

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 测定蔬菜中的三十七种农药残留

LCMSMS-147

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 联用测定蔬菜中 37 种农药残留的方法。该方法在 20 min 内完成 37 种农药的分离，在 0.5~100 µg/L 范围内线性良好；37 种农药在不同浓度下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 0.02~0.17 % 和 0.46~4.89 % 之间，结果表明仪器精密度高；校准曲线相关系数均大于 0.995，仪器检出限 0.002~0.143 µg/L 之间，定量限在 0.0072~0.433 µg/L 之间。采用 QuEChERS 前处理方法的加标回收率在 80.5 ~ 105.2 % 之间。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高，适合蔬菜中常用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蔬菜农药残留

农药在农作物种植和生长过程中的使用十分广泛，然而残留在食物上的农药进入人体会对人体健康造成危害，因此各国对食品中农残的监测和允许的最大残留量都有严格的法规要求。特别是近年来，食品安全事故层出不穷，各国政府不断加强监管力度，对蔬菜中的农药残留限量要求越来越严格。面对大量的受管控农药和极低的允许残留量，开发高灵敏分析方法和更可靠更高

效的定性定量手段显得尤为迫切，建立快速、灵敏度高的蔬菜中农药多残留检测技术十分必要。本文参考美国 AOAC 规定的样品前处理方法，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 37 种例行监测农药的超高效液相色谱 - 三重四极杆串联质谱联用的分析方法，供相关人员参考。

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×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.×150 mm L., 2.2µm

流动相：A：5 mM 醋酸铵 +0.02 % 甲酸水溶液；

B：甲醇

流速：0.4 mL/min

进样体积：1 µL

柱温：40℃

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
5	Pumps	Pump B Conc	50
13	Pumps	Pump B Conc	95
16	Pumps	Pump B Conc	95
16.5	Pumps	Pump B Conc	10
20	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：氮气 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：10 ms

延迟时间：3 ms MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 参数

No.	中文名称	英文名称	CAS	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE	Q3 Pre Bias (V)
1	甲胺磷	Methamidophos	10265-92-6	142.1	94.0*	-28	-14	-17
					125.1	-28	-18	-13
2	乙酰甲胺磷	Acephate	3056019-1	184.0	143.0*	-18	-10	-27
					125.0	-19	-17	-23
3	氧乐果	Omethoate	1113-02-6	214.1	183.0*	-15	-11	-19
					155.0	-23	-15	-29
4	涕灭威亚砷	Sulfoxidealdicarb	30560-19-1	207.1	89.0*	-14	-14	-15
					223.0	-14	-8	-23
5	涕灭威砷	Sulfone aldicarb	108-62-3	240.1	67.1*	-26	-21	-15
					111.0	-26	-8	-23
6	灭多威	Methomyl	1675277-5	163.1	88.0*	-18	-8	-16
					106.1	-18	-10	-19
7	噻虫嗪	Thiamethoxam	153719-23-4	292.0	211.1*	-30	-11	-22
					181.0	-30	-23	-19
8	吡虫啉	Imidacloprid	10582778-9	256.1	209.1*	-27	-14	-22
					175.1	-27	-16	-27
9	3-羟基克百威	Carbofuran3-hydroxy	16655-82-6	220.1	163.1*	-15	-10	-17
					107.0	-15	-27	-19
10	乐果	Dimethoate	60-51-5	230.0	199.0*	-24	-10	-22
					125.0	-24	-21	-21
11	啶虫脒	Acetamiprid	135410-20-7	223.1	126.1*	-20	-23	-20
					56.0	-20	-23	-17
12	多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	192.1	160.1*	-20	-17	-17
					132.1	-20	-28	-23
13	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	213.1	89.1*	-22	-14	-15
					116.1	-22	-11	-21
14	克百威	Carbofuran	1563-66-2	222.1	165.1*	-23	-9	-17
					123.1	-23	-11	-21
15	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	202.1	145.1*	-21	-12	-29
					127.1	-21	-25	-24
16	亚胺硫磷	Phosemet	732-11-6	318.0	160.0*	-23	-17	-29
					77.0	-23	-53	-30
17	嘧菌酯	Azoxystrobin	131860-33-	404.1	372.1*	-30	-15	-26
					329.0	-30	-31	-23
18	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	331.0	127.1*	-23	-12	-13
					99.0	-23	-23	-19
19	烯酰吗啉	Dimethomorph	110488-70-5	388.1	301.0*	-29	-21	-21
					165.1	-29	-31	-17
20	三唑酮	Triadimefon	43121-43-3	294.1	197.1*	-21	-15	-21
					69.2	-21	-22	-29

