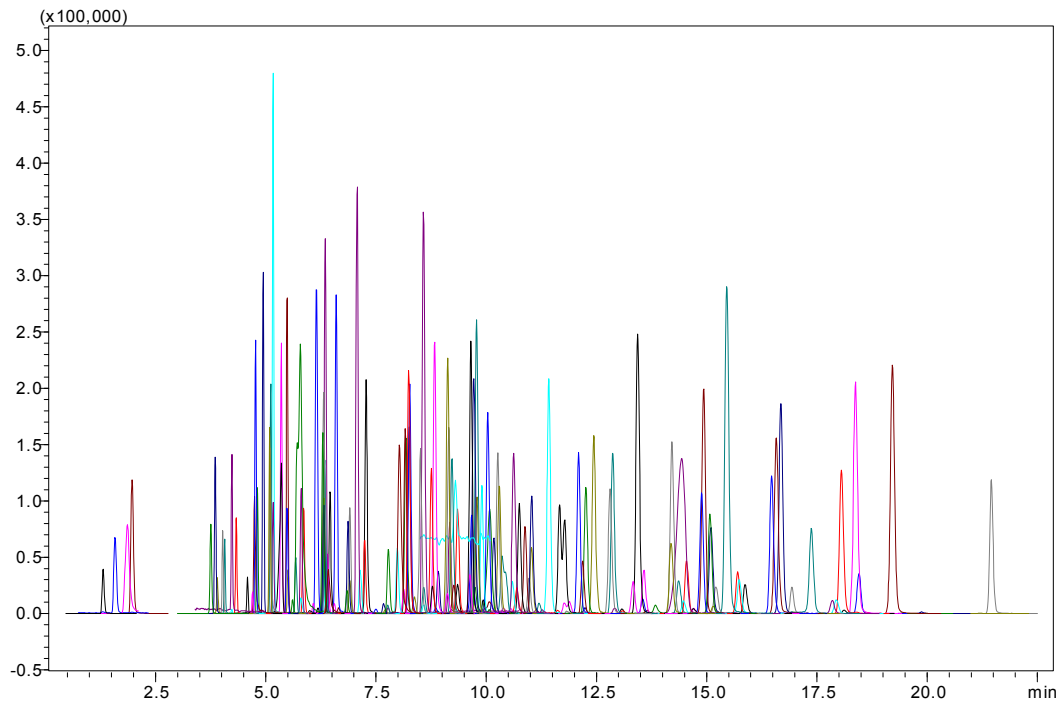


图 1. 153 种农药标准样品色谱图 (5.0 µg/L)

2.2 线性关系

将配制的 1.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L 和 100.0 µg/L 不同浓度的标准溶液，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

No.	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	1~100	0.012	0.045
2	乙酰甲胺磷	$Y = (242495)X + (242499)$	0.9991	1~100	0.001	0.03
3	氧乐果	$Y = (415852)X + (477472)$	0.9999	1~100	0.006	0.017
4	涕灭威砒	$Y = (164015)X + (320247)$	0.9998	1~100	0.018	0.056
5	杀线威	$Y = (282512)X + (283363)$	0.9998	1~100	0.022	0.069
6	久效磷	$Y = (109713)X + (224284)$	0.9989	1~100	0.013	0.041
7	灭多威	$Y = (117440)X + (154552)$	0.9998	1~100	0.016	0.048
8	倍硫磷	$Y = (247738)X + (140988)$	0.9990	1~100	0.049	0.148
9	敌百虫	$Y = (4438.41)X + (10774.7)$	0.9985	1~100	0.143	0.436
10	噻虫嗪	$Y = (67514.6)X + (28531.4)$	0.9998	1~100	0.027	0.081
11	吡虫啉	$Y = (17363.0)X + (484.271)$	0.9999	1~100	0.028	0.086
12	3-羟基克百威	$Y = (56467.0)X + (26547.6)$	0.9998	1~100	0.083	0.252
13	乐果	$Y = (129336)X + (53174.2)$	0.9998	1~100	0.004	0.013
14	啶虫脒	$Y = (213058)X + (191247)$	0.9996	1~100	0.008	0.024

