

GPC-GCMSMS 法测定水果蔬菜中 208 种农药残留

GCMSMS-180

摘要：参考 GB 23200.113-2018《植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱 - 质谱联用法》，本文使用岛津 GPC-GCMSMS 建立了一种 QuEChERS 技术和在线 GPC 联用的前处理方法，用于测定蔬菜中的农药残留。该方法相比于传统的 QuEChERS 方法，能够减少前处理步骤、获得更好的净化效果，同时实现大体积进样获得更好的灵敏度。结果显示：在西葫芦、橙子基质中的农药均有较好的响应，在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，大部分农残化合物线性关系良好，相关系数大于 0.995，检出限小于 1 $\mu\text{g/L}$ 。本方法自动化程度高，灵敏度好，可以有效的提高实验室工作效率。

关键词：在线凝胶色谱 - 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 农药残留 植物源食品

果蔬是人们日常必不可少的食物来源，蔬菜瓜果的农药残留问题一直为大众所关注。新颁布的国标 GB 23200.113-2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱 - 质谱联用法》是首次采用 GCMSMS 法检测食品中农残的国家标准，可以很好的实现快速对复杂基质样品中的多组分农残检测。

新国标中采用了 QuEChERS 样品前处理方法，该方法简单快速，但去除样品基质干扰物质能力差，易造成仪器污染，样品需转溶，影响定量结果准确性。在农残检测过程中，样品前处理直接关系到仪器方法检出限、灵敏度以及进样口和色谱柱的污染程度，既

保证前处理的简单操作又同时达到良好的净化效果，保证定量结果准确性是提高检测效率的关键问题之一。

本实验中采用岛津 SGLC WondaPaK QuEChERS 产品对样品进行前处理，结合岛津在线 GPC-GCMSMS 技术，无需样品转溶，实现大体积进样，克服前处理基质干扰大，真正实现复杂基质多农残进行快速、可靠、准确分析。使用岛津农残数据库 Smart Pesticides Database 在 GCMS-TQ8050 三重四极杆串联气相色谱质谱仪快速生成 208 种农残的仪器检测方法，实现了水果蔬菜中多农残检测能力的快速建立，大大提高实验室工作效率。

■ 实验部分

1.1 仪器

GPC-GCMS-TQ8050

1.2 分析条件

GPC 参数：

色谱柱：Shodex EV-200(2.1 mm×150mm)

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40 °C

进样量：10 μL

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：

惰性石英管：5 m×0.53 m

预柱：Rtx-5MS, 5 m×0.25 mm ×0.25 μm

分析柱：Rtx-5MS, 25 m×0.25 mm ×0.25 μm

柱温程序：82 °C (5 min) _ 8 °C / min _ 300 °C (7.75 min)

PTV 进样口温度程序：120 °C (5 min) _ 100 °C / min _ 250 °C (33.7 min)

进样方式：不分流 (7.0 min)

载气：氮气

载气控制方式：恒压模式

压力程序：120 kPa(0 min) _ 100 kPa / min _ 180 kPa(4.4 min) _ -49.8 kPa/min _ 120 kPa (33.8 min)

离子源温度：200 °C

接口温度：300 °C

采集模式：MRM

1.3 样品前处理

称取 10 g 样品（精确到 0.01 g），于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 乙腈、QuEChERS 萃取盐包 I（4 g MgSO₄、1 g 氯化钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 g 柠檬酸钠）及陶瓷均质子 1 颗，盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min。4200 r/min 下离心 5 min，取上清液 6 mL 置于净化管 I 中（WondaPak QuEChERS SPE 15 mL PSA 净化管 150 mg PSA、900 mg MgSO₄），涡旋混匀 1 min，4200 r/min 离心 5 min，取上清液 1 mL 过 0.22 μm 微孔滤膜，供 GPC-GCMSMS 分析。

■ 结果与讨论

2.1 MRM 参数

使用岛津 Smart Pesticides Database 农残数据库建立 MRM 方法前，需先采集正构烷烃数据，得到正构烷烃的 TIC 图如图 1 所示。

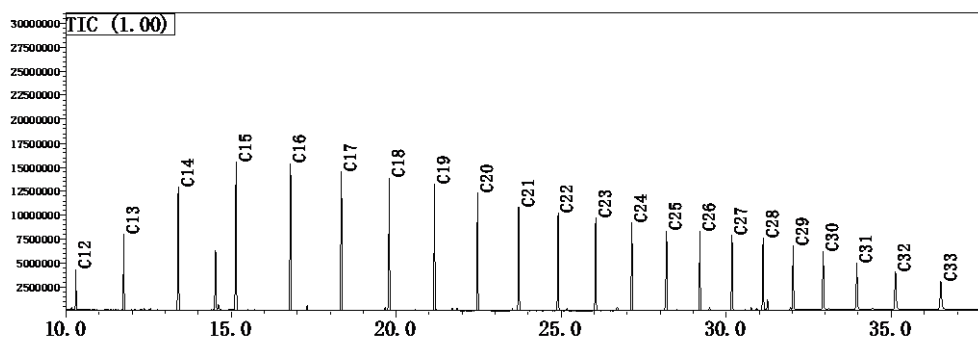


图 1 正构烷烃标准 TIC 谱图

选取数据库中全部 208 种农残，结合正构烷烃数据，直接生成 MRM 方法，用此方法采集混合农残标液数据，校正保留时间得到最终的 MRM 采集参数如表 1 所示。

表 1 MRM 采集参数

序号	农药名称	保留时间 /min	定量离子对	CE	定性离子对	CE
A 组 (103 种)						
1	乙酰甲胺磷	14.032	136.0>94.0	14	94.0>64.0	6
2	乙草胺	20.913	174.1>146.1	12	223.1>132.1	22
3	苯草醚	25.896	212.00>182.10	15	264.00>194.10	18
4	甲草胺	21.147	188.1>160.1	10	188.1>132.1	18
5	烯丙菊酯	23.459	123.00>81.10	8	136.00>93.10	12
6	α -六六六	18.356	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
7	α -硫丹	24.233	194.9>160.0	8	194.9>125.0	24
8	莎稗磷	28.321	226.1>157.0	14	226.1>184.0	6
9	脱乙基莠去津	17.748	187.00>172.10	6	172.00>69.10	18
7	β -硫丹	25.704	194.9>160.0	8	194.9>125.0	24
10	联苯菊酯	27.917	181.1>166.1	12	181.1>179.1	12
11	啶酰菌胺	31.490	140.1>112.1	12	140.1>76.0	24
12	除草定	21.907	204.9>187.9	14	206.9>189.9	16
13	溴苯烯磷	24.339	267.00>159.00	15	269.00>161.00	21
14	溴硫磷	22.756	330.9>315.9	14	328.9>313.9	18
15	溴螨酯	27.987	340.9>182.9	18	340.9>184.9	20
16	乙嘧酚磺酸酯	24.964	273.1>108.1	16	273.1>193.1	8
17	三硫磷	26.470	157.0>45.0	18	341.9>157.0	14
18	虫螨磷	25.338 /25.572	256.9>239.0	14	256.9>193.0	22
19	环草敌	17.413	154.1>83.1	10	83.1>55.0	10
20	环氟菌胺	25.193	412.1>295.1	8	294.1>237.1	6
21	氟氰菊酯	31.374/31.508	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
22	脱叶磷	24.837	202.0>147.0	6	202.0>113.0	20
23	溴氰菊酯	33.337	180.9>151.9	22	252.9>93.0	20
24	除线磷	20.774	279.0>222.9	14	222.9>204.9	14
25	敌草腈	12.433	170.9>136.0	14	170.9>100.0	24
26	敌敌畏	10.967	109.0>79.0	8	185.0>93.0	14
27	氯硝胺	18.721	206.0>176.0	10	176.0>148.0	12
28	三氯杀螨醇	22.573	139.0>111.0	16	139.0>75.0	28
29	乐果	18.736	125.0>47.0	14	125.0>79.0	8
30	敌恶磷分解物	19.319	197.0>141.0	14	197.0>169.0	6
31	灭菌磷	24.236	271.0>243.0	6	299.0>243.0	8
32	敌瘟磷	26.546	173.0>109.0	10	310.0>173.0	14
33	异狄氏剂	25.444	262.9>191.0	30	244.9>173.0	32
34	苯硫磷	27.945	156.9>77.0	24	169.1>77.0	22