21	三唑磷	Triazophos	2401747-8	314.1	162.2*	-22	-18	-17
					119.2	-22	-32	-23
22	氟虫腴	Fipronil	120068373	435.0	330.0*	12	16	21
					250.0	21	26	24
23	除虫脲	Diflubenzuron	3536738-5	309.0	289.0*	15	9	28
					155.9	15	11	26
24	灭幼脲	Chlorobenzuron	19679154-5	307.0	154.0*	15	11	29
					126.1	15	24	20
25	二嗪磷	Diazinon	33341-5	305.0	169.1*	-30	-35	-30
					153.1	-30	-30	-30
26	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	Emamectinbenzoate	137512744	886.6	158.1*	-26	-36	-17
					126.3	-26	-39	-13
27	辛硫磷	Phoxim	14816-18-3	299.1	129.1*	-21	-11	-28
					77.1	-21	-52	-30
28	咪鲜胺	Prochloraz	6774709-5	376.0	308.0*	-27	-12	-21
					265.9	-27	-17	-29
29	伏杀硫磷	Phosalone	2310-17-0	368.0	182.1*	-26	-14	-19
					111.0	-26	-37	-20
30	苯醚甲环唑	Difenoconazole	119446-68-3	406.1	251.0*	-29	-26	-27
					337.1	-29	-17	-24
31	丙溴磷	Profenofos	4119808-7	372.9	302.8*	-27	-19	-21
					345.0	-27	-13	-24
32	十三吗啉	Tridemorph	2460286-6	372.9	98.2*	-21	-29	-18
					130.2	-21	-25	-24
33	毒死蜱	Chlorpyrifos	292188-2	351.9	199.9*	-25	-20	-21
					97.0	-25	-32	-17
34	二甲戊灵	Pendimethalin	4048742-1	282.2	212.1*	-30	-11	-22
					194.1	-30	-17	-21
35	氟啶脲	Chlorfluazuron	7142267-8	539.9	519.9*	20	15	34
					357.0	20	21	22
36	吡蚜灵	Ppyridaben	9648971-3	365.1	309.1*	-26	-13	-22
					147.1	-26	-25	-26
37	阿维菌素	Abamectin	7175141-2	895.3	751.2*	-34	-46	-36
					449.1	-34	-50	-21

*表示定量离子

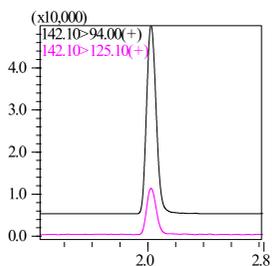
1.3 样品制备

样品前处理方法：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 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。

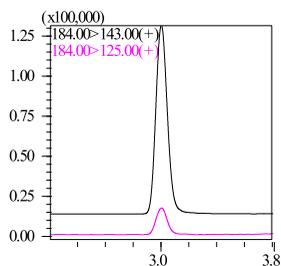
标准溶液配制：用甲醇配制 500 mg/L 37 种混合标准溶液，用基质提取液逐级稀释成 0.5 g/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L 和 100.0 μg/L 的不同浓度的标准样品。

