

# PTV-GCMSMS 法检测苹果中 208 种农药残留

## GCMSMS-176

**摘要：**本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪结合岛津农残数据库建立了苹果中 208 种农药及其代谢物残留量同时测定的方法。绝大部分农残化合物在 5~300  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内建立内标曲线，线性关系良好，相关系数在 0.999 以上，待测组分检测限低于 1  $\mu\text{g/L}$ ，峰面积的相对标准偏差小于 5%。前处理方法采用岛津（上海）实验器材有限公司（SGLC）WondaPak QuEChERS 产品，0.05 mg/kg 的加标回收率在 60%~120% 之间。该方法适用于苹果中农药残留量的快速定量测定。

**关键词：**QuEChERS PTV GC-MS/MS 农药残留 植物源性食品

植物源性食品是人们日常生活中必不可缺的食物，它可以为人体提供所需的蛋白质、碳水化合物、脂类、维生素、矿物质等多种营养物质。植物源性食品在种植过程中由于不合理喷洒有机农药，很容易导致农药残留，所以建立快速、可靠的植物源性食品农药多残留检测技术具有重要的现实意义。

苹果作为水果之王，深受中国家庭的喜爱，2017 年我国苹果总产量为 4139.0 万吨，其食品安全问题引起了广泛的关注。本文采用 QuEChERS 前处理方法，结合三重四极杆气质联用仪测定了苹果中的 208 种农药残留。该方法能有效去除基质中的油脂、色素、蛋白，

减少干扰。

依照食品安全国家标准 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》，由于乙腈溶剂对色谱柱有损伤，在样品中农残提取、净化之后需要氮吹至近干，再用乙酸乙酯复溶，上机。PTV 进样口由于能将乙腈直接排出不进入色谱柱能够减少前处理吹干、复溶步骤而深受农残检测人员喜爱。本文采用 PTV 进样方式参照国标方法测样，结果显示该方法能满足苹果中 208 种农药残留检测的要求。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：

VF-1701 MS, 30 m $\times$ 0.25 mm  $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

PTV 进样口温度程序：

65 $^{\circ}\text{C}$  (1 min) \_ (200  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) \_ 280  $^{\circ}\text{C}$  (43 min)

柱温程序：

40 $^{\circ}\text{C}$  (4 min)\_25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_125  $^{\circ}\text{C}$  \_10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300  $^{\circ}\text{C}$  (8 min)

进样方式：分流

进样量：2  $\mu\text{L}$

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度 (36.1 cm/sec)

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM( 采集参数见表 1)

表 1 MRM 采集参数表

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	15.75	136.00>94.00	10	136.00>42.00	5
2	乙草胺	19.00	222.90>132.20	20	222.90>147.20	5
3	苯草醚	23.14	212.10>182.20	10	264.10>194.20	15
4	甲草胺	19.21	188.10>160.20	10	160.00>132.10	10
5	生物烯丙菊酯 -1	20.40	123.00>81.00	10	107.00>91.00	10
6	alpha- 六六六	17.14	218.90>183.00	5	216.90>181.00	5
7	alpha- 硫丹	20.96	194.90>159.00	5	194.90>125.00	20
8	莎稗磷	25.34	225.90>184.00	5	225.90>157.00	10
9	脱乙基阿特拉津 (脱乙基莠去津)	17.50	172.00>94.00	15	187.00>172.00	5
7	beta- 硫丹	22.97	206.90>172.00	15	194.90>124.90	25
10	联苯菊酯	23.60	181.20>165.20	25	181.20>166.20	10
11	啶酰菌胺	28.91	140.00>112.00	10	140.00>76.00	25
12	除草定	21.59	205.00>188.00	15	207.00>190.00	15
13	溴苯烯磷	21.64	266.90>159.10	15	268.90>161.10	15
14	溴硫磷	20.13	330.80>315.80	15	328.80>313.80	15
15	溴螨酯	24.30	185.00>157.00	15	183.00>155.00	15
16	乙嘧酚磺酸酯	22.34	272.90>193.10	5	272.90>108.00	15
17	三硫磷	23.16	153.00>96.90	10	199.00>143.00	10
18	虫螨磷 -1	22.34	324.80>268.90	10	296.80>268.90	5
19	草灭特 (环草敌)	15.59	154.10>83.10	5	154.10>72.10	5
20	环氟菌胺	22.17	118.10>90.00	10	118.10>89.00	25
21	氯氟菊酯 -1	27.74	163.00>91.00	10	163.00>127.00	5
22	脱叶磷	21.45	202.00>147.00	5	169.00>57.10	5
23	溴氟菊酯 -1	30.88	252.90>93.00	15	250.70>172.00	5
24	除线磷	18.51	278.90>222.90	15	222.90>204.90	15
25	敌草腈	13.34	171.00>100.00	25	171.00>136.10	15
26	敌敌畏	11.82	109.00>79.00	5	184.90>93.00	10
27	氯硝胺	18.24	206.10>176.00	10	160.10>124.10	10
28	三氯杀螨醇	20.07	139.00>111.00	15	250.90>138.90	15
29	乐果	18.90	86.90>46.00	15	142.90>111.00	10
30	敌恶磷	17.95	197.00>141.00	12	197.00>169.00	6
31	灭菌磷	21.95	130.00>102.10	10	148.00>130.10	10
32	敌瘟磷	23.56	172.90>109.00	5	201.00>109.00	10
33	异狄氏剂	21.66	262.80>193.00	35	244.80>173.00	30