15	多菌灵	$Y = (153573)X + (46364.2)$	0.9999	1~100	0.019	0.056
16	涕灭威	$Y = (2074.70)X + (-433.971)$	0.9999	1~100	0.094	0.285
17	克百威	$Y = (146522)X + (7550.16)$	0.9999	1~100	0.008	0.025
18	甲萘威	$Y = (47556.5)X + (6742.19)$	0.9999	1~100	0.027	0.080
19	亚胺硫磷	$Y = (159095)X + (366.199)$	0.9999	1~100	0.007	0.020
20	啉菌酯	$Y = (363283)X + (-31794.8)$	0.9999	1~100	0.006	0.019
21	马拉硫磷	$Y = (117989)X + (15747.0)$	0.9999	1~100	0.002	0.007
22	三唑磷	$Y = (375721)X + (57909.7)$	0.9999	1~100	0.004	0.011
23	除虫脲	$Y = (1108.95)X + (2191.85)$	0.9990	1~100	0.103	0.333
24	二嗪磷	$Y = (17328.9)X + (3407.16)$	0.9999	1~100	0.017	0.053
25	辛硫磷	$Y = (74006.1)X + (22096.5)$	0.9998	1~100	0.016	0.050
26	咪鲜胺	$Y = (103574)X + (27044.3)$	0.9998	1~100	0.005	0.015
27	伏杀硫磷	$Y = (52782.2)X + (15358.1)$	0.9998	1~100	0.008	0.025
28	苯醚甲环唑	$Y = (48217.1)X + (9498.49)$	0.9998	1~100	0.027	0.083
29	丙溴磷	$Y = (95289.5)X + (18343.9)$	0.9997	1~100	0.005	0.015
30	哒螨灵	$Y = (175892)X + (-8724.95)$	0.9999	1~100	0.015	0.046
31	丙草胺	$Y = (1546490)X + (192731)$	0.9997	1~100	0.073	0.223
32	丙溴磷	$Y = (45817.0)X + (36945.2)$	0.9998	1~100	0.008	0.023
33	茚虫威	$Y = (153675)X + (113455)$	0.9999	1~100	0.089	0.267
34	呋线威	$Y = (679298)X + (13019)$	0.9997	1~100	0.027	0.083

2.3 基质提取液加标精密度实验

对样品按照 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)

No.	名称	RSD%	
		R.T	Area
1	甲胺磷	0.12	1.80
2	乙酰甲胺磷	0.08	2.20
3	氧乐果	0.06	2.95
4	涕灭威砒	0.05	3.73
5	杀线威	0.05	2.00
6	久效磷	0.06	1.60
7	灭多威	0.07	2.75
8	倍硫磷	0.09	1.87
9	敌百虫	0.06	1.71
10	噻虫嗪	0.06	1.75
11	吡虫啉	0.07	1.70
12	3-羟基克百威	0.12	2.86

13	乐果	0.08	2.51
14	啶虫脒	0.07	2.16
15	多菌灵	0.07	1.36
16	涕灭威	0.06	2.50
17	克百威	0.05	0.83
18	甲萘威	0.05	1.31
19	亚胺硫磷	0.06	2.77
20	噻菌酯	0.04	1.20
21	马拉硫磷	0.06	1.66
22	三唑磷	0.03	1.74
23	除虫脲	0.04	1.48
24	二嗪磷	0.06	1.26
25	辛硫磷	0.07	4.37
26	咪鲜胺	0.05	3.73
27	伏杀硫磷	0.04	3.19
28	苯醚甲环唑	0.04	2.71
29	丙溴磷	0.07	1.96
30	哒螨灵	0.08	2.97
31	丙草胺	0.07	2.20
32	丙溴磷	0.06	4.11
33	茚虫威	0.03	2.18
34	呋线威	0.08	1.32

3 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 153 种农药的方法，该方法在 30 min 内完成 153 种农药的分离。基质提取液加标样品的精密度实验结果表明：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；校准曲线相关系数均大于 0.995；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。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高，适合常用农药的高灵敏度检测。