35	氟环唑	27.441	192.0>138.0	14	192.0>111.0	26
36	乙丁烯氟灵	17.640	276.0>202.0	18	316.1>276.0	10
37	灭线磷	17.385	200.0>158.0	6	158.0>97.0	18
38	咪唑菌酮	28.193	238.1>103.1	22	268.1>180.1	16
39	氟苯嘧啶醇	29.496	251.0>139.0	14	330.0>139.0	8
40	苯硫威	24.101	160.1>72.0	10	160.1>106.1	12
41	丰索磷	25.661	293.0>125.0	14	293.0>153.0	8
42	倍硫磷	22.288	278.0>109.0	20	278.0>169.0	14
43	氰戊菊酯	31.590	225.1>119.1	20	225.1>147.1	10
44	氟酰胺	24.472	173.0>145.0	14	173.0>95.0	26
45	地虫硫磷	19.561	137.1>109.1	8	246.0>137.1	6
46	安硫磷	20.492	170.0>93.0	8	224.0>125.0	18
47	噻唑磷	22.781	195.0>103.0	10	195.0>60.0	22
48	六氯苯	18.460	283.8>248.8	24	283.8>213.8	28
49	环嗪酮	26.886	171.1>71.0	16	171.1>85.0	16
50	抑霉唑	24.619	215.0>173.0	6	215.0>159.0	6
51	异稻瘟净	20.364	204.0>91.0	8	204.0>122.0	12
52	异柳磷	23.281	213.00>121.00	15	213.00>185.00	6
53	甲基异柳磷	22.911	199.0>121.0	14	241.1>121.1	22
54	异丙威	15.801	136.0>121.0	10	121.0>77.0	22
55	噁唑啉	25.241	177.1>130.1	10	177.1>116.1	12
56	醚菌酯	24.970	206.1>131.1	14	206.1>116.1	6
57	嘧菌胺	24.252	222.1>221.1	6	223.1>222.1	10
58	地胺磷	23.357	196.00>140.00	12	196.00>168.00	6
59	甲霜灵	21.336	249.2>190.1	8	206.1>132.1	20
60	虫螨畏	15.169	208.0>180.0	8	240.0>208.0	4
61	甲胺磷	10.850	141.0>95.0	8	141.0>79.0	22
62	异丙甲草胺	22.141	162.1>133.1	16	238.1>162.1	12
63	嗪草酮	20.926	198.1>82.0	14	198.1>110.1	10
64	速灭磷	13.942	127.0>109.0	12	192.0>127.0	12
65	禾草敌	15.874	187.1>126.1	6	126.1>55.0	14
66	久效磷	17.839	127.1>109.0	12	127.1>95.0	16
67	2,4'-滴滴滴	24.947	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
67	2,4'-滴滴涕	25.892	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
68	噁草酮	24.788	258.0>175.0	8	302.0>175.0	14
69	乙氧氟草醚	24.920	252.0>196.0	22	361.0>300.0	14
67	4,4'-滴滴滴	25.827	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
67	4,4'-滴滴伊	23.959	246.0>176.0	30	317.9>248.0	24
70	对氧磷	21.437	109.00>91.00	6	148.9>119.0	5

71	甲基对氧磷	19.951	230.0>136.1	8	230.0>106.1	22
72	对硫磷	22.383	291.1>109.0	14	139.0>109.0	8
73	戊菌唑	23.213	248.1>157.1	26	159.1>123.1	22
74	氯菊酯	30.251/30.419	183.1>153.1	14	183.1>168.1	14
75	甲拌磷砒	22.183	153.00>97.00	12	153.00>125.00	6
75	甲拌磷亚砒	22.017	153.00>97.00	12	199.00>171.10	6
76	增效醚	27.271	176.1>131.1	12	176.1>117.1	20
77	啶草磷	27.997	320.1>122.1	14	140.1>98.0	12
78	抗蚜威	20.349	238.1>166.1	12	166.1>55.0	20
79	甲基嘧啶磷	21.715	290.1>125.0	22	290.1>233.1	12
80	丙草胺	24.613	262.1>202.1	10	238.1>162.1	10
81	环丙氟灵	19.433	318.00>199.10	18	318.00>55.10	18
82	扑灭津	19.223	229.1>58.0	14	229.1>187.1	6
83	胺丙畏	19.473	236.1>194.0	6	194.0>166.0	8
84	残杀威	16.964	152.1>110.1	8	110.1>64.0	18
85	吡菌磷	29.443	221.1>193.1	12	221.1>149.1	14
86	哒螨灵	30.472	147.1>117.1	22	147.1>132.1	14
87	吡丙醚	28.978	136.1>78.0	20	136.1>96.0	14
88	喹硫磷	23.466	146.1>118.0	10	146.1>91.0	24
89	喹氧灵	26.608	237.1>208.1	28	307.1>237.1	22
90	治螟磷	17.975	322.0>202.0	10	322.0>174.0	18
91	戊唑醇	27.106	250.1>125.1	22	125.1>89.0	18
92	吡螨胺	28.287	333.1>171.1	20	333.1>276.1	8
93	丁基嘧啶磷	20.328	261.1>137.1	18	318.1>152.1	14
94	特丁硫磷	19.470	231.0>128.9	26	231.0>174.9	14
94	特丁硫磷砒	23.177	153.00>97.00	21	199.00>97.00	21
95	三氯杀螨砒	28.632	226.9>199.0	16	355.9>159.0	18
96	胺菊酯	27.778/27.978	164.1>107.1	14	164.1>77.0	22
97	禾草丹	22.207	257.1>100.0	8	125.0>89.0	18
98	三唑酮	22.474	208.1>181.0	10	208.1>111.0	22
99	三唑醇	23.573/23.775	168.1>70.0	10	128.1>65.0	22
100	野麦畏	20.165	268.1>184.0	20	270.1>186.0	20
101	三唑磷	26.175	161.0>134.0	8	161.0>106.0	14
102	肟菌酯	26.497	222.1>190.1	4	222.1>130.1	12
103	乙烯菌核利	21.044	212.0>172.0	16	285.0>212.0	12

B组 (105种)

104	氟丙菊酯	29.417	289.1>93.0	14	289.1>77.0	26
105	艾氏剂	22.272	262.9>191.0	34	262.9>193.0	28
106	莠灭净	21.349	227.1>185.1	6	227.1>58.0	14

107	阿特拉通	18.839	211.00>169.20	6	211.00>154.10	15
108	莠去津	19.116	215.1>58.0	14	215.1>173.1	6
109	益棉磷	29.641	160.1>132.1	4	132.1>77.0	14
110	氟丁酰草胺	23.494	176.00>91.10	15	221.00>193.00	12
111	苯霜灵	26.405	148.1>105.1	16	148.1>79.1	24
112	乙丁氟灵	17.970	292.1>264.0	8	292.1>160.0	22
6	β-六六六	19.077	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
113	甲羧除草醚	28.348	340.9>309.9	10	340.9>188.9	20
114	联苯	13.200	154.1>128.1	22	154.1>115.1	24
115	乙基溴硫磷	23.832	358.9>302.9	16	302.9>284.9	18
116	丁草胺	24.088	176.1>147.1	14	188.1>160.1	12
117	抑草磷	24.272	286.1>202.1	14	200.1>65.0	22
118	克百威	18.933	164.1>149.1	8	149.1>121.1	10
119	氯丹 - 反式	23.893	374.8>265.9	26	372.8>263.9	28
120	杀螨酯	24.487	175.0>111.0	12	175.0>75.0	28
121	毒虫畏	23.322 /24.341	323.0>267.0	16	267.0>159.0	18
122	乙酯杀螨醇	25.599	139.0>111.0	16	251.0>139.0	14
123	氯苯甲醚	15.296	206.0>141.0	20	193.0>113.0	18
124	氯苯胺灵	17.736	127.1>65.0	22	213.1>171.1	6
125	毒死蜱	22.193	196.9>168.9	14	313.9>257.9	14
126	甲基毒死蜱	20.932	285.9>93.0	22	287.9>93.0	22
127	异噁草酮	19.177	204.1>107.0	20	204.1>78.0	26
128	蝇毒磷	30.434	362.0>109.0	16	362.0>226.0	14
129	氟氯氰菊酯	30.950 /31.078	226.1>206.1	14	198.9>170.1	25
130	环丙唑醇	25.295 /25.333	139.1>111.1	16	222.1>125.1	24
131	啉菌环胺	23.078	224.1>208.1	16	224.1>197.1	22
6	δ-六六六	20.088	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
132	敌草净	20.778	213.00>171.10	6	213.00>58.10	18
133	二嗪磷	19.691	304.1>179.1	10	179.1>137.1	18
134	禾草灵	27.106	340.0>253.0	14	253.0>162.0	22
135	百治磷	17.839	127.1>109.0	12	127.1>95.0	18
136	狄氏剂	24.920	276.9>241.0	8	262.9>193.0	34
137	苯醚甲环唑	33.202 /33.293	323.0>265.0	14	265.0>202.0	20
138	烯唑醇	25.731	268.0>232.0	12	270.0>234.0	10
139	二苯胺	17.233	169.1>66.0	24	167.1>139.1	28
140	异丙净	22.108	255.00>222.20	9	255.00>180.20	18
141	硫草敌	10.369	100.00>72.10	6	161.00>100.10	9
142	乙硫磷	25.811	153.0>97.0	14	230.9>129.0	24
143	乙氧呋草黄	21.824	207.1>161.1	8	207.1>137.1	12