34	苯硫磷	24.90	169.00>141.10	5	169.00>77.10	25
35	氟环唑 -1	24.38	192.00>138.10	10	192.00>111.00	25
36	乙丁烯氟灵	16.27	275.90>202.10	15	315.90>275.90	10
37	灭线磷	16.15	157.90>97.00	15	157.90>114.00	5
38	咪唑菌酮	24.90	238.00>237.20	10	268.00>180.20	20
39	氯苯嘧啶醇	26.06	219.00>107.10	10	251.00>139.10	10
40	苯硫威	21.31	160.10>72.10	10	72.00>56.00	10
41	丰索磷	23.67	291.80>156.00	15	291.80>108.80	15
42	倍硫磷	20.05	278.00>109.00	15	278.00>169.00	15
43	氰戊菊酯 -1	29.55	167.00>125.10	5	224.90>119.00	15
44	氟酰胺	22.61	173.00>145.10	15	280.90>173.00	10
45	地虫硫磷	17.82	136.90>109.00	5	245.90>137.00	5
46	安硫磷 (安果)	19.98	170.00>93.00	5	197.90>92.90	10
47	噻唑膦 -1	21.30	195.00>103.00	5	195.00>60.00	20
48	六氯苯	16.00	283.80>213.90	30	283.80>248.80	15
49	环嗪酮	24.95	171.00>71.10	10	171.00>85.10	10
50	抑霉唑	22.16	214.90>173.00	5	216.80>175.00	5
51	异稻瘟净	18.45	203.90>91.00	5	121.90>121.00	15
52	异柳磷	20.74	212.90>121.10	10	212.90>185.10	5
53	甲基异柳磷	20.59	199.00>121.00	10	241.10>199.10	10
54	异丙威	15.65	121.00>77.10	20	136.00>121.10	10
55	异唑磷 (噁唑磷)	22.63	177.10>130.00	10	177.10>116.10	15
56	醚菌酯	21.74	116.00>89.00	15	116.00>63.00	30
57	啞菌胺	21.41	223.20>222.20	10	222.20>207.20	15
58	地胺磷	22.29	196.00>139.90	15	168.00>139.90	5
59	甲霜灵	19.54	234.00>146.10	20	220.00>192.10	5
60	虫螨畏	14.66	207.90>180.10	5	207.90>93.00	10
61	甲胺磷	12.95	141.00>95.00	5	141.00>79.00	15
62	异丙甲草胺	19.93	238.00>162.20	10	162.20>133.20	15
63	嗪草酮	19.52	198.00>82.00	15	198.00>55.00	30
64	速灭磷 -1	14.27	127.00>109.00	10	127.00>95.00	15
65	禾草敌	14.77	126.20>55.10	10	126.20>83.10	5
66	久效磷	18.62	127.10>109.00	10	127.10>95.00	15
67	o,p'-DDD	21.86	235.00>165.20	20	237.00>165.20	20
67	o,p'-DDT	22.15	235.00>165.20	20	237.00>165.20	20
68	噁草酮	21.84	174.90>112.00	15	174.90>76.00	35
69	乙氧氟草醚	22.52	252.00>196.00	20	252.00>146.00	30
67	p,p'-DDD	22.79	234.90>165.10	20	236.90>165.20	20

67	p,p'-DDE	21.29	246.10>176.20	30	315.80>246.00	15
70	对氧磷	20.25	148.90>119.00	5	108.90>91.00	5
71	甲基对氧磷	19.42	229.90>106.10	15	229.90>136.10	5
72	对硫磷	20.61	290.90>109.00	10	138.90>109.00	5
73	戊菌唑	21.03	248.00>157.10	25	248.00>192.10	15
74	氯菊酯 -1	25.66	183.10>168.10	10	183.10>153.00	15
75	甲拌磷砒	21.21	153.00>97.00	10	124.90>96.90	5
75	甲拌磷亚砒	21.21	96.90>64.90	20	199.00>142.90	10
76	增效醚	23.13	176.10>103.10	25	176.10>131.10	15
77	呱草磷	24.79	320.00>122.00	10	140.00>98.10	10
78	抗蚜威	18.48	238.00>166.20	10	166.00>55.10	20
79	甲基嘧啶磷	19.22	290.00>125.00	20	232.90>151.00	5
80	丙草胺	21.71	162.10>132.20	20	262.00>202.00	5
81	环丙氟灵	17.59	317.90>199.00	15	317.90>54.80	10
82	扑灭津	17.96	214.20>172.20	10	229.10>58.10	10
83	胺丙畏	18.11	138.00>110.00	10	138.00>64.00	15
84	残杀威	16.65	110.00>63.00	25	110.00>64.00	15
85	定菌磷 (吡菌磷)	25.79	221.00>193.10	10	232.00>204.10	10
86	哒螨灵	26.32	147.20>117.10	20	147.20>132.20	10
87	吡丙醚	24.62	136.10>96.00	15	136.10>78.10	20
88	啶硫磷	20.87	146.00>118.00	10	146.00>91.00	30
89	啶氧灵	23.00	237.00>208.10	30	271.90>237.10	10
90	治螟磷	16.71	201.80>145.90	10	237.80>145.90	10
91	戊唑醇	24.53	250.00>125.00	20	250.00>153.00	10
92	吡螨胺	24.04	275.90>171.10	10	332.90>171.00	15
93	啉丙磷 (丁基嘧啶磷)	17.75	233.90>110.10	15	260.80>137.20	15
94	特丁硫磷	17.53	230.90>175.00	10	230.90>129.00	20
94	特丁硫磷砒	21.21	152.90>96.90	10	198.90>96.90	20
95	三氯杀螨砒	25.27	226.90>199.00	15	158.90>131.00	10
96	胺菊酯 -1	24.24	164.00>107.10	10	164.00>77.10	25
97	禾草丹	19.65	100.00>72.00	5	124.90>89.00	15
98	三唑酮	20.50	208.00>181.10	5	208.00>111.00	20
99	三唑醇 -1	21.64	168.00>70.00	10	128.00>65.00	25
100	野麦畏	17.61	268.00>184.10	20	142.90>83.00	15
101	三唑磷	23.71	161.20>134.20	5	161.20>106.10	10
102	肟菌酯	22.91	116.00>89.00	15	131.00>89.00	30
103	乙烯菌核利	19.42	187.00>124.00	20	197.90>145.00	15