结果讨论

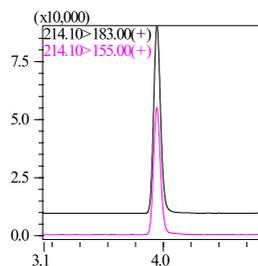
2.1 标准样品的 MRM 色谱图



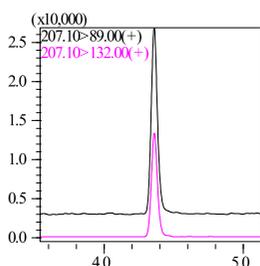
1 甲胺磷



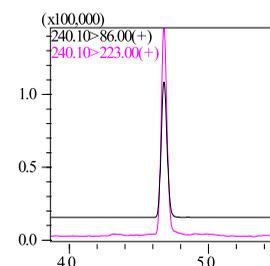
2 乙酰甲胺磷



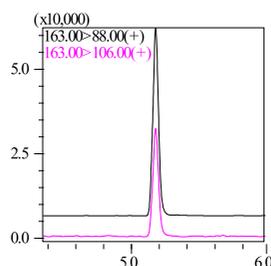
3 氧乐果



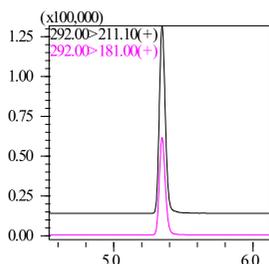
4 涕灭威亚砷



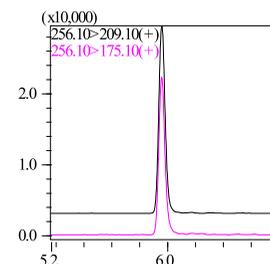
5 涕灭威砷



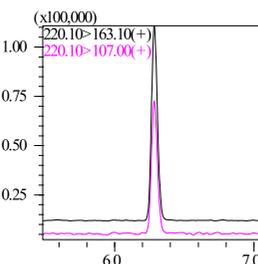
6 灭多威



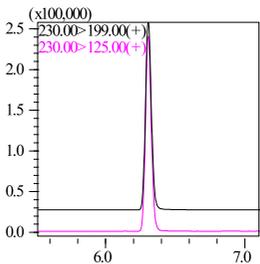
7 噻虫嗪



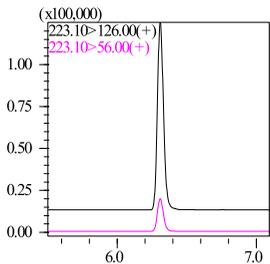
8 吡虫啉



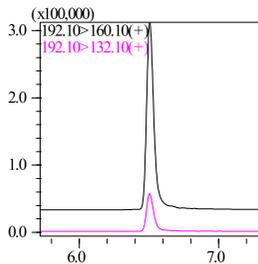
9 3-羟基克百威



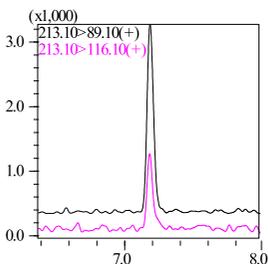
10 乐果



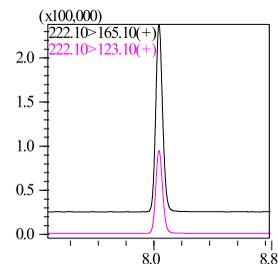
11 啶虫脒



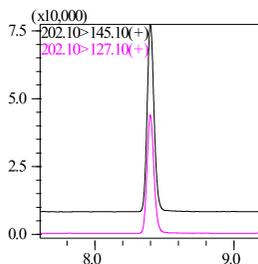
12 多菌灵



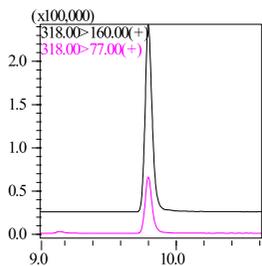
13 涕灭威



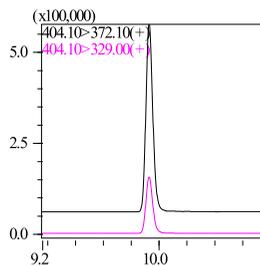
14 克百威