144	乙螨唑	28.119	359.1>187.1	14	359.1>340.1	12
145	土菌灵	14.311	210.9>182.9	10	182.9>139.9	18
146	乙噻硫磷	20.126	181.1>153.1	10	292.1>181.1	8
147	伐灭磷	26.353	218.0>109.0	16	218.0>79.0	24
148	腈苯唑	30.968	198.1>129.1	10	129.1>102.1	18
149	杀螟硫磷	21.761	277.0>260.0	6	277.0>109.1	14
150	仲丁威	16.925	121.1>77.0	20	150.1>121.1	10
151	甲氰菊酯	28.152	181.1>152.1	22	265.1>210.1	12
42	倍硫磷砒	25.739	310.00>105.20	12	310.00>109.00	21
42	倍硫磷亚砒	25.647	278.00>108.90	18	278.00>125.10	24
152	氟虫腈	23.220	366.9>212.9	30	368.9>214.9	30
153	吡氟禾草灵	25.384	282.00>91.10	18	282.00>238.10	18
154	氟氰戊菊酯	31.589 /31.844	199.1>157.1	10	157.1>107.1	12
155	咯菌腈	24.631	248.0>127.0	26	248.0>154.0	20
156	三氟硝草醚	24.424	190.00>126.00	12	190.00>75.00	21
157	氟啶唑	30.453	340.0>298.0	20	340.0>313.0	14
158	氟胺氰菊酯	32.712 /32.800	250.1>55.0	20	250.1>200.0	20
6	γ-六六六	19.311	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
159	己唑醇	24.535	214.0>159.0	20	214.0>172.0	20
160	异菌脲	27.715	314.0>245.0	12	314.0>56.0	22
161	氯唑磷	19.997	257.0>162.0	8	257.0>119.0	18
162	水胺硫磷	22.493	289.1>136.0	14	230.0>212.0	10
163	氧异柳磷	22.474	229.1>201.0	10	201.0>121.0	20
164	稻瘟灵	24.577	231.1>189.0	10	290.1>118.0	14
165	高效氯氟氰菊酯	29.200	208.0>181.0	8	197.0>141.0	12
166	溴苯磷	28.801	376.9>361.9	24	374.9>359.9	24
167	马拉氧磷	21.047	126.9>99.0	10	268.0>126.9	10
168	马拉硫磷	22.013	173.1>99.0	14	173.1>127.0	6
169	苯噻酰草胺	29.090	192.0>136.0	14	192.0>109.0	24
170	杀扑磷	23.816	145.0>85.0	8	145.0>58.0	14
171	烯虫酯	23.725	153.0>111.0	5	111.1>55.0	18
172	甲氧滴滴涕	28.102	227.1>169.1	24	227.1>212.1	14
173	绿谷隆	19.092	214>61	10	126>99	15
174	腈菌唑	24.882	179.1>125.0	14	179.1>152.0	8
175	二溴磷	17.838	109.0>79.0	8	144.9>109.0	15
176	敌草胺	24.412	128.00>72.10	6	100.0>72.0	8
177	除草醚	25.381	202.0>139.0	24	282.9>253.0	12
67	2,4'-滴滴伊	23.959	246.0>176.0	30	248.0>176.0	28
178	氧乐果	16.663	156.0>110.0	8	110.0>79.0	10

179	噁霜灵	25.784	163.1>132.1	8	132.1>117.1	18
67	4,4'-滴滴涕	26.761	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
180	多效唑	24.042	236.1>125.0	14	236.1>167.0	10
181	甲基对硫磷	21.084	263.0>109.0	14	125.0>47.0	12
182	二甲戊灵	23.052	252.1>162.1	10	252.1>191.1	8
183	五氯苯胺	20.536	262.80>191.90	21	264.80>193.90	21
184	五氯硝基苯	19.183	264.8>236.8	10	294.8>236.8	16
75	甲拌磷	18.257	260.0>75.0	8	231.0>129.0	24
185	伏杀硫磷	28.769	182.0>111.0	14	182.0>138.0	8
186	硫环磷	23.352	255.0>227.0	6	255.0>140.0	22
187	亚胺硫磷	27.879	160.0>77.0	24	160.0>133.0	14
188	磷胺	19.695 /20.718	127.1>109.1	12	127.1>95.1	18
189	嘧啶磷	22.767	304>168	10	318>166	15
190	腐霉利	23.561	283.0>96.0	10	285.0>96.0	10
191	丙溴磷	24.670	338.9>268.9	18	336.9>266.9	14
192	扑草净	21.429	226.1>184.1	10	241.2>184.1	12
193	炔苯酰草胺	19.596	172.9>144.9	16	172.9>109.0	26
194	敌稗	20.880	217.0>161.0	10	160.9>99.0	24
195	丙环唑	26.574 /26.723	173.0>145.0	16	259.0>69.0	14
196	丙硫磷	24.561	266.9>238.9	10	309.0>238.9	14
197	哒嗪硫磷	27.689	340.0>199.1	8	199.1>92.0	16
198	嘧霉胺	19.777	198.1>183.1	14	198.1>118.1	28
199	皮蝇磷	21.392	284.9>269.9	16	286.9>271.9	18
200	西玛津	18.980	201.1>173.1	6	201.1>186.1	6
201	四氯硝基苯	16.651	260.9>202.9	14	202.9>142.9	22
202	特丁津	19.497	229.1>173.1	6	214.1>71.0	16
203	特丁净	21.764	241.2>185.1	6	241.2>170.1	14
204	杀虫畏	24.000	328.9>109.0	20	330.9>109.0	22
205	四氟醚唑	22.493	336.0>204.0	28	336.0>218.0	14
206	虫线磷	16.869	143.00>79.10	12	175.00>79.10	12
207	甲基立枯磷	21.118	264.9>249.9	14	264.9>93.0	24
208	毒壤磷	22.639	297.00>269.00	15	299.00>271.00	15

表注：此表化合物编号按照 GB 23200.113-2018 国标编号排序（按照英文名字母排序），其中相同类别化合物统一编号（如所有六六六同分异构体统一编号为 6），所以总共为 208 个编号，其中 A 组 103 类，B 组 105 类。如果将类似六六六这种结构异构的化合物分别编号，则总共有 222 个编号，A 组 109 个，B 组 113 个。

2.2 标准溶液色谱图

50 µg/L 的西葫芦基质混合农药标准溶液总离子流图如图 2 所示。

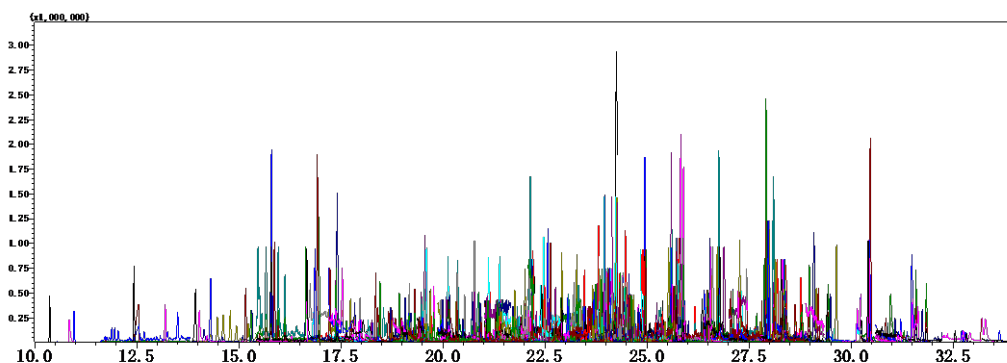


图2 西葫芦基质 208 种农药总离子流色谱图

2.3 标准曲线

称取 10 g 空白样品（精确到 0.01 g），按照 1.3 的方法处理，以相应量的 208 种农残的混合标样，定容至 1 mL，分别配制浓度为 1、2、5、10、20 和 50 $\mu\text{g/L}$ 的 208 种混合农药基质添加的标准溶液，过 0.22 μm 微孔滤膜，供 GPC-GCMSMS 分析。