B 组 (105 种)						
104	氟丙菊酯	25.42	288.90>92.80	10	207.80>181.10	10
105	艾氏剂	19.05	262.90>192.90	35	254.90>220.00	20
106	莠灭净	19.32	227.00>58.10	10	227.00>170.10	10
107	阿特拉通	17.43	211.00>169.10	5	169.00>154.10	5
108	莠去津	18.04	214.90>58.10	10	214.90>200.20	5
109	乙基谷硫磷(益棉磷)	26.48	132.00>77.10	15	160.00>77.10	20
110	氟丁酰草胺	21.53	176.10>91.10	10	221.00>193.10	5
111	苯霜灵	23.23	148.00>77.00	35	148.00>105.10	20
112	氟草胺(乙丁氟灵)	16.47	292.00>264.00	5	292.00>206.00	10
6	beta-六六六	19.48	181.00>145.00	15	216.90>181.00	5
113	氟萘禾草灵 (甲羧除草醚)	25.25	340.90>309.90	10	189.10>126.00	20
114	联苯	12.72	154.10>153.10	15	153.10>152.10	15
115	乙基溴硫磷	20.75	358.70>302.80	15	302.80>284.70	15
116	丁草胺	21.17	188.10>160.20	10	236.90>160.20	5
117	抑草磷	21.93	285.90>202.00	15	200.00>92.00	10
118	克百威	17.99	164.20>149.10	10	164.20>131.10	15
119	氯丹-反式	21.03	372.80>265.80	15	271.70>236.90	15
120	杀螨酯	22.13	175.00>111.00	10	111.00>75.00	15
121	(E)-毒虫畏	20.54	266.90>159.10	15	322.80>266.80	10
122	乙酯杀螨醇	22.48	139.10>111.00	10	251.10>139.10	15
123	氯苯甲醚	14.52	191.00>113.00	15	191.00>141.00	10
124	氯苯胺灵	16.85	153.00>90.00	25	153.00>125.10	10
125	毒死蜱	19.55	196.90>169.00	15	198.90>171.00	15
126	甲基毒死蜱	18.80	285.90>92.90	20	287.90>92.90	20
127	异噁草酮	17.65	125.00>89.00	15	204.10>107.10	20
128	蝇毒磷	27.95	210.00>182.00	10	361.90>109.00	15
129	氟氯氰菊酯-1	27.47	226.00>206.00	15	198.90>170.10	25
130	环唑醇-1 (环丙唑醇-1)	23.25	139.00>111.00	15	222.00>125.10	15
131	啉菌环胺	20.23	225.20>224.30	10	224.20>208.20	20
6	gamma-六六六	18.01	181.00>145.00	15	216.90>181.00	5
132	敌草净	19.03	213.00>58.10	10	213.00>171.20	5
133	二嗪磷	17.45	137.10>84.00	10	137.10>54.00	20
134	禾草灵	23.47	253.00>162.10	15	339.90>252.90	10
135	百治磷	17.70	127.00>109.00	15	127.00>95.00	15
136	狄氏剂	20.96	262.90>193.00	35	277.00>241.00	5

137	苯醚甲环唑 -1	31.04	322.80>264.80	15	264.90>202.00	20
138	烯唑醇	23.08	267.90>232.10	10	269.90>232.00	10
139	二苯胺	16.26	169.00>168.20	15	168.00>167.20	15
140	异丙净	19.65	255.10>222.10	10	255.10>180.10	20
141	硫草敌	10.63	100.00>72.00	5	161.00>100.00	5
142	乙硫磷	22.80	230.90>129.00	20	230.90>175.00	10
143	灭草松 (乙氧呋草黄)	20.31	206.90>161.10	5	161.00>105.10	10
144	乙螨唑	24.21	141.00>113.00	15	141.00>63.10	30
145	土菌灵	13.57	211.10>183.00	10	183.00>140.00	15
146	乙嘧硫磷	17.94	181.00>153.10	5	168.00>153.10	5
147	伐灭磷	24.52	218.00>109.00	15	218.00>79.00	30
148	腈苯唑	29.24	128.90>102.10	15	197.90>129.00	5
149	杀螟硫磷	20.23	277.00>260.00	5	277.00>109.00	20
150	仲丁威	16.35	121.00>77.00	20	121.00>103.10	15
151	甲氰菊酯	24.44	207.90>181.00	5	264.90>210.00	10
42	倍硫磷砒	24.10	309.90>105.00	10	135.90>92.00	10
42	倍硫磷亚砒	23.78	278.00>109.00	15	278.00>169.00	15
152	氟虫腈	23.22	366.80>212.80	25	368.80>214.80	25
153	吡氟禾草灵	22.02	281.90>91.00	20	281.90>238.00	20
154	氟氰戊菊酯 -1	28.50	156.90>107.10	15	198.90>157.00	10
155	咯菌腈	24.30	248.00>154.10	20	248.00>182.10	10
156	三氟硝草醚	23.03	190.00>126.10	10	190.00>75.00	20
157	氟啶唑	26.92	340.00>298.00	15	108.00>57.00	15
158	氟胺氰菊酯 -1	30.34	250.00>55.00	20	250.00>200.00	20
6	delta- 六六六	20.01	217.00>181.10	5	181.10>145.10	15
159	己唑醇	21.97	231.00>175.00	10	256.00>82.10	10
160	异菌脲	24.84	187.00>124.00	25	243.90>187.00	5
161	氯唑磷	18.47	161.00>119.10	5	161.00>146.00	5
162	水胺硫磷	20.90	135.90>108.00	15	135.90>69.00	30
163	氧异柳磷	20.40	229.00>200.90	10	229.00>121.00	25
164	稻瘟灵	22.22	162.10>85.00	20	162.10>134.00	5
165	氯氟氰菊酯 -1	25.31	197.00>141.00	10	197.00>161.00	5
166	溴苯磷	24.75	171.00>77.10	15	154.90>77.10	15
167	马拉氧磷	19.63	126.90>99.00	5	126.90>55.00	5
168	马拉硫磷	20.02	126.90>99.00	5	172.90>99.00	15
169	苯噻酰草胺	25.87	192.00>136.10	15	192.00>109.10	30
170	杀扑磷	21.75	144.90>85.00	5	144.90>58.10	15
171	烯虫酯	20.00	153.00>111.10	5	111.10>55.00	15