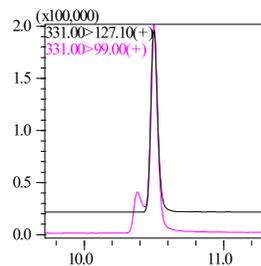
15 甲萘威



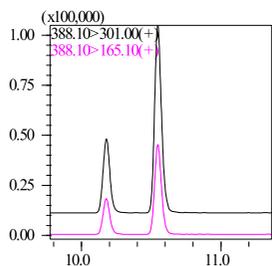
16 亚胺硫磷



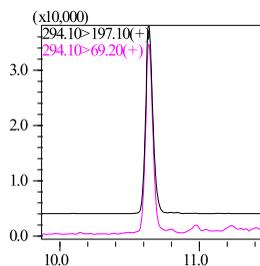
17 啉菌酯



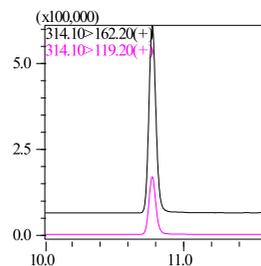
18 马拉硫磷



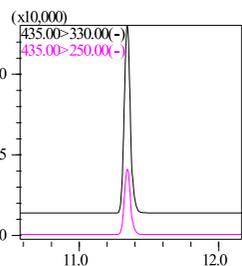
19 烯酰吗啉



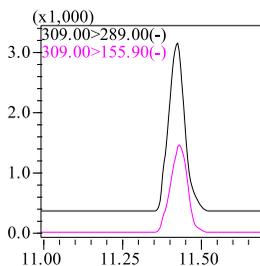
20 三唑酮



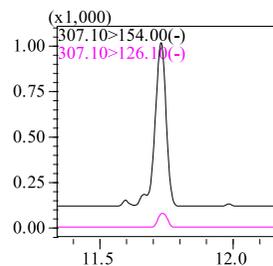
21 三唑磷



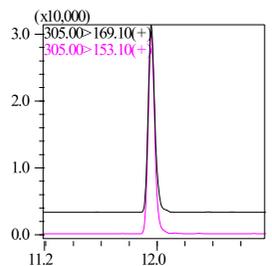
22 氟虫腓



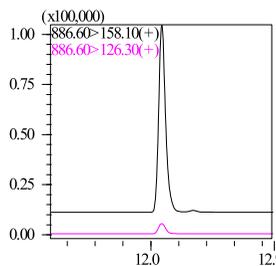
23 除虫脲



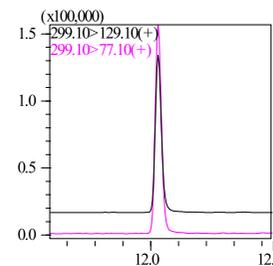
24 灭幼脲



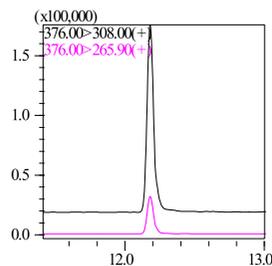
25 二嗪磷



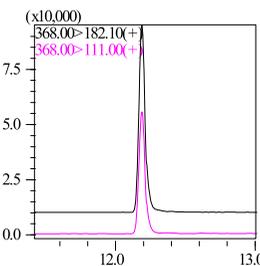
26 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐



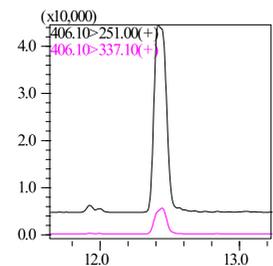
27 辛硫磷



28 咪鲜胺



29 伏杀硫磷



30 苯醚甲环唑

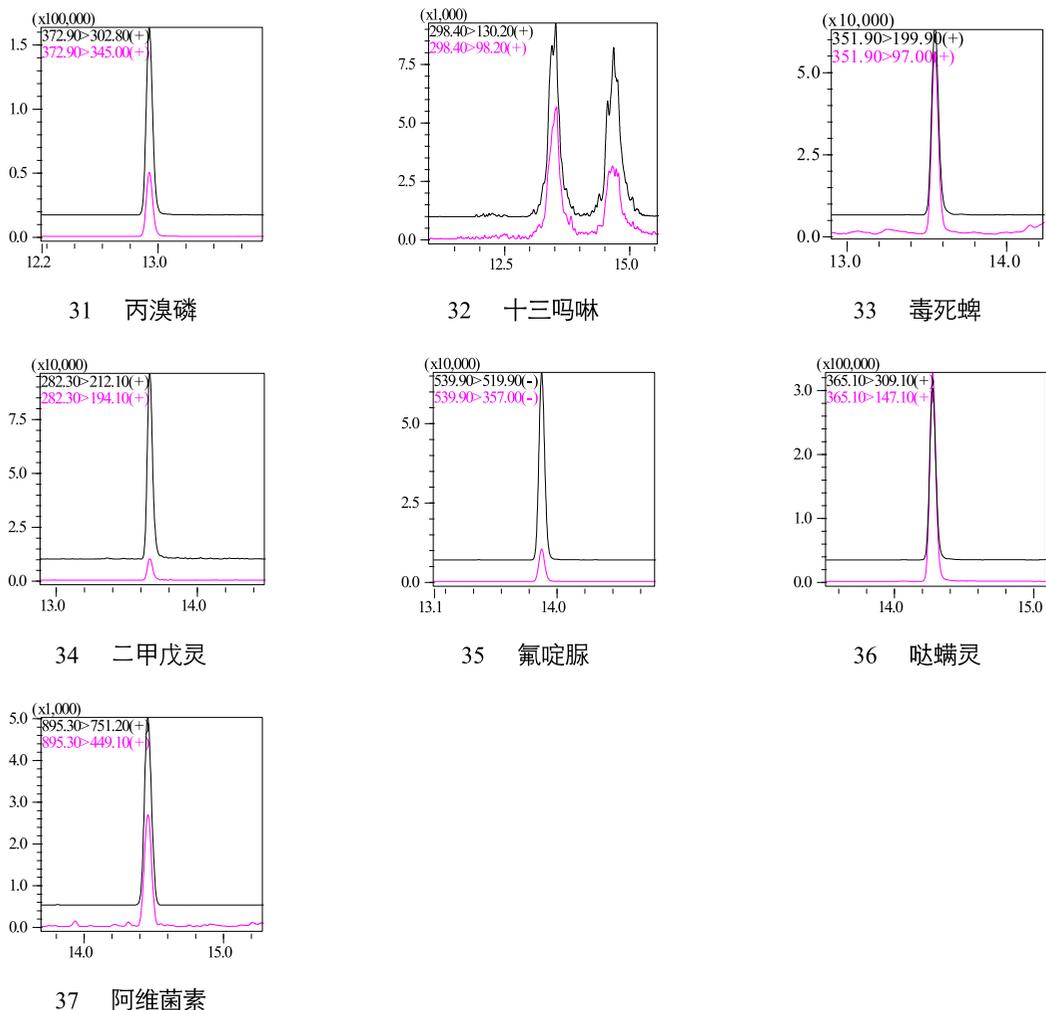


图 1 农药标准样品的 MRM 色谱图 (5.0µg/L)