以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线并计算最低检测限（LOD）。峰面积的重复性以 20 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差（RSD）。因篇幅所限，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 3 所示。各农药标准曲线的相关系数最低检出限（LOD）及峰面积的 RSD 值见表 2。

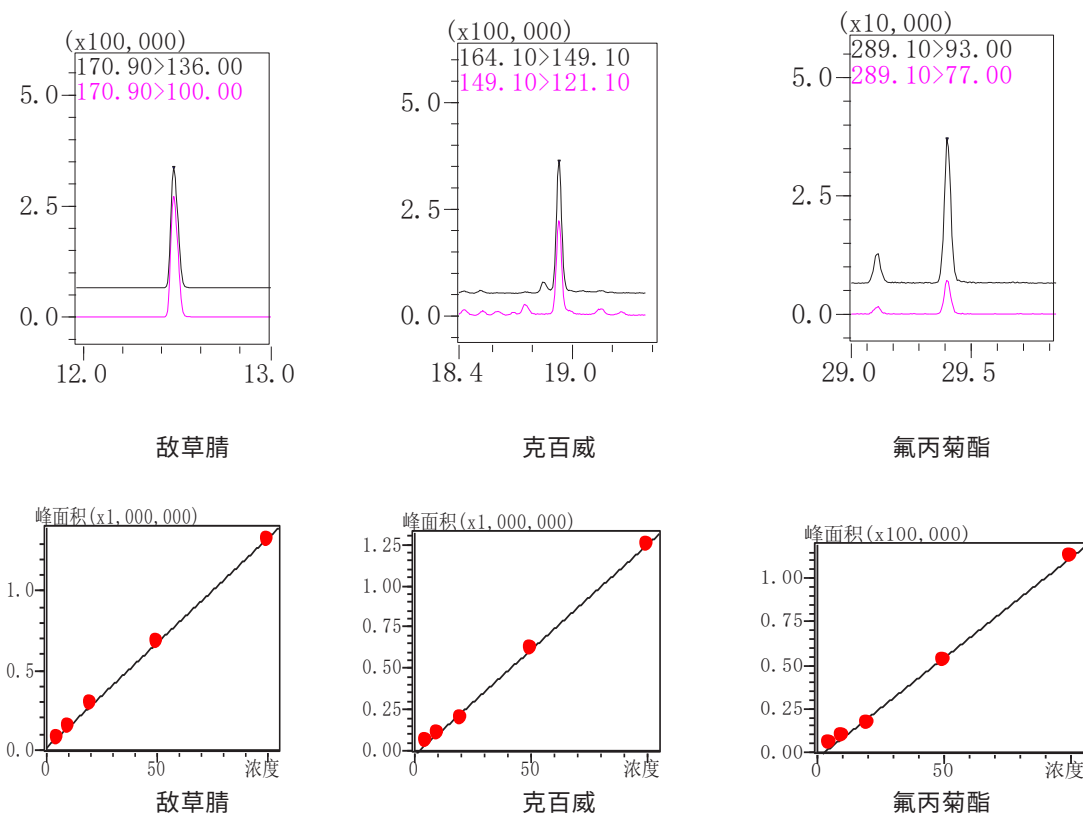


图3 西葫芦基质中部分农药的标准曲线及质量色谱图

表 2 西葫芦基质中各农药标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD, $\mu\text{g/L}$) 及峰面积的 RSD (n=6)

编号	化合物	相关系数	LOD	RSD%	编号	化合物	相关系数	LOD	RSD%
A 组 109 种					B 组 113 种				
1	敌敌畏	0.9997	0.30	3.53	1	硫草敌	0.9999	0.17	0.43
2	甲胺磷	0.9994	1.05	9.68	2	联苯	0.9999	0.16	0.84
3	敌草腈	0.9999	0.12	1.64	3	土菌灵	0.9987	0.07	0.79
4	速灭磷 -1	0.9974	0.72	6.96	4	氯苯甲醚	0.9999	0.15	4.02
5	速灭磷 -2	0.9964	0.25	7.58	5	四氯硝基苯	0.9999	0.20	0.85
6	虫螨畏	0.9998	0.23	1.32	6	虫线磷	0.9999	0.28	1.05
7	禾草敌	0.9999	0.07	0.94	7	二苯胺	0.9999	0.28	1.41
8	乙酰甲胺磷	0.9991	1.19	7.03	8	仲丁威	0.9987	0.10	1.58
9	异丙威	0.9997	0.09	1.46	9	氟草胺 (乙丁氟灵)	0.9994	0.05	1.65
10	草灭特	0.9999	0.10	1.03	10	二溴磷	0.998	4.13	3.67
11	六氯苯	0.9999	0.08	3.20	11	甲拌磷	0.9999	0.11	0.96
12	灭线磷	0.9999	0.14	0.99	12	氯苯胺灵	0.9999	0.16	0.65
13	乙丁烯氟灵	0.9997	0.05	1.76	13	五氯硝基苯	0.9999	0.26	4.07
14	残杀威	0.9992	0.18	3.63	14	氧乐果	0.9980	0.72	7.30
15	治螟磷	0.9998	0.04	1.62	15	阿特拉通	0.9998	0.51	4.29
16	Alpha	0.9999	0.11	0.64	16	二嗪磷	0.9999	0.08	1.64
17	脱乙基阿特拉津 (脱乙基莠去津)	0.9991	1.29	7.38	17	百治磷	0.9997	0.43	5.83
18	特丁硫磷	0.9999	0.08	1.15	18	异噁草酮	0.9999	0.20	1.99
19	敌恶磷分解物	0.9936	0.35	4.98	19	啉霉胺	0.9999	0.19	4.38
20	环丙氟灵	0.9994	0.07	2.24	20	gamma- 六六六	0.9999	0.11	3.75
21	野麦畏	0.9999	0.09	1.13	21	克百威	0.9991	0.79	4.68
22	地虫硫磷	0.9999	0.11	1.80	22	乙啶硫磷	0.9999	0.16	1.51
23	啉丙磷 (丁基啉啉磷)	0.9995	0.15	0.78	23	莠去津	0.9999	0.58	3.64
24	扑灭津	0.9996	0.14	4.53	24	西玛津	0.9998	0.41	5.17
25	氯硝胺	0.9999	0.24	4.56	25	特丁津	0.9999	0.24	4.90
26	胺丙畏	0.9998	0.33	5.19	26	氯谷隆	0.9996	0.14	2.19
27	异稻瘟净	0.9996	0.05	3.01	27	炔苯酰草胺	0.9995	0.12	2.36
28	久效磷	0.9992	0.42	8.57	28	氯唑磷	0.9987	0.17	0.93
29	除线磷	0.9999	0.04	1.53	29	五氯苯胺	0.9999	0.13	4.84
30	抗蚜威	0.9999	0.09	3.40	30	甲基毒死蜱	0.9999	0.15	2.56
31	乐果	0.9995	1.11	4.82	31	艾氏剂	0.9999	0.20	2.31
32	乙草胺	0.9999	0.32	3.45	32	敌草净	0.9998	0.46	5.08