172	甲氧滴滴涕	24.22	227.10>169.10	24	227.10>212.10	14
173	绿谷隆	18.40	214.00>61.00	10	126.00>99.00	15
174	腈菌唑	23.18	179.00>125.10	10	179.00>90.00	30
175	二溴磷	16.74	108.90>79.00	5	144.90>109.00	15
176	萘丙酰草胺 (敌草胺)	21.87	128.00>72.10	5	128.00>100.10	10
177	除草醚	22.69	202.00>139.10	20	282.90>253.00	10
67	o,p'-DDE	20.64	246.00>176.20	30	248.00>176.20	30
178	氧乐果	17.53	155.90>110.00	5	109.90>79.00	15
179	噁霜灵	24.35	163.00>132.10	5	163.00>117.10	25
67	p,p'-DDT	23.11	235.00>165.20	20	237.00>165.20	20
180	多效唑	22.18	236.00>125.10	10	236.00>167.00	10
181	甲基对硫磷	19.87	262.90>109.00	10	232.90>109.00	10
182	二甲戊灵	20.52	251.80>162.20	10	251.80>161.10	15
183	五氯苯胺	18.64	262.80>192.00	20	264.90>194.00	20
184	五氯硝基苯	17.21	295.00>237.00	20	236.90>142.90	30
75	甲拌磷	16.76	260.00>75.00	5	230.90>128.90	25
185	伏杀硫磷	25.73	182.00>111.00	15	182.00>102.10	15
186	硫环磷	22.37	196.00>140.00	10	168.00>140.00	5
187	亚胺硫磷	25.18	160.00>77.10	20	160.00>133.10	10
188	磷胺 -1	19.63	127.00>109.00	10	127.00>95.00	15
189	乙基虫螨磷 (啉啉磷)	19.84	318.10>166.10		318.10>182.00	
190	腐霉利	21.60	96.00>67.10	10	96.00>53.10	15
191	丙溴磷	21.72	207.90>63.00	30	338.80>268.70	15
192	扑草净	19.22	226.00>184.20	10	199.00>184.10	5
193	炔苯酰草胺	18.54	173.00>145.00	15	175.00>147.00	15
194	敌稗	20.83	161.00>99.00	30	161.00>90.00	25
195	丙环唑 -1	23.46	172.90>145.00	15	172.90>74.00	45
196	丙硫磷	21.32	266.90>239.00	5	308.90>238.90	15
197	哒嗪硫磷	24.83	340.00>199.00	5	204.00>203.10	5
198	啉霉胺	17.76	198.00>183.10	15	198.00>118.00	35
199	皮蝇磷	19.05	285.00>269.90	15	286.90>272.00	15
200	西玛津	18.12	201.10>173.10	5	201.10>186.20	5
201	四氯硝基苯	15.49	260.90>203.00	10	214.90>179.00	10
202	特丁津	18.19	228.90>173.10	5	172.90>172.00	5
203	去草净 (特丁净)	19.51	185.00>170.10	5	241.10>170.20	15
204	杀虫威	21.49	328.90>109.00	15	330.90>109.00	15
205	氟醚唑 (四氟醚唑)	21.12	336.00>217.90	20	336.00>203.80	30
206	虫线磷	15.97	143.00>79.00	10	175.00>79.00	10

207	甲基立枯磷	19.13	265.00>250.00	15	265.00>93.00	25
208	毒壤磷	19.77	296.80>268.90	10	298.80>270.90	10
内标						
1	环氧七氯 (exo)	20.38	352.80>262.90	15	354.80>264.90	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。后续结果表格 208 类化合物的每一个同分异构体都单独一个编号，所以总共有 222 个编号，A 组 109 个，B 组 113 个。除上表格列出之外，5 号生物烯丙菊酯额外增加定性离子对 136>93.1(CE, 12)；30 号敌恶磷额外增加定性离子对 271>96.9(CE, 30) 和 152.9>96.9(CE, 10)；172 号甲氧滴滴涕额外增加定性离子对 227.1>121.1(CE, 10) 和 227.1>91.1(CE, 35)。

## ■ 样品前处理

称取 10 g 苹果（精确到 0.01g），于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 乙腈、QuEChERS 萃取盐包 I（岛津 SGLC 公司，货号 5010-050010：4 g MgSO<sub>4</sub>、1 g 氯化钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 g 柠檬酸钠，50 根离心管 & 50 包试剂包 /p）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 5min，取上清液 6 mL 置于净化管 I 中（岛津 SGLC 公司，货号 5010-015022：WondaPak QuEChERS SPE 15mL PSA 净化管 150 mg PSA、900 mg MgSO<sub>4</sub>，50/p），涡旋混匀 1 min。4200r/min 离心 5min，取上清液 1 mL，加入 20 μL 内标，过 0.22 μm 微孔滤膜，供 GC-MS/MS 分析。