2.2 线性关系

将配制的 0.5µg/L、1.0µg/L、5.0µg/L、10.0µg/L、50.0µg/L 和 100.0µg/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，部分农药标准曲线如下：

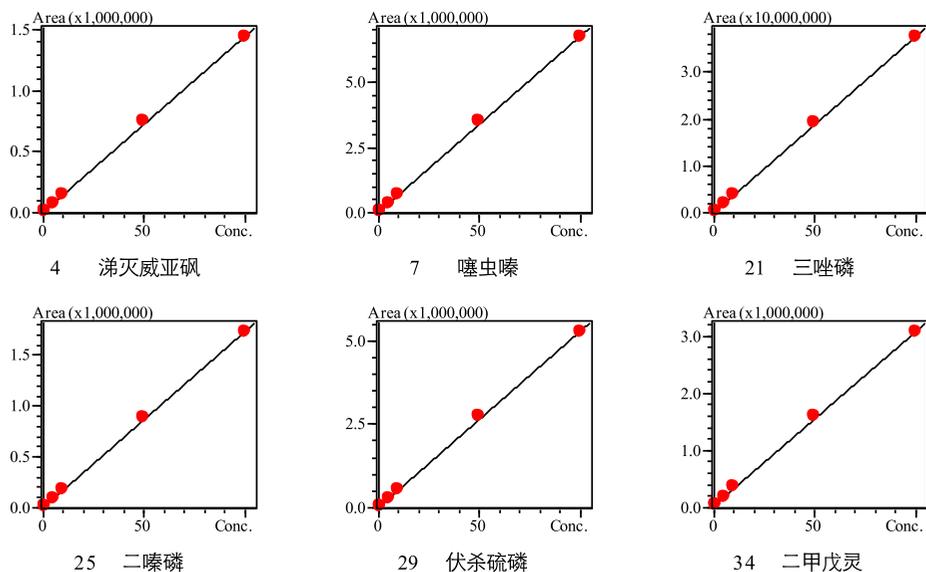


图 2 部分农药标准工作曲线

表 3 农药的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 R	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	甲胺磷	$Y = (41475.4)X + (13938.7)$	0.9998	0.5~100	0.015	0.045
2	乙酰甲胺磷	$Y = (129572)X + (33404.8)$	0.9999	0.5~100	0.007	0.021
3	氧乐果	$Y = (54805.6)X + (12294.3)$	0.9999	0.5~100	0.006	0.017
4	涕灭威亚砷	$Y = (14449.7)X + (6612.28)$	0.9998	0.5~100	0.032	0.098
5	涕灭威砷	$Y = (51543.8)X + (22157.8)$	0.9998	0.5~100	0.022	0.069
6	灭多威	$Y = (32289.7)X + (8853.14)$	0.9998	0.5~100	0.016	0.048
7	噻虫嗪	$Y = (67514.6)X + (28531.4)$	0.9998	0.5~100	0.008	0.025
8	吡虫啉	$Y = (17363.0)X + (484.271)$	0.9999	0.5~100	0.031	0.099
9	3-羟基克百威	$Y = (56467.0)X + (26547.6)$	0.9998	0.5~100	0.083	0.252
10	乐果	$Y = (129336)X + (53174.2)$	0.9998	0.5~100	0.004	0.013
11	啶虫脒	$Y = (61863.6)X + (38150.4)$	0.9996	0.5~100	0.005	0.015
12	多菌灵	$Y = (198573)X + (46364.2)$	0.9999	0.5~100	0.019	0.056
13	涕灭威	$Y = (2074.70)X + (-433.971)$	0.9999	0.5~100	0.094	0.285
14	克百威	$Y = (146522)X + (7550.16)$	0.9999	0.5~100	0.008	0.025
15	甲萘威	$Y = (47556.5)X + (6742.19)$	0.9999	0.5~100	0.027	0.080
16	亚胺硫磷	$Y = (159095)X + (366.199)$	0.9999	0.5~100	0.007	0.020
17	啉菌酯	$Y = (363283)X + (-31794.8)$	0.9999	0.5~100	0.006	0.019
18	马拉硫磷	$Y = (117989)X + (15747.0)$	0.9999	0.5~100	0.002	0.007
19	烯酰吗啉	$Y = (63984.1)X + (12131.8)$	0.9999	0.5~100	0.006	0.018
20	三唑酮	$Y = (25839.9)X + (3513.01)$	0.9998	0.5~100	0.019	0.056
21	三唑磷	$Y = (375721)X + (57909.7)$	0.9999	0.5~100	0.004	0.011
22	氟虫腴	$Y = (32539.7)X + (16395.5)$	0.9998	0.5~100	0.002	0.007
23	除虫脲	$Y = (1108.95)X + (2191.85)$	0.9990	0.5~100	0.103	0.333
24	灭幼脲	$Y = (305.826)X + (13.6955)$	0.9992	0.5~100	0.143	0.433
25	二嗪磷	$Y = (17328.9)X + (3407.16)$	0.9999	0.5~100	0.017	0.053
26	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	$Y = (54387.2)X + (43170.4)$	0.9999	0.5~100	0.016	0.042
27	辛硫磷	$Y = (74006.1)X + (22096.5)$	0.9998	0.5~100	0.016	0.050
28	咪鲜胺	$Y = (103574)X + (27044.3)$	0.9998	0.5~100	0.005	0.015
29	伏杀硫磷	$Y = (52782.2)X + (15358.1)$	0.9998	0.5~100	0.008	0.025
30	苯醚甲环唑	$Y = (48217.1)X + (9498.49)$	0.9998	0.5~100	0.027	0.081
31	丙溴磷	$Y = (95289.5)X + (18343.9)$	0.9997	0.5~100	0.005	0.015
32	十三吗啉	$Y = (18627.3)X + (-1202.26)$	0.9998	0.5~100	0.080	0.250
33	毒死蜱	$Y = (35434.9)X + (610.194)$	0.9999	0.5~100	0.025	0.074
34	二甲戊灵	$Y = (30405.9)X + (38486.4)$	0.9999	0.5~100	0.051	0.155
35	氟啶脲	$Y = (23654.9)X + (56621.9)$	0.9958	0.5~100	0.004	0.011
36	哒螨灵	$Y = (175892)X + (-8724.95)$	0.9999	0.5~100	0.015	0.046
37	阿维菌素	$Y = (3411.36)X + (462.440)$	0.9999	0.5~100	0.090	0.360