33	甲草胺	0.9998	0.17	2.71	33	皮蝇磷	0.9999	0.09	2.08
34	甲基对氧磷	0.9987	0.48	5.90	34	甲基立枯磷	0.9999	0.10	1.69
35	甲基嘧啶磷	0.9999	0.06	0.73	35	扑草净	0.9999	0.34	4.72
36	乙烯菌核利	0.9999	0.29	3.38	36	beta- 六六六	0.9999	0.17	3.42
37	噻草酮	0.9992	0.51	5.32	37	莠灭净	0.9998	0.32	1.66
38	甲霜灵	0.9995	0.36	4.04	38	去草净 (特丁净)	0.9999	0.14	3.90
39	禾草丹	0.9999	0.23	3.11	39	毒死蜱	0.9999	0.21	2.78
40	安硫磷	0.9987	0.74	5.17	40	马拉氧磷	0.9978	0.40	6.52
41	异丙甲草胺	0.9999	0.08	1.44	41	磷胺 -1	0.9991	1.71	9.75
42	三氯杀螨醇 分解物	0.9997	0.22	3.91	42	磷胺 -2	0.9989	1.01	7.54
43	倍硫磷	0.9999	0.78	4.45	43	异丙净	0.9999	0.25	2.66
44	对氧磷	0.9995	2.12	4.30	44	甲基对硫磷	0.9995	0.24	1.93
45	溴硫磷	0.9999	0.05	2.27	45	毒壤磷	0.9999	0.11	1.10
46	环氧七氯 (exo)	-	-	-	46	delta- 六六六	0.9999	0.20	3.61
47	三唑酮	0.9995	0.33	3.43	47	乙基虫螨磷	0.9985	0.96	9.57
48	生物烯丙菊酯 -1	0.9992	0.49	6.49	48	马拉硫磷	0.9995	0.17	2.81
49	生物烯丙菊酯 -2	0.9998	2.57	6.91	49	烯虫酯	0.9978	1.30	8.59
50	对硫磷	0.9992	0.24	3.81	50	杀螟硫磷	0.9995	0.18	3.19
51	甲基异柳磷	0.9997	0.05	2.05	51	灭草松 (乙氧呋草黄)	0.9996	0.30	4.85
52	异柳磷	0.9996	0.10	1.36	52	噻菌环胺	0.9999	0.44	4.55
53	啶硫磷	0.9999	0.19	2.99	53	环氧七氯 (exo)	-	-	-
54	alpha- 硫丹	0.9997	0.14	6.06	54	氧异柳磷	0.9988	0.14	4.85
55	戊菌唑	0.9999	0.11	3.50	55	二甲戊灵	0.9996	0.10	1.66
56	甲拌磷亚砷	0.9971	1.17	4.40	56	(E)- 毒虫畏	0.9998	0.08	3.03
57	噻唑磷 -1	0.9997	0.26	3.30	57	敌稗	0.9998	0.67	3.21
58	噻唑磷 -2	0.9995	0.31	6.07	58	o,p'-DDE	0.9999	0.06	1.32
59	p,p'-DDE	0.9999	0.05	0.90	59	乙基溴硫磷	0.9999	0.09	0.99
60	苯硫威	0.9999	0.10	2.83	60	水胺硫磷	0.9991	0.56	3.95
61	除草定	0.9997	2.32	4.60	61	(Z)- 毒虫畏	0.9996	0.23	5.09
62	特丁硫磷砷	0.9994	0.45	5.28	62	反 - 氯丹	0.9999	0.08	2.29
63	甲拌磷砷	0.9991	0.96	9.98	63	四氟醚唑	0.9995	0.20	7.72
64	噻菌胺	0.9999	0.24	2.73	64	丁草胺	0.9999	0.50	5.02
65	脱叶磷	0.9996	0.28	2.28	65	丙硫磷	0.9998	0.14	1.43
66	三唑醇 -1	0.9995	0.80	5.33	66	氟丁酰草胺	0.9995	0.27	4.77
67	溴苯烯磷	0.9997	0.09	2.17	67	杀虫威	0.9998	0.05	1.70
68	丙草胺	0.9999	0.13	1.21	68	腐霉利	0.9999	0.14	2.50

69	三唑醇 -2	0.9999	0.49	5.01	69	狄氏剂	0.9996	0.59	5.48
70	噁草酮	0.9999	0.08	1.37	70	杀扑磷	0.9999	0.07	1.33
71	o,p'-DDD	0.9999	0.04	0.97	71	丙溴磷	0.9999	0.08	2.76
72	醚菌酯	0.9998	0.14	1.21	72	萘丙酰草胺 (敌草胺)	0.9999	0.47	7.91
73	灭菌磷	0.9998	0.15	5.62	73	己唑醇	0.9996	0.63	3.96
74	异狄氏剂	0.9998	0.75	3.44	74	抑草磷	0.9993	0.23	2.69
75	抑霉唑	-	-	-	75	多效唑	0.9994	0.23	4.10
76	虫螨磷 -1	0.9996	2.16	4.75	76	杀螨酯	0.9995	0.04	2.21
77	o,p'-DDT	0.9999	0.08	2.81	77	吡氟禾草灵	0.9997	0.19	2.56
78	地胺磷	0.9966	0.56	6.84	78	稻瘟灵	0.9998	0.39	5.10
79	环氟菌胺	0.9992	1.45	7.50	79	硫环磷	0.9992	3.71	9.26
80	乙嘧酚磺酸酯	0.9997	0.63	3.90	80	乙酯杀螨醇	0.9999	0.08	1.75
81	虫螨磷 -2	0.9999	0.54	3.59	81	除草醚	0.9991	0.80	3.04
82	乙氧氟草醚	0.9998	0.67	4.25	82	乙硫磷	0.9998	0.53	4.32
83	氟酰胺	0.9992	0.21	6.44	83	三氟硝草醚	0.9990	0.16	5.79
84	虫螨磷 -3	0.9999	0.13	2.03	84	氟虫腈	0.9996	0.55	9.57
85	p,p'-DDD	0.9999	0.05	2.65	85	烯唑醇	0.9997	0.15	4.81
86	beta- 硫丹	0.9997	0.65	3.96	86	腈菌唑	0.9995	0.24	4.15
87	啶氧灵	0.9999	0.10	3.24	87	环唑醇 -1 (环丙唑醇 -1)	0.9999	0.98	7.01
88	肟菌酯	0.9997	0.20	2.63	88	p,p'-DDT	0.9998	0.12	3.41
89	苯草醚	0.9995	0.36	4.07	89	环唑醇 -2 (环丙唑醇 -2)	0.9926	0.19	2.68
90	三硫磷	0.9999	0.38	1.38	90	2,4'- 甲氧滴滴涕	0.9993	0.15	3.69
91	异唑磷 (噁唑磷)	0.9991	0.55	3.01	91	苯霜灵	0.9998	0.45	1.99
92	增效醚	0.9998	0.23	1.52	92	丙环唑 -1	0.9999	0.86	4.88
93	敌瘟磷	0.9998	0.13	3.32	93	禾草灵	0.9999	0.11	2.01
94	丰索磷	0.9985	0.81	5.08	94	丙环唑 -2	0.9999	0.82	3.52
95	三唑磷	0.9992	1.55	3.11	95	倍硫磷亚砷	0.9948	1.82	5.55
96	联苯菊酯	0.9998	0.05	0.64	96	倍硫磷砷	0.9987	0.18	4.97
97	毗螨胺	0.9999	0.10	1.47	97	咯菌腈	0.9994	0.44	6.67
98	溴螨酯	0.9999	0.20	2.24	98	噁霜灵	0.9990	0.45	5.16
99	胺菊酯 -1	0.9999	0.88	4.76	99	异菌脲	0.9999	1.11	3.78
100	氟环唑	0.9994	0.15	4.21	100	乙螨唑	0.9998	0.76	4.25
101	戊唑醇	0.9995	0.23	4.92	101	伐灭磷	0.9991	0.25	5.44
102	胺菊酯 -2	0.9999	0.24	2.32	102	甲氧菊酯	0.9998	0.77	1.85
103	吡丙醚	0.9999	0.62	0.81	103	哒嗪硫磷	0.9992	0.25	4.37

104	哌草磷	0.9995	0.17	1.68	104	溴苯磷	0.9999	0.06	2.61
105	苯硫磷	0.9997	0.32	3.11	105	亚胺硫磷	0.9998	0.24	1.63
106	环嗪酮	0.9996	0.14	4.98	106	氟萘禾草灵 (甲酸除草醚)	0.9994	0.21	2.97
107	咪唑菌酮	0.9997	0.22	3.93	107	氟氟菊酯-1	0.9996	0.79	5.26
108	三氯杀螨砜	0.9999	0.79	1.58	108	氟丙菊酯-1	0.9999	0.51	6.97
109	莎稗磷	0.9995	0.24	3.54	109	氟氟菊酯-2	0.9990	0.39	5.73
110	氯菊酯-1	0.9999	2.39	4.52	110	伏杀硫磷	0.9997	0.63	1.29
111	定菌磷	0.9996	0.18	2.00	111	苯噻酰草胺	0.9999	0.22	3.23
112	氯菊酯-2	0.9999	0.50	2.79	112	乙基谷硫磷 (益棉磷)	0.9993	0.36	4.01
113	氯苯啶啉醇	0.9999	0.24	2.33	113	氟啶唑	0.9998	0.18	3.65
114	哒螨灵	0.9999	0.08	3.01	114	氟氯菊酯-1	0.9994	1.21	6.84
115	氯氟菊酯-1	0.9997	0.75	3.99	115	氟氯菊酯-2	0.9982	0.78	8.11
116	氯氟菊酯-2	0.9997	0.57	2.40	116	氟氯菊酯-3	0.9994	1.21	6.85
117	氯氟菊酯-3	0.9991	1.12	3.28	117	蝇毒磷	0.9995	0.58	4.10
118	氯氟菊酯-4	0.9998	0.64	3.25	118	氟氯菊酯-4	0.9993	1.21	2.88
119	啶酰菌胺	0.9994	0.33	4.58	119	氟氟戊菊酯-1	0.9988	0.27	6.13
120	氟戊菊酯-1	0.9985	1.02	5.05	120	氟氟戊菊酯-2	0.9987	0.39	5.24
121	氟戊菊酯-2	0.9995	1.27	5.96	121	腈苯唑	0.9990	0.22	3.38
122	溴氟菊酯-1	0.9979	1.47	4.81	122	氟胺菊酯-1	0.9991	1.95	4.41
123	溴氟菊酯-2	0.9986	1.47	4.01	123	氟胺菊酯-2	0.9986	1.51	6.05
					124	苯醚甲环唑-1	0.9988	0.33	2.46
					125	苯醚甲环唑-2	0.9990	0.35	5.92