流程图见下图 1。

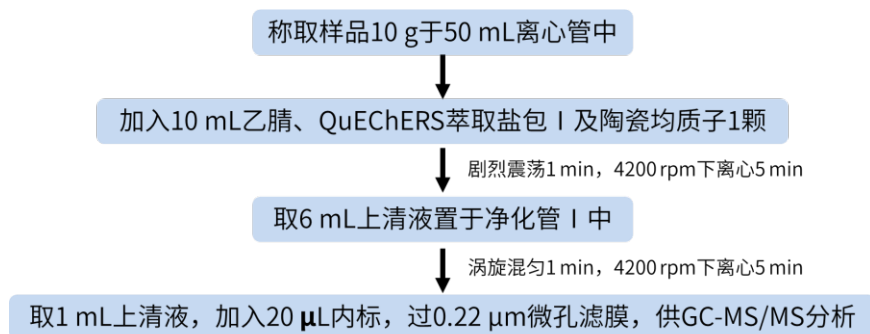


图 1 样品提取净化流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准溶液色谱图

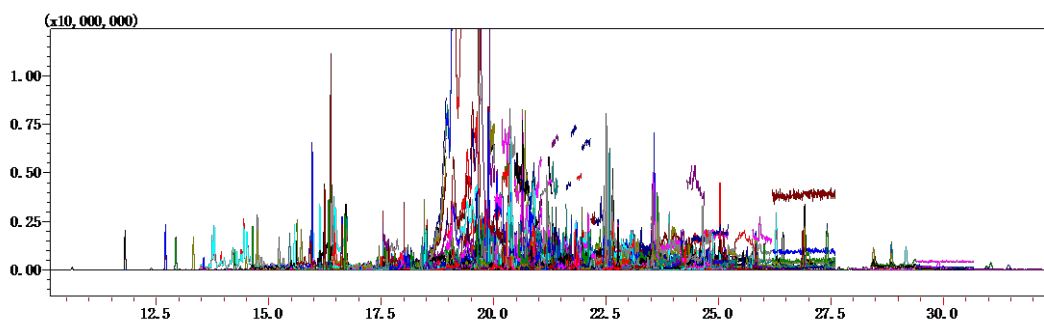


图 2 208 种农药混合标准品的总离子流色谱图（100 μg/L）

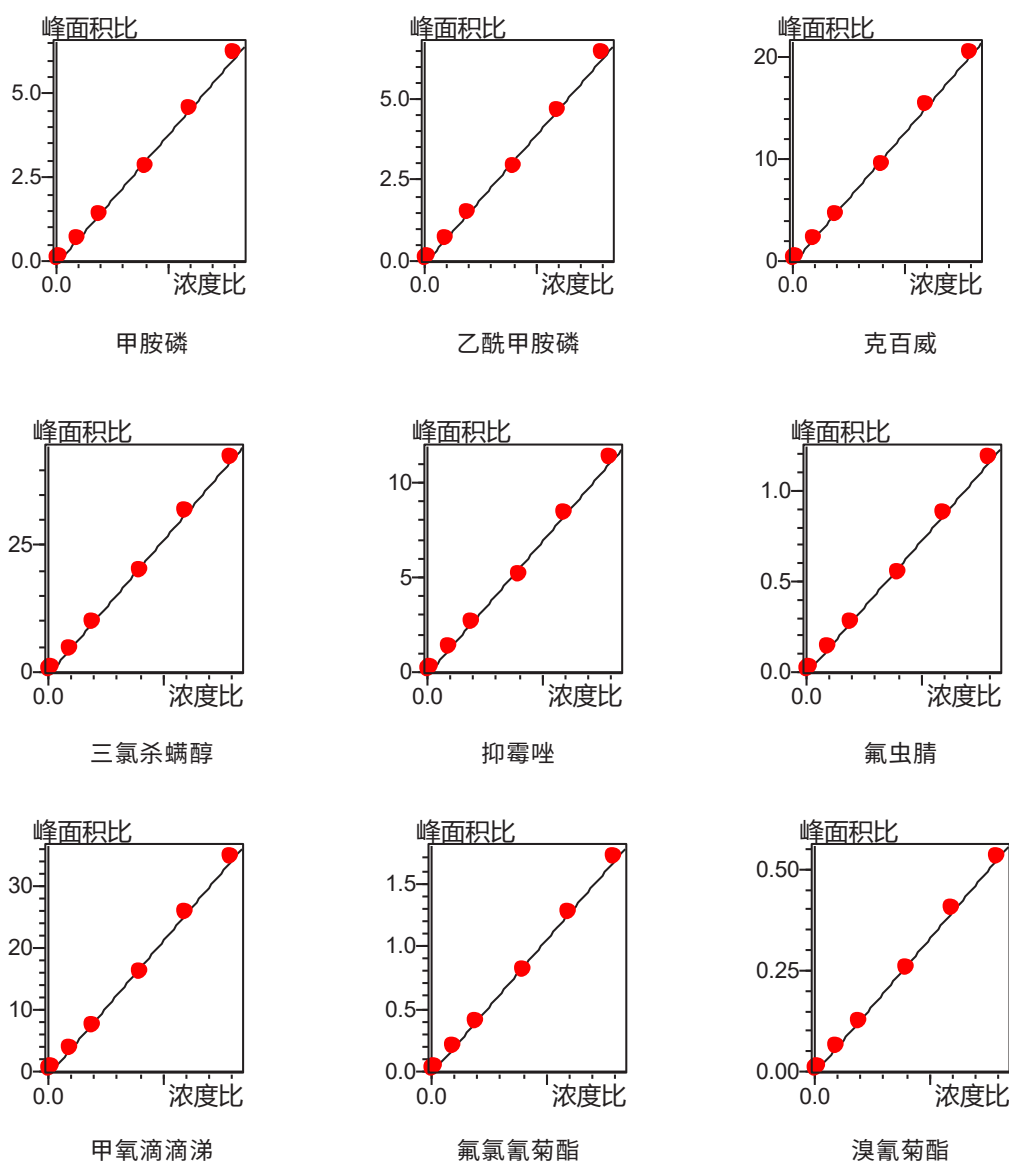
### 3.2 标准曲线、检出限和重复性

#### 基质添加的标准样品制备

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 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，涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min，取上清液 1 mL，过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜，供后续稀释配标使用。

取 1.5 mL 进样小瓶，加入 20  $\mu\text{L}$  内标（环氧七氯 B，浓度为 5 ppm），以及相应量的 208 种农残的混合标样，用上述制备带基质上清液定容至 1 mL，分别配制浓度为 5、10、50、100、200 和 300  $\mu\text{g/L}$  的 208 种混合农药基质添加的标准溶液，供 GC-MS/MS 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，50  $\mu\text{g/L}$  苹果空白基质标样进样，以 3 倍信噪比计算最低检测限（LOD），峰面积比的重复性以 50  $\mu\text{g/L}$  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（10  $\mu\text{g/L}$ ）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。