2.3 精密度实验

对 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 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。3 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02~0.17 % 和 0.46~4.89 % 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	名称	RSD% (5.0 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (1.0 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (0.5 $\mu\text{g/L}$)	
		R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
1	甲胺磷	0.09	1.17	0.12	1.28	0.17	2.41
2	乙酰甲胺磷	0.06	0.54	0.08	0.60	0.15	0.84
3	氧乐果	0.05	1.40	0.06	2.20	0.09	2.01
4	涕灭威亚砷	0.05	1.09	0.05	4.67	0.06	3.45
5	涕灭威砷	0.07	1.32	0.05	1.32	0.06	2.32
6	灭多威	0.07	1.84	0.06	2.41	0.08	3.18
7	噻虫嗪	0.07	0.99	0.06	2.66	0.07	3.65
8	吡虫啉	0.09	1.40	0.06	3.24	0.09	4.00
9	3-羟基克百威	0.06	0.97	0.06	4.74	0.07	4.12
10	乐果	0.06	0.84	0.05	0.89	0.05	2.56
11	啶虫脒	0.06	1.57	0.06	4.89	0.03	3.59
12	多菌灵	0.06	0.72	0.07	4.66	0.09	3.75
13	涕灭威	0.04	2.08	0.12	4.60	0.10	4.53
14	克百威	0.06	0.46	0.08	1.67	0.05	2.63
15	甲萘威	0.04	1.10	0.07	2.47	0.05	4.28
16	亚胺硫磷	0.06	1.40	0.07	1.96	0.04	1.88
17	啉菌酯	0.05	0.83	0.07	1.36	0.05	3.18
18	马拉硫磷	0.05	0.88	0.06	3.27	0.04	1.59
19	烯酰吗啉	0.06	1.35	0.07	2.89	0.04	4.32
20	三唑酮	0.06	2.05	0.05	3.34	0.06	4.00
21	三唑磷	0.06	0.81	0.06	2.08	0.05	1.44
22	氟虫腈	0.05	2.25	0.06	4.50	0.04	4.07
25	二嗪磷	0.04	1.58	0.06	1.94	0.03	3.52
26	甲氨基阿维菌素 素苯甲酸盐	0.04	1.74	0.03	4.58	0.02	3.66
27	辛硫磷	0.04	0.59	0.05	3.76	0.02	2.48
28	咪鲜胺	0.04	1.48	0.04	3.31	0.02	3.55
29	伏杀硫磷	0.04	1.30	0.04	4.76	0.04	4.29
30	苯醚甲环唑	0.06	1.26	0.07	3.22	0.03	3.96
31	丙溴磷	0.02	1.35	0.05	1.69	0.03	2.88
32	十三吗啉	0.10	4.37	0.09	4.39	0.08	4.67
33	毒死蜱	0.03	1.74	0.04	3.96	0.04	1.02
34	二甲戊灵	0.04	3.19	0.04	3.52	0.05	4.06
35	氟啶脲	0.04	3.19	0.04	3.97	0.03	4.75
36	哒螨灵	0.03	0.62	0.03	2.58	0.04	3.08
37	阿维菌素	0.09	3.69	0.04	4.60	0.08	4.45