2.4 回收率测试

在西葫芦和橙子空白样品中加入农药混标，添加浓度为 0.02 mg/kg，按照 1.3 样品前处理流程分别平行处理 3 份，农药的加标平均回收率及 RSD% 结果见表 3-1/3-2。

表 3-1. 西葫芦基质 208 种农药加标回收率

A 组 109 种				B 组 113 种			
编号	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)	编号	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	敌敌畏	90.90	0.17	1	硫草敌	103.18	0.64
2	甲胺磷	81.93	0.94	2	联苯	117.18	1.94
3	敌草腈	99.27	1.46	3	土菌灵	90.10	7.56
4	速灭磷-1	81.02	8.02	4	氯苯甲醚	107.87	0.57
5	速灭磷-2	68.55	3.97	5	四氯硝基苯	104.13	1.73
6	虫螨畏	98.63	3.30	6	虫线磷	107.62	2.02
7	禾草敌	107.68	1.22	7	二苯胺	105.41	0.27

8	乙酰甲胺磷	70.90	7.08	8	仲丁威	104.59	4.65
9	异丙威	101.61	4.44	9	氟草胺	101.34	3.79
10	草灭特(环草敌)	105.09	1.97	10	二溴磷	-	-
11	六氯苯	62.07	0.30	11	甲拌磷	112.85	3.49
12	灭线磷	108.20	3.60	12	氯苯胺灵	106.79	2.95
13	乙丁烯氟灵	103.13	2.69	13	五氯硝基苯	94.30	2.44
14	残杀威	95.49	4.13	14	氧乐果	43.98	5.64
15	治螟磷	104.11	4.68	15	阿特拉通	101.70	4.66
16	alpha-六六六	111.14	3.21	16	二嗪磷	109.55	2.40
17	脱乙基阿特拉津 (脱乙基莠去津)	84.69	1.80	17	百治磷	74.55	5.60
18	特丁硫磷	108.29	2.74	18	异噁草酮	107.69	3.14
19	敌恶磷分解物	103.00	8.72	19	噁霉胺	95.62	1.09
20	环丙氟灵	107.01	8.64	20	gamma-六六六	109.41	2.36
21	野麦畏	103.41	2.62	21	克百威	97.90	0.71
22	地虫硫磷	108.48	1.39	22	乙噁硫磷	105.40	3.31
23	噁丙磷	103.32	4.49	23	莠去津	103.29	4.94
24	扑灭津	107.64	6.07	24	西玛津	98.71	1.92
25	氯硝胺	101.02	0.30	25	特丁津	100.11	3.63
26	胺丙畏	101.82	4.77	26	氯谷隆	101.75	2.40
27	异稻瘟净	104.50	3.02	27	炔苯酰草胺	103.16	3.26
28	久效磷	74.64	2.03	28	氯唑磷	103.02	3.05
29	除线磷	102.72	0.30	29	五氯苯胺	75.94	0.36
30	抗蚜威	103.34	3.97	30	甲基毒死蜱	107.63	1.63
31	乐果	110.11	4.57	31	艾氏剂	99.94	0.39
32	乙草胺	108.74	3.96	32	敌草净	107.41	3.38
33	甲草胺	109.50	2.12	33	皮蝇磷	100.79	3.36
34	甲基对氧磷	74.43	4.42	34	甲基立枯磷	104.54	0.75
35	甲基噁啶磷	106.25	1.37	35	扑草净	105.87	3.07
36	乙烯菌核利	105.53	0.45	36	beta-六六六	108.14	2.04
37	噁草酮	114.15	7.24	37	莠灭净	102.63	4.25
38	甲霜灵	100.25	4.98	38	去草净(特丁净)	108.09	3.79
39	禾草丹	103.37	0.59	39	毒死蜱	99.80	0.85
40	安硫磷	47.79	2.69	40	马拉氧磷	78.16	7.32
41	异丙甲草胺	108.10	1.88	41	磷胺-1	81.98	2.62
42	三氯杀螨醇 分解物	114.10	9.12	42	磷胺-2	84.03	3.05
43	倍硫磷	106.22	2.45	43	异丙净	104.92	2.75

44	对氧磷	85.89	1.91	44	甲基对硫磷	109.43	1.99
45	溴硫磷	100.59	1.70	45	毒壤磷	95.57	1.60
46	环氧七氯 (exo)	-	-	46	delta- 六六六	110.80	2.22
47	三唑酮	98.02	3.79	47	乙基虫螨磷 / 啉啉磷	102.12	8.92
48	生物烯丙菊酯 -1	101.63	1.18	48	马拉硫磷	100.74	4.89
49	生物烯丙菊酯 -2	102.63	6.96	49	烯虫酯	97.13	6.50
50	对硫磷	105.32	6.72	50	杀螟硫磷	104.87	1.73
51	甲基异柳磷	101.69	4.33	51	灭草松	101.69	5.76
52	异柳磷	103.99	5.12	52	啉菌环胺	84.57	2.07
53	啉硫磷	107.09	2.94	53	环氧七氯 (exo)	-	-
54	alpha- 硫丹	98.34	4.27	54	氧异柳磷	85.62	5.95
55	戊菌唑	104.13	2.33	55	二甲戊灵	100.97	1.37
56	甲拌磷亚砷	94.92	1.37	56	(E)- 毒虫畏	104.25	4.49
57	噻唑磷 -1	99.97	3.14	57	敌稗	100.40	1.79
58	噻唑磷 -2	96.90	7.05	58	o,p'-DDE	100.04	1.32
59	p,p'-DDE	100.89	1.60	59	乙基溴硫磷	94.27	0.69
60	苯硫威	105.93	0.73	60	水胺硫磷	98.17	3.26
61	除草定	95.31	0.05	61	(Z)- 毒虫畏	103.98	3.23
62	特丁硫磷砷	102.31	5.10	62	反 - 氯丹	102.28	2.17
63	甲拌磷砷	98.05	9.32	63	四氟醚唑	86.78	4.44
64	啉菌胺	81.61	0.70	64	丁草胺	104.20	2.85
65	脱叶磷	95.70	1.66	65	丙硫磷	97.34	3.29
66	三唑醇 -1	101.78	2.85	66	氟丁酰草胺	93.82	5.89
67	溴苯烯磷	103.98	3.63	67	杀虫威	107.05	4.42
68	丙草胺	103.82	3.23	68	腐霉利	100.58	2.66
69	三唑醇 -2	93.05	3.94	69	狄氏剂	101.28	2.27
70	噁草酮	104.15	6.10	70	杀扑磷	111.08	1.54
71	o,p'-DDD	105.28	0.52	71	丙溴磷	102.79	0.85
72	醚菌酯	107.62	3.89	72	萘丙酰草胺	102.69	2.66
73	灭菌磷	9.98	0.96	73	己唑醇	102.93	5.96
74	异狄氏剂	110.28	0.36	74	抑草磷	102.34	4.49
75	抑霉唑	-	-	75	多效唑	100.82	6.54
76	虫螨磷 -1	104.25	1.09	76	杀螨酯	105.29	0.67
77	o,p'-DDT	99.65	0.50	77	吡氟禾草灵	97.28	7.32
78	地胺磷	96.80	5.70	78	稻瘟灵	111.41	4.22
79	环氟菌胺	103.17	10.80	79	硫环磷	104.08	3.08
80	乙啉酚磺酸酯	100.34	4.72	80	乙酯杀螨醇	107.45	2.15