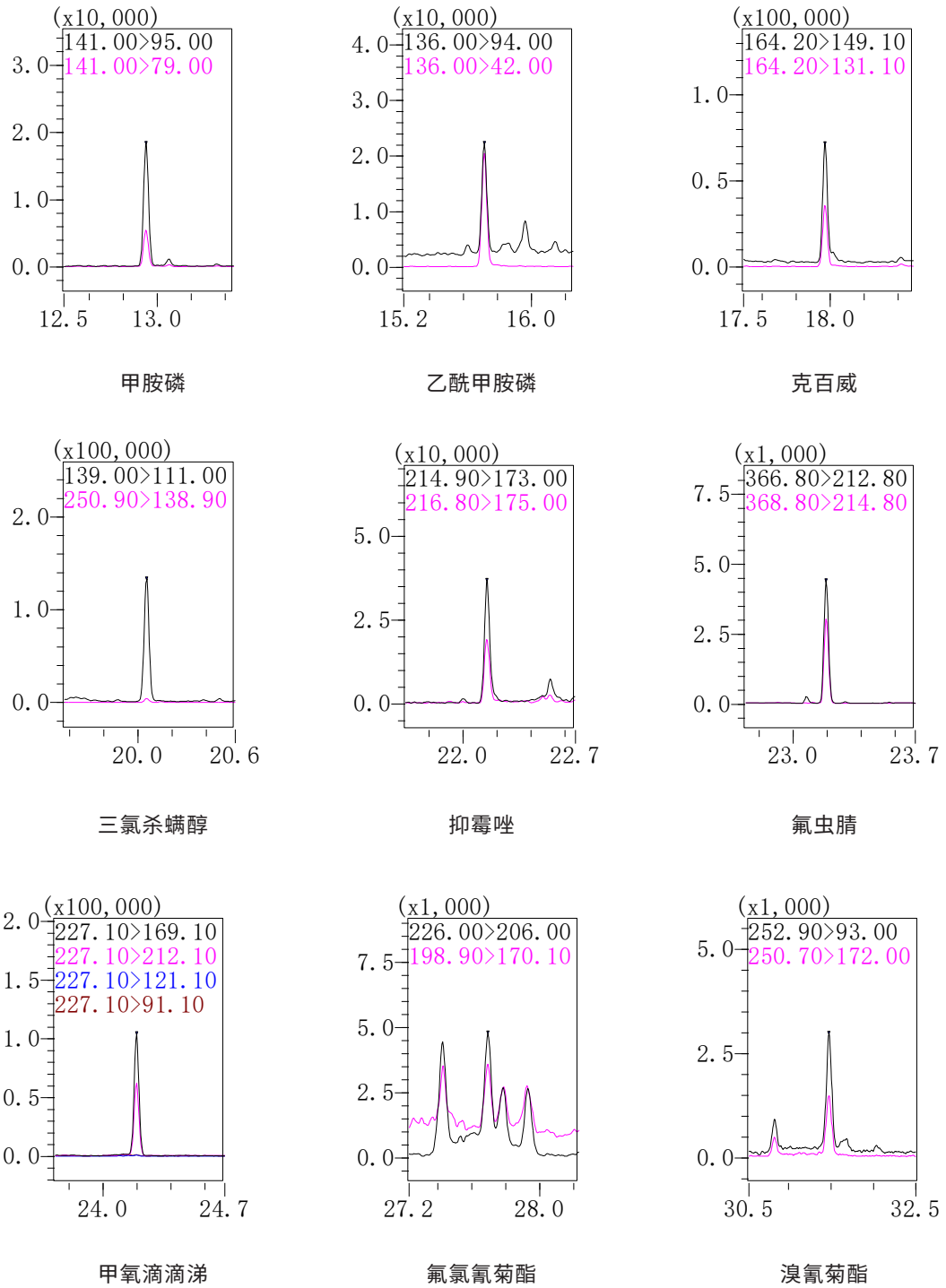


图3 部分农药的标准曲线及质量色谱图 (10 µg/L)

表 2 各农药标准曲线相关系数、峰面积的 RSD (%) 及最低检出限 (LOD)

编号	化合物名称	相关系数 R	RSD% (n=6)	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	编号	化合物名称	相关系数 R	RSD% (n=6)	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )
1	硫草敌	0.9981	3.49	0.43	113	氟丹 - 反式	0.9997	2.79	0.04
2	敌敌畏	0.9991	1.83	0.53	114	戊菌唑	0.9996	1.38	0.10
3	联苯	0.9990	1.3	0.06	115	氟醚唑 (四氟醚唑)	0.9997	1.71	0.13
4	甲胺磷	0.9991	2.91	0.16	116	丁草胺	0.9997	1.89	1.37
5	敌草腈	0.9996	1.27	0.08	117	腐霉利	0.9998	1.96	0.25
6	土菌灵	0.9994	1.82	0.32	118	甲拌磷亚砷	0.9998	2.73	0.44
7	速灭磷	0.9994	2.44	0.09	119	特丁硫磷砷	0.9995	1.84	0.81
8	氯苯甲醚	0.9998	1.47	0.05	120	甲拌磷砷	0.9998	1.15	0.94
9	虫螨畏	0.9976	1.96	0.25	121	p,p'-DDE	0.9997	1.3	0.21
10	禾草敌	0.9993	8.11	5.11	122	噻唑磷	0.9993	1.62	0.08
11	四氯硝基苯	0.9997	2.27	0.22	123	苯硫威	0.9996	1.15	0.10
12	草灭特 (环草敌)	0.9942	2.13	4.32	124	丙硫磷	0.9991	1.92	0.17
13	异丙威	0.9986	1.49	0.25	125	噻菌胺	0.9998	1.77	0.68
14	乙酰甲胺磷	0.9993	3.39	0.58	126	脱叶磷	0.9993	1.47	0.21
15	虫线磷	0.9954	2.02	0.21	127	杀虫威	0.9997	1.66	0.17
16	六氯苯	0.9997	2.12	0.07	128	氟丁酰草胺	0.9997	1.43	0.13
17	灭线磷	0.9994	1.67	0.17	129	除草定	0.9997	0.47	0.41
18	二苯胺	0.9999	1.4	0.06	130	三唑醇	0.9995	0.83	0.29
19	乙丁烯氟灵	0.9935	3.01	0.09	131	溴苯烯磷	0.9998	1.91	0.13
20	仲丁威	0.9986	1.81	0.43	132	异狄氏剂	0.9994	2.39	0.73
21	氟草胺 (乙丁氟灵)	0.9973	3.82	0.20	133	丙草胺	0.9997	1.05	0.19
22	残杀威	0.9999	2.22	0.05	134	丙溴磷	0.9998	2.71	1.01
23	治螟磷	0.9981	2.25	0.15	135	醚菌酯	0.9998	2.01	0.16
24	二溴磷	0.9978	5.81	3.87	136	杀扑磷	0.9995	2.16	0.16
25	甲拌磷	0.9915	4.5	0.11	137	噁草酮	0.9997	0.93	0.23
26	氯苯胺灵	0.9989	6.14	2.19	138	o,p'-DDD	0.9995	1.61	0.11
27	alpha- 六六六	0.9989	3.67	0.22	139	萘丙酰草胺 (敌草胺)	0.9996	0.74	0.55
28	五氯硝基苯	0.9988	2.18	0.18	140	抑草磷	0.9977	1.82	0.25
29	阿特拉通	0.9992	1.2	0.40	141	灭菌磷	0.9998	2	0.24
30	二嗪磷	0.9998	1.66	0.11	142	己唑醇	0.9992	2.99	0.72
31	脱乙基阿特拉津 (脱乙基莠去津)	0.9993	2.09	0.34	143	吡氟禾草灵	0.9996	1.6	0.18
32	特丁硫磷	0.9979	1.82	0.54	144	杀螨酯	0.9990	1.69	0.05