2.4 基质提取液加标精密度实验

用空白的普通白菜、甘蓝、菜豆三种基质提取液加混标至浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ，连续 20 针进样，考察保留时间和峰面积稳定性，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02~0.22 % 和 0.63~4.93 % 之间。具体结果如表 4。

表 4 基质中保留时间和峰面积重复性结果(n=20)

编号	名称	RSD% (普通白菜)		RSD% (甘蓝)		RSD% (菜豆)	
		R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
1	甲胺磷	0.11	3.37	0.09	4.64	0.14	4.59
2	乙酰甲胺磷	0.10	3.43	0.11	2.82	0.11	4.19
3	氧乐果	0.17	1.12	0.06	1.31	0.09	1.09
4	涕灭威亚砷	0.08	3.14	0.08	2.36	0.10	3.50
5	涕灭威砷	0.04	1.72	0.06	1.90	0.08	2.43
6	灭多威	0.03	1.28	0.06	1.76	0.08	1.76
7	噻虫嗪	0.03	0.76	0.06	0.88	0.07	1.18
8	吡虫啉	0.04	2.56	0.06	2.04	0.08	3.37
9	3-羟基克百威	0.03	2.04	0.06	1.91	0.07	1.76
10	乐果	0.03	1.27	0.06	1.06	0.07	1.24
11	啶虫脒	0.03	1.23	0.06	1.38	0.07	1.35
12	多菌灵	0.03	0.84	0.06	1.06	0.07	1.32
13	涕灭威	0.05	4.93	0.07	4.17	0.07	4.21
14	克百威	0.05	0.81	0.04	0.70	0.07	0.86
15	甲萘威	0.04	1.69	0.05	1.01	0.08	1.40
16	亚胺硫磷	0.05	2.80	0.05	1.54	0.06	2.11
17	啉菌酯	0.05	1.81	0.05	1.23	0.06	1.81
18	马拉硫磷	0.04	1.14	0.05	0.63	0.05	1.19
19	烯酰吗啉	0.04	0.90	0.05	1.35	0.05	1.65
20	三唑酮	0.04	2.45	0.06	1.76	0.06	2.17
21	三唑磷	0.04	0.83	0.05	0.78	0.05	1.31
22	氟虫腈	0.04	4.52	0.05	3.62	0.05	4.06
23	除虫脲	0.03	4.25	0.06	4.61	0.06	4.38
24	灭幼脲	0.05	4.61	0.07	4.65	0.80	4.24
25	二嗪磷	0.03	4.16	0.04	3.14	0.04	3.92
26	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	0.02	1.34	0.03	1.76	0.04	2.35
27	辛硫磷	0.03	1.75	0.03	1.88	0.04	2.40
28	咪鲜胺	0.02	2.56	0.03	1.00	0.04	1.81
29	伏杀硫磷	0.03	2.22	0.03	1.51	0.04	1.74
30	苯醚甲环唑	0.03	3.12	0.03	2.06	0.04	1.93
31	丙溴磷	0.02	1.91	0.03	1.34	0.03	1.65
32	十三吗啉	0.16	4.48	0.22	4.12	0.21	4.66
33	毒死蜱	0.02	1.68	0.03	2.17	0.03	1.90
34	二甲戊灵	0.02	4.19	0.03	4.19	0.03	4.06
35	氟啶脲	0.02	4.12	0.03	4.59	0.03	3.38
36	哒螨灵	0.02	1.05	0.02	1.02	0.03	1.28
37	阿维菌素	0.03	4.38	0.04	4.33	0.03	4.58

2.5 回收率实验

将空白甘蓝样品进行 5.0 µg/L 和 50.0 µg/L 浓度加标后, 按照 1.3 中样品制备方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD。具体结果见表 5, 5.0µg/L 加标回收率在 80.5 ~ 105.2 % 之间, 50.0 µg/L 加标回收率在 89.6~104.5 % 之间。

表 5 回收率实验结果(n=3)