81	虫螨磷 -2	92.30	1.00	81	除草醚	108.44	2.16
82	乙氧氟草醚	103.15	3.88	82	乙硫磷	105.83	1.76
83	氟酰胺	91.64	5.41	83	三氟硝草醚	97.59	6.65
84	虫螨磷 -3	95.58	1.40	84	氟虫腈	86.31	3.53
85	p,p'-DDD	106.88	2.90	85	烯唑醇	95.03	3.77
86	beta- 硫丹	108.20	3.98	86	腈菌唑	98.47	4.90
87	唑氧灵	86.97	0.13	87	环唑醇 -1	102.51	10.13
88	肟菌酯	98.29	5.33	88	p,p'-DDT	102.56	1.31
89	苯草醚	104.49	1.45	89	环唑醇 -2	96.42	12.59
90	三硫磷	103.51	1.89	90	2,4'- 甲氧滴滴涕	112.07	1.49
91	异唑磷 (噁唑磷)	102.52	6.42	91	苯霜灵	106.01	5.10
92	增效醚	101.43	4.47	92	丙环唑 -1	110.62	1.64
93	敌瘟磷	106.09	2.60	93	禾草灵	105.26	1.22
94	丰索磷	100.34	4.43	94	丙环唑 -2	108.43	2.06
95	三唑磷	108.90	4.72	95	倍硫磷亚砷	95.32	0.62
96	联苯菊酯	97.22	3.48	96	倍硫磷砷	96.31	3.75
97	吡螨胺	101.91	4.35	97	咯菌腈	90.57	6.28
98	溴螨酯	106.30	2.21	98	噁霜灵	93.26	2.76
99	胺菊酯 -1	106.52	1.08	99	异菌脲	98.89	10.17
100	氟环唑	101.13	4.36	100	乙螨唑	104.06	3.80
101	戊唑醇	101.64	3.79	101	伐灭磷	94.75	3.83
102	胺菊酯 -2	105.83	2.59	102	甲氧菊酯	103.70	4.78
103	吡丙醚	105.72	1.08	103	哒嗪硫磷	102.32	4.30
104	哌草磷	107.55	1.47	104	溴苯磷	80.18	4.01
105	苯硫磷	107.66	3.73	105	亚胺硫磷	98.57	3.22
106	环嗪酮	98.97	2.82	106	氟萘禾草灵	107.71	1.15
107	咪唑菌酮	107.36	2.71	107	氯氟氧菊酯 -1	109.06	0.43
108	三氯杀螨砷	104.30	0.56	108	氟丙菊酯 -1	89.00	3.83
109	莎稗磷	107.10	4.70	109	氟丙菊酯 -2	-	-
110	氯菊酯 -1	-	-	110	氯氟氧菊酯 -2	100.86	8.53
111	定菌磷 (吡菌磷)	90.47	3.94	111	伏杀硫磷	105.92	4.74
112	氯菊酯 -2	99.83	2.41	112	苯噻酰草胺	104.74	1.60
113	氯苯嘧啶醇	106.83	1.85	113	乙基谷硫磷	104.05	3.38
114	哒螨灵	101.80	3.11	114	氟啶唑	106.96	3.03
115	氯氟菊酯 -1	104.48	2.94	115	氟氯氧菊酯 -1	-	-
116	氯氟菊酯 -2	104.57	3.21	116	氟氯氧菊酯 -2	-	-
117	氯氟菊酯 -3	103.21	7.14	117	氟氯氧菊酯 -3	106.50	0.01
118	氯氟菊酯 -4	102.85	5.65	118	蝇毒磷	85.08	4.89

119	啶酰菌胺	100.38	4.40	119	氟氯氟菊酯 -4	102.72	6.41
120	氰戊菊酯 -1	92.10	1.55	120	氟氯氟菊酯 -1	96.29	6.92
121	氰戊菊酯 -2	89.64	3.52	121	氟氯氟菊酯 -2	94.41	5.69
122	溴氰菊酯 -1	107.01	3.40	122	腈苯唑	93.22	7.42
123	溴氰菊酯 -2	107.05	6.28	123	氟胺氟菊酯 -1	96.88	7.94
				124	氟胺氟菊酯 -2	97.74	9.18
				125	苯醚甲环唑 -1	101.86	5.09
				126	苯醚甲环唑 -2	105.16	1.91

表 3-2 橙子基质 208 种农药加标回收率

A 组 109 种				B 组 113 种			
编号	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)	编号	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	敌敌畏	102.26	0.10	1	硫草敌	100.93	2.24
2	甲胺磷	51.85	5.72	2	联苯	101.40	1.08
3	敌草腈	102.49	2.86	3	土菌灵	90.48	4.91
4	速灭磷 -1	88.80	4.79	4	氯苯甲醚	103.74	2.33
5	速灭磷 -2	93.30	0.20	5	四氯硝基苯	100.08	2.18
6	虫螨畏	107.95	0.36	6	虫线磷	108.68	1.06
7	禾草敌	101.70	1.45	7	二苯胺	104.34	1.10
8	乙酰甲胺磷	63.51	2.86	8	仲丁威	108.14	0.72
9	异丙威	110.30	2.80	9	氟草胺	108.47	8.20
10	草灭特 (环草敌)	101.22	0.34	10	二溴磷	-	-
11	六氯苯	63.10	6.51	11	甲拌磷	104.94	2.52
12	灭线磷	110.91	0.39	12	氯苯胺灵	106.07	0.17
13	乙丁烯氟灵	110.64	6.13	13	五氯硝基苯	90.95	6.68
14	残杀威	108.86	2.50	14	氧乐果	65.79	16.77
15	治螟磷	113.10	5.20	15	阿特拉通	101.85	3.49
16	alpha- 六六六	103.81	0.51	16	二嗪磷	108.78	3.42
17	脱乙基阿特拉津 (脱乙基莠去津)	103.92	3.11	17	百治磷	92.59	4.97
18	特丁硫磷	104.71	3.43	18	异噁草酮	106.84	0.15
19	敌恶磷分解物	98.14	3.18	19	啞霉胺	101.24	1.56
20	环丙氟灵	112.77	5.64	20	gamma- 六六六	104.23	0.30
21	野麦畏	101.25	2.57	21	克百威	109.19	3.73
22	地虫硫磷	105.08	0.21	22	乙啞硫磷	108.88	3.24
23	啞丙磷	106.30	7.23	23	莠去津	107.64	2.73
24	扑灭津	108.66	4.63	24	西玛津	110.04	0.82
25	氯硝胺	101.56	0.14	25	特丁津	109.73	0.90

26	胺丙畏	112.87	4.64	26	氯谷隆	108.66	2.05
27	异稻瘟净	112.59	3.98	27	炔苯酰草胺	116.33	3.87
28	久效磷	88.06	5.32	28	氯唑磷	112.95	1.45
29	除线磷	104.29	1.98	29	五氯苯胺	83.59	0.10
30	抗蚜威	104.67	0.61	30	甲基毒死蜱	102.78	1.13
31	乐果	135.07	7.49	31	艾氏剂	90.67	0.27
32	乙草胺	107.53	1.22	32	敌草净	105.32	0.20
33	甲草胺	107.92	2.56	33	皮蝇磷	100.27	1.26
34	甲基对氧磷	105.64	2.79	34	甲基立枯磷	104.62	1.41
35	甲基嘧啶磷	105.74	2.67	35	扑草净	106.55	5.85
36	乙烯菌核利	113.10	1.78	36	beta- 六六六	113.40	3.11
37	噻草酮	112.94	1.18	37	莠灭净	106.99	3.91
38	甲霜灵	113.67	2.22	38	去草净 (特丁净)	105.63	1.63
39	禾草丹	106.85	0.07	39	毒死蜱	89.03	0.60
40	安硫磷	63.96	1.76	40	马拉氧磷	110.56	10.32
41	异丙甲草胺	109.91	2.58	41	磷胺 -1	99.97	10.76
42	三氯杀螨醇 分解物	105.13	1.53	42	磷胺 -2	106.52	11.26
43	倍硫磷	110.16	0.64	43	异丙净	108.84	4.66
44	对氧磷	96.02	4.38	44	甲基对硫磷	112.64	0.35
45	溴硫磷	99.97	1.52	45	毒壤磷	97.06	0.82
46	环氧七氯 (exo)	-	-	46	delta- 六六六	105.01	0.60
47	三唑酮	111.26	1.56	47	乙基虫螨磷 / 噻啶磷	134.73	4.07
48	生物烯丙菊酯 -1	105.18	1.89	48	马拉硫磷	115.79	1.35
49	生物烯丙菊酯 -2	109.32	2.83	49	烯虫酯	109.32	6.37
50	对硫磷	111.39	1.67	50	杀螟硫磷	111.81	1.25
51	甲基异柳磷	113.92	5.60	51	灭草松	115.25	0.92
52	异柳磷	112.41	3.96	52	噻菌环胺	95.14	0.49
53	嗪硫磷	106.73	1.72	53	环氧七氯 (exo)	-	-
54	alpha- 硫丹	99.64	1.05	54	氧异柳磷	115.57	1.46
55	戊菌唑	108.81	0.88	55	二甲戊灵	105.21	0.43
56	甲拌磷亚砷	112.59	2.83	56	(E)- 毒虫畏	113.18	3.09
57	噻唑磷 -1	107.84	0.93	57	敌稗	108.59	0.41
58	噻唑磷 -2	111.98	2.34	58	o,p'-DDE	98.09	0.64
59	p,p'-DDE	97.79	0.12	59	乙基溴硫磷	99.12	2.17
60	苯硫威	106.48	0.50	60	水胺硫磷	115.17	3.53
61	除草定	109.21	2.94	61	(Z)- 毒虫畏	111.13	3.39