33	氧乐果	0.9976	3.3	0.19	145	o,p'-DDT	0.9994	1.06	0.11
34	环丙氟灵	0.9993	2.8	0.12	146	抑霉唑	0.9993	1.73	0.27
35	野麦畏	0.9983	1.77	0.11	147	环氟菌胺	0.9999	1.39	1.60
36	异噁草酮	0.9995	1.92	0.08	148	多效唑	0.9996	1.41	0.05
37	百治磷	0.9995	2.94	0.12	149	稻瘟灵	0.9997	1.3	0.16
38	噻丙磷 (丁基噻啉磷)	0.9995	1.59	0.17	150	地胺磷	0.9994	1.38	0.07
39	噻霉胺	0.9996	1.71	0.18	151	虫螨磷	0.9997	1.45	1.16
40	地虫硫磷	0.9974	1.63	0.34	152	乙噻酚磷酸酯	0.9988	1.36	0.21
41	乙噻硫磷	0.9995	2.07	0.57	153	硫环磷	0.9993	1.72	0.15
42	敌恶磷	0.9990	1.08	0.53	154	乙酯杀螨醇	0.9995	1.62	0.19
43	扑灭津	0.9995	1.92	0.10	155	乙氧氟草醚	0.9970	3.49	0.51
44	克百威	0.9993	2.36	0.33	156	氟酰胺	0.9974	1.57	0.29
45	gamma-六六六	0.9980	1.77	0.24	157	异唑磷(噁唑磷)	0.9970	2.55	1.18
46	莠去津	0.9993	0.72	0.18	158	除草醚	0.9981	1.05	0.19
47	胺丙畏	0.9996	2.44	1.28	159	p,p'-DDD	0.9996	0.72	0.08
48	西玛津	0.9992	1.42	0.21	160	乙硫磷	0.9997	1.51	0.08
49	特丁津	0.9992	1.14	0.15	161	肟菌酯	0.9998	1.75	0.28
50	氯硝胺	0.9993	2.01	0.20	162	beta-硫丹	0.9997	2.5	0.81
51	绿谷隆	0.9986	0.9	0.19	163	唑氧灵	0.9996	1.63	0.12
52	异稻瘟净	0.9993	1.59	0.10	164	三氟硝草醚	0.9955	0.98	0.20
53	氯唑磷	0.9995	2.3	1.14	165	烯唑醇	0.9995	1.49	0.08
54	抗蚜威	0.9993	1.07	0.13	166	p,p'-DDT	0.9992	1.39	0.14
55	除线磷	0.9996	1.26	0.02	167	增效醚	0.9997	1.54	0.19
56	炔苯酰草胺	0.9995	1.35	0.80	168	苯草醚	0.9963	1.89	0.39
57	久效磷	0.9991	3.76	0.65	169	三硫磷	0.9996	2.12	1.99
58	五氯苯胺	0.9996	1.19	0.21	170	腈菌唑	0.9996	1.48	0.06
59	甲基毒死蜱	0.9994	0.68	0.14	171	氟虫腈	0.9996	1.47	0.65
60	乐果	0.9996	2.64	0.77	172	苯霜灵	0.9997	1.4	0.27
61	乙草胺	0.9997	0.8	0.73	173	环唑醇	0.9997	1.68	0.56
62	敌草净	0.9995	1.55	0.31	174	丙环唑	0.9997	1.80	0.92
63	艾氏剂	0.9977	2.85	0.96	175	禾草灵	0.9997	1.78	0.13
64	皮蝇磷	0.9993	1.81	0.14	176	敌瘟磷	0.9992	1.97	0.14
65	甲基立枯磷	0.9994	1.82	0.25	177	联苯菊酯	0.9999	1.42	0.24
66	甲草胺	0.9997	2.76	0.53	178	丰索磷	0.9979	3.16	0.19
67	扑草净	0.9994	1.48	0.30	179	三唑磷	0.9995	1.62	0.67
68	甲基噻啉磷	0.9996	1.19	1.10	180	倍硫磷亚砷	0.9977	2.89	0.63
69	莠灭净	0.9995	2.09	0.16	181	吡螨胺	0.9994	0.94	0.05

70	甲基对氧磷	0.9972	3.15	1.39	182	倍硫磷砒	0.9997	1.95	0.29
71	乙烯菌核利	0.9997	1.66	0.22	183	乙螨唑	0.9997	1.92	0.39
72	beta- 六六六	0.9996	1.93	0.13	184	甲氧滴滴涕	0.9993	1.56	0.06
73	去草净 (特丁净)	0.9993	6.93	0.44	185	胺菊酯	0.9995	1.64	1.30
74	噻草酮	0.9992	1.67	0.15	186	溴螨酯	0.9998	1.71	0.26
75	甲霜灵	0.9993	3.13	1.35	187	咯菌腈	0.9997	2.29	0.17
76	毒死蜱	0.9994	8.04	1.13	188	噁霜灵	0.9994	1.13	0.09
77	磷胺	0.9997	2.74	0.11	189	氟环唑	0.9995	1.77	0.11
78	马拉氧磷	0.9986	3.54	0.13	190	甲氰菊酯	0.9985	2.22	0.49
79	异丙净	0.9994	1.37	0.15	191	伐灭磷	0.9996	3.82	0.09
80	禾草丹	0.9994	2.02	0.30	192	戊唑醇	0.9994	1.65	0.18
81	毒壤磷	0.9995	1.56	0.09	193	吡丙醚	0.9997	1.61	0.10
82	乙基虫螨磷 (啞啞磷)	0.9990	8.49	0.85	194	溴苯磷	0.9997	1.45	0.12
83	甲基对硫磷	0.9985	1.86	0.47	195	呱草磷	0.9995	1.14	0.09
84	异丙甲草胺	0.9994	1.27	0.04	196	哒嗪硫磷	0.9991	0.58	0.30
85	安硫磷 (安果)	0.9986	2.99	0.62	197	异菌脲	0.9997	1.56	0.18
86	烯虫酯	0.9981	10.1	25.63	198	苯硫磷	0.9970	2.62	0.34
87	delta- 六六六	0.9995	1.27	0.26	199	咪唑菌酮	0.9994	0.96	0.12
88	马拉硫磷	0.9994	2.61	0.28	200	环嗪酮	0.9996	1.66	0.08
89	倍硫磷	0.9994	2.88	0.46	201	亚胺硫磷	0.9997	2.51	0.15
90	三氯杀螨醇	0.9995	1.57	0.20	202	氟萘禾草灵 (甲酸除草醚)	0.9949	0.98	0.52
91	溴硫磷	0.9995	1.56	0.11	203	三氯杀螨砒	0.9996	1.3	0.18
92	杀螟硫磷	0.9982	1.88	0.17	204	氯氟氰菊酯	0.9996	2.14	0.27
93	啞菌环胺	0.9999	1.46	0.11	205	莎稗磷	0.9997	0.83	0.17
94	对氧磷	0.9972	2.26	1.90	206	氟丙菊酯	0.9991	3.29	0.13
95	灭草松 (乙氧呋草黄)	0.9991	1.82	0.20	207	氯菊酯	0.9996	2.97	0.83
96	环氧七氯 (exo)	----	----	0.17	208	伏杀硫磷	0.9998	1.81	0.25
97	生物烯丙菊酯	0.9994	4.15	5.46	209	定菌磷 (吡菌磷)	0.9998	1.21	0.21
98	氧异柳磷	0.9999	1.4	0.02	210	苯噻酰草胺	0.9997	1.74	0.30
99	三唑酮	0.9992	3.21	0.31	211	氯苯啞啞醇	0.9997	1.53	0.11
100	二甲戊灵	0.9967	2.08	0.07	212	哒螨灵	0.9994	1.84	0.31
101	(E)- 毒虫畏	0.9998	3.49	0.45	213	乙基谷硫磷 (益棉磷)	0.9996	2.22	0.25
102	甲基异柳磷	0.9997	1.64	0.07	214	氟啞啞	0.9996	1.58	0.15
103	对硫磷	0.9972	1.77	0.47	215	氟氯氰菊酯	0.9995	2.68	0.20