编号	名称	5.0 µg/L (甘蓝)		50.0 µg/L (甘蓝)	
		平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率(%)	RSD%
1	甲胺磷	93.7	3.37	97.6	2.64
2	乙酰甲胺磷	87.6	2.35	96.0	2.05
3	氧乐果	96.7	3.17	95.5	2.13
4	涕灭威亚砷	85.5	5.55	98.8	3.45
5	涕灭威砷	88.9	3.25	95.6	3.27
6	灭多威	95.6	3.82	98.9	4.67
7	噻虫嗪	98.9	3.53	93.1	2.04
8	吡虫啉	88.6	4.34	94.6	2.03
9	3-羟基克百威	89.6	4.21	90.3	3.56
10	乐果	88.3	4.85	94.2	3.06
11	啶虫脒	88.2	3.74	89.6	2.80
12	多菌灵	93.8	4.30	98.7	3.56
13	涕灭威	97.0	3.15	93.9	3.74
14	克百威	92.7	3.92	93.5	3.56
15	甲萘威	86.9	4.31	96.2	2.83
16	亚胺硫磷	89.8	5.18	104.5	2.67
17	嘧菌酯	91.8	4.13	95.6	1.23
18	马拉硫磷	91.7	4.28	95.0	376
19	烯酰吗啉	92.5	4.87	97.0	3.88
20	三唑酮	86.9	4.14	98.3	4.04
21	三唑磷	89.8	4.12	98.9	3.61
22	氟虫腴	91.8	3.05	99.9	3.09
23	除虫脲	81.7	2.95	100.5	3.79
24	灭幼脲	80.5	4.87	96.2	2.90
25	二嗪磷	89.9	4.16	95.8	1.57
26	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	91.1	5.34	93.5	1.45
27	辛硫磷	88.7	5.75	96.9	0.86
28	咪鲜胺	93.2	5.56	104.5	2.63
29	伏杀硫磷	89.9	4.22	98.9	2.34
30	苯醚甲环唑	92.3	3.16	97.5	3.19
31	丙溴磷	86.9	5.91	96.9	3.22
32	十三吗啉	81.1	4.48	98.3	3.70
33	毒死蜱	95.9	4.60	96.9	2.86
34	二甲戊灵	88.6	4.19	103.1	3.51
35	氟啶脲	90.6	4.12	98.3	4.16
36	哒螨灵	88.3	3.05	99.2	2.70
37	阿维菌素	105.2	5.38	103.0	5.28

2.6 实际样品分析

对市售普通白菜进行分析后，检出多菌灵、三唑酮、咪鲜胺和哒螨灵，具体结果和色谱图如下。

表 6 分析结果

名称	含量
多菌灵	2.1 μg/kg
三唑酮	9.4 μg/kg
咪鲜胺	14.4 μg/kg
哒螨灵	8.2 μg/kg

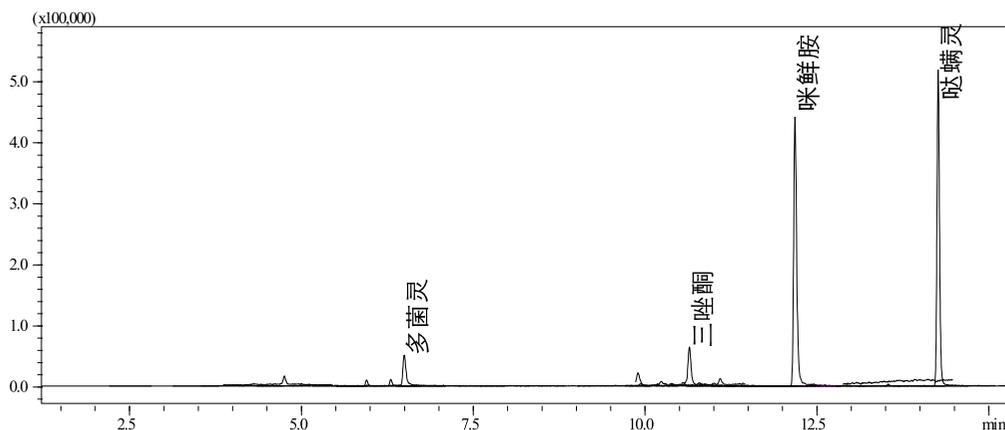


图 3 蔬菜样品色谱图

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 联用测定蔬菜样品中三十七种农药的方法，该方法在 20 min 内完成三十七种农药的分离。不同浓度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 0.02~0.17 % 和 0.59~4.89 % 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 0.002~0.143 μg/L 之间，定量限在 0.0072~0.433 之间；不同蔬菜基质中 5 μg/L 浓度加标的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02~0.17 % 和 0.46~4.89 % 之间；采用 QuEChERS 前处理方法的加标回收率在 80.5 ~105.2 % 之间。该方法分析速度快、重复性好、灵敏高，适合蔬菜中常用农药的高灵敏度检测。