62	特丁硫磷砒	114.21	1.78	62	反 - 氯丹	101.06	0.22
63	甲拌磷砒	104.84	1.99	63	四氟醚唑	119.85	1.37
64	啮菌胺	94.77	0.15	64	丁草胺	109.99	3.51
65	脱叶磷	97.86	6.29	65	丙硫磷	100.00	1.22
66	三唑醇 -1	111.98	1.93	66	氟丁酰草胺	117.15	6.07
67	溴苯烯磷	112.80	1.97	67	杀虫威	112.31	2.05
68	丙草胺	110.57	4.16	68	腐霉利	111.47	3.76
69	三唑醇 -2	97.24	0.97	69	狄氏剂	96.75	0.08
70	噁草酮	107.78	0.12	70	杀扑磷	110.37	0.56
71	o,p'-DDD	102.43	1.21	71	丙溴磷	101.81	0.22
72	醚菌酯	110.46	1.64	72	萘丙酰草胺	109.50	0.91
73	灭菌磷	13.400	4.07	73	己唑醇	102.11	1.85
74	异狄氏剂	101.21	0.11	74	抑草磷	118.08	4.16
75	抑霉唑	-	-	75	多效唑	117.69	2.57
76	虫螨磷 -1	96.77	7.29	76	杀螨酯	106.16	1.70
77	o,p'-DDT	102.07	1.01	77	吡氟禾草灵	114.10	8.59
78	地胺磷	111.95	3.81	78	稻瘟灵	109.23	1.87
79	环氟菌胺	116.48	1.20	79	硫环磷	105.84	5.52
80	乙啶酚磺酸酯	115.57	4.64	80	乙酯杀螨醇	109.82	3.36
81	虫螨磷 -2	109.35	4.64	81	除草醚	108.51	0.26
82	乙氧氟草醚	105.55	3.43	82	乙硫磷	110.54	2.51
83	氟酰胺	118.64	0.06	83	三氟硝草醚	116.00	1.22
84	虫螨磷 -3	101.78	1.08	84	氟虫腈	111.05	9.61
85	p,p'-DDD	103.15	0.23	85	烯唑醇	103.33	5.05
86	beta- 硫丹	111.81	1.17	86	腈菌唑	118.21	2.16
87	唑氧灵	92.59	3.22	87	环唑醇 -1	108.30	5.47
88	肟菌酯	115.16	4.09	88	p,p'-DDT	104.59	0.64
89	苯草醚	109.38	0.45	89	环唑醇 -2	104.19	8.70
90	三硫磷	104.47	1.55	90	2,4'- 甲氧滴滴涕	116.07	0.67
91	异唑磷 (噁唑磷)	111.30	1.72	91	苯霜灵	111.26	1.42
92	增效醚	109.33	3.97	92	丙环唑 -1	112.53	2.67
93	敌瘟磷	109.43	0.73	93	禾草灵	108.62	0.59
94	丰索磷	111.75	1.13	94	丙环唑 -2	109.98	2.98
95	三唑磷	113.13	1.03	95	倍硫磷亚砒	106.69	0.72
96	联苯菊酯	107.39	8.86	96	倍硫磷砒	109.38	3.84
97	吡螨胺	109.94	3.32	97	咯菌腈	107.63	2.54
98	溴螨酯	107.84	1.98	98	噁霜灵	110.28	6.87
99	胺菊酯 -1	106.68	1.45	99	异菌脲	108.26	1.27

100	氟环唑	111.85	0.14	100	乙螨唑	108.85	5.65
101	戊唑醇	113.06	6.47	101	伐灭磷	116.96	2.17
102	胺菊酯 -2	110.00	3.25	102	甲氰菊酯	113.31	5.39
103	吡丙醚	104.03	2.10	103	哒嗪硫磷	114.63	0.58
104	哌草磷	110.98	4.12	104	溴苯磷	90.83	0.35
105	苯硫磷	114.35	0.76	105	亚胺硫磷	105.92	0.15
106	环嗪酮	109.25	0.59	106	氟萘禾草灵	110.92	1.24
107	咪唑菌酮	115.40	1.01	107	氯氟菊酯 -1	115.86	13.73
108	三氯杀螨砜	104.98	2.60	108	氟丙菊酯 -1	107.77	15.30
109	莎稗磷	115.43	3.09	109	氟丙菊酯 -2	-	-
110	氯菊酯 -1	105.63	3.81	110	氯氟菊酯 -2	109.19	11.33
111	定菌磷 (吡菌磷)	102.78	2.29	111	伏杀硫磷	110.38	2.85
112	氯菊酯 -2	104.19	3.78	112	苯噻酰草胺	108.33	0.02
113	氯苯嘧啶醇	108.17	2.87	113	乙基谷硫磷	110.09	0.30
114	哒螨灵	105.19	4.26	114	氟啶唑	110.42	0.43
115	氯氟菊酯 -1	111.23	7.58	115	氯氟菊酯 -1	106.00	6.11
116	氯氟菊酯 -2	113.06	6.92	116	氯氟菊酯 -2	115.50	7.62
117	氯氟菊酯 -3	111.49	2.13	117	氯氟菊酯 -3	116.97	5.67
118	氯氟菊酯 -4	116.87	6.12	118	蝇毒磷	98.27	1.45
119	啶酰菌胺	113.91	0.15	119	氯氟菊酯 -4	112.59	3.80
120	氟戊菊酯 -1	118.22	3.81	120	氟氟戊菊酯 -1	118.49	4.92
121	氟戊菊酯 -2	107.70	6.52	121	氟氟戊菊酯 -2	121.51	5.85
122	溴氟菊酯 -1	131.11	6.61	122	腈苯唑	120.10	0.38
123	溴氟菊酯 -2	116.97	0.26	123	氟胺氟菊酯 -1	116.90	5.13
				124	氟胺氟菊酯 -2	116.70	6.49
				125	苯醚甲环唑 -1	120.96	1.92
				126	苯醚甲环唑 -2	119.06	4.54

■ 结论

使用岛津 GPC-GCMSMS 三重四极杆气质联用仪建立了水果蔬菜中新国标 GB 23200.113-2018 规定的 208 种农药残留检测方法，样品经乙腈提取 QuEChERS 方法净化无需复溶后上机分析，仪器检测条件使用岛津农残数据库 Smart Pesticides Database 结合正构烷烃数据生成。该方法结合岛津在线 GPC 处理及溶剂排除方式实现自动样品前处理，特点如下：

1、在线凝胶色谱联用大幅去除基质中干扰测定组分的油脂、色素等大分子化合物，同时减少基质对仪器的污染，减少仪器维护频率；

2、采用 PTV 进样口以及特殊溶剂排除方式，无需转溶，同时可以实现 10 μ L 以上大体积进样分析，得到更高的灵敏度；

3、操作简便、快速，采用岛津农残数据库 Smart Pesticides Database 生成的仪器采集方法能很好应用于新国标中 208 种农残的检测，可实现没有标准品下快速建立采集方法，在线 GPC-GCMSMS 采集方法无需调整，新手也能很快上手；

4、在线凝胶色谱采用自动化前处理，分析速度快，自动化程度高、有机溶剂使用量较离线 GPC 大幅减少，操作简便。

西葫芦、橙子基质中的农药均有较好的响应，在 1~50 μ g/L 浓度范围内，对大部分农残线性关系良好，相关系数大于 0.995，检出限小于 1 μ g/L，6 针重复性 RSD 都在 10 % 以内。加标浓度为 0.02 mg/kg 时，西葫芦与橙子中大部分组分回收率在 70~120 % 之间。

实验表明，对于水果蔬菜这种基质比较复杂的样品在线凝胶色谱串联质谱的检测方法能够有效地消除基质干扰，获得较好的检测灵敏度，从而实现对其中多农药残留的快速准确检测。