104	o,p'-DDE	0.9998	1.08	0.04	216	氯氟菊酯	0.9995	1.96	1.28
105	异柳磷	0.9997	1.37	0.09	217	蝇毒磷	0.9998	2.33	0.64
106	乙基溴硫磷	0.9993	1.05	0.05	218	氟氰戊菊酯	0.9993	2.34	0.18
107	敌稗	0.9997	2.01	0.12	219	啶酰菌胺	0.9996	2.02	0.06
108	(Z)-毒虫畏	0.9998	1.23	0.05	220	腈苯唑	0.9997	1.48	0.16
109	啶硫磷	0.9995	1.24	0.27	221	氟戊菊酯	0.9993	2.26	0.24
110	水胺硫磷	0.9993	1.28	1.08	222	氟胺氟菊酯	0.9992	2.68	0.22
111	狄氏剂	0.9997	7.75	2.13	223	溴氟菊酯	0.9992	4.02	0.84
112	alpha-硫丹	0.9997	3.12	1.25	224	苯醚甲环唑	0.9991	1.24	0.52

说明：含有同分异构体的化合物均采用组校准方式进行计算，其中相关系数和 RSD 值均用求和后面积计算，检出限 LOD 采用每个化合物第一个峰进行计算。

### 3.3 加标回收率

称取 10 g 苹果（精确到 0.01 g），于 50 mL 离心管中，加入 5 ug/mL 的 208 种农残混标 A 组和 B 组各 100 uL，再加入 10 mL 乙腈、QuEChERS 萃取盐包 I 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，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，上机测试。平行 3 份样品，每份进样两次考察回收率和 RSD，结果见表 4 和表 5。

表 4 各农药 0.05 mg/kg 标准添加样品回收率和重复性结果表

编号	化合物名称	平均浓度 (n=6)	RSD% (n=6)	回收率 (%)	编号	化合物名称	平均浓度 (n=6)	RSD% (n=6)	回收率 (%)
1	硫草敌	50.79	2.35	101.59	113	氟丹 - 反式	42.99	4.25	85.99
2	敌敌畏	54.26	1.42	108.52	114	戊菌唑	42.37	3.86	84.74
3	联苯	51.82	3.07	103.64	115	氟醚唑 (四氟醚唑)	41.22	3.61	82.44
4	甲胺磷	32.18	3.18	64.36	116	丁草胺	40.39	2.16	80.78
5	敌草腈	51.27	3.09	102.54	117	腐霉利	42.37	4.31	84.74
6	土菌灵	51.52	2.23	103.03	118	甲拌磷亚砷	34.25	1.92	68.5
7	速灭磷	34.93	1.98	69.86	119	特丁硫磷砷	35.04	1.36	70.07
8	氯苯甲醚	52.05	3.08	104.11	120	甲拌磷砷	33.40	2.24	66.8
9	虫螨畏	55.25	1.39	110.5	121	p,p'-DDE	45.21	3.47	90.41
10	禾草敌	56.94	5.37	113.88	122	噻唑膦	33.49	5.17	66.97
11	四氯硝基苯	61.75	1.97	123.51	123	苯硫威	41.68	1.81	83.37
12	草灭特 (环草敌)	63.98	1.95	127.97	124	丙硫磷	41.39	2.14	82.77
13	异丙威	47.74	2.05	95.48	125	噻菌胺	41.93	2.36	83.86
14	乙酰甲胺磷	21.62	3.24	43.24	126	脱叶磷	38.37	1.39	76.75
15	虫线磷	54.53	2.75	109.07	127	杀虫威	34.47	3.07	68.94
16	六氯苯	60.33	3.62	120.67	128	氟丁酰草胺	41.50	1.75	83.01
17	灭线磷	43.10	1.44	86.2	129	除草定	34.86	1.27	69.71
18	二苯胺	49.82	2.12	99.64	130	三唑醇	38.91	2.27	77.82

19	乙丁烯氟灵	57.40	1.50	114.79	131	溴苯烯磷	40.62	0.76	81.23
20	仲丁威	42.73	2.63	85.47	132	异狄氏剂	42.84	5.05	85.68
21	氟草胺 (乙丁氟灵)	42.56	1.20	85.12	133	丙草胺	49.37	2.48	98.75
22	残杀威	36.57	1.50	73.14	134	丙溴磷	37.76	3.40	75.51
23	治螟磷	51.81	0.64	103.62	135	醚菌酯	44.32	2.80	88.64
24	二溴磷	19.20	2.67	38.41	136	杀扑磷	35.70	2.20	71.41
25	甲拌磷	53.74	1.30	107.48	137	噁草酮	43.15	3.24	86.29
26	氯苯胺灵	54.41	3.91	108.83	138	o,p'-DDD	43.08	2.49	86.17
27	alpha- 六六六	70.17	1.79	140.33	139	萘丙酰草胺 (敌草胺)	39.50	2.53	79.00
28	五氯硝基苯	54.93	3.34	109.86	140	抑草磷	37.17	0.88	74.34
29	阿特拉通	37.60	1.35	75.2	141	灭菌磷	-	-	-
30	二嗪磷	41.60	2.09	83.21	142	己唑醇	38.04	1.70	76.08
31	脱乙基阿特拉津 (脱乙基莠去津)	41.41	1.60	82.83	143	吡氟禾草灵	46.52	2.15	93.04
32	特丁硫磷	47.14	2.11	94.28	144	杀螨酯	43.23	2.71	86.45
33	氧乐果	21.37	7.10	42.73	145	o,p'-DDT	37.36	1.97	74.72
34	环丙氟灵	40.87	3.13	81.73	146	抑霉唑	40.38	2.53	80.75
35	野麦畏	42.42	2.3	84.83	147	环氟菌胺	42.04	3.56	84.08
36	异噁草酮	41.47	1.99	82.94	148	多效唑	41.91	3.02	83.82
37	百治磷	35.23	2.7	70.45	149	稻瘟灵	42.81	3.25	85.63
38	啉丙磷 (丁基啉啉磷)	40.78	1.96	81.56	150	地胺磷	35.70	1.56	71.39
39	啉霉胺	42.18	1.96	84.36	151	虫螨磷	40.52	2.86	81.04
40	地虫硫磷	50.92	1.29	101.84	152	乙啉啉磷酸酯	40.93	3.06	81.86
41	乙啉硫磷	40.35	1.32	80.69	153	硫环磷	33.01	2.04	66.02
42	敌恶磷	37.94	3.28	75.88	154	乙酯杀螨醇	44.50	2.95	89.01
43	扑灭津	41.94	3.48	83.87	155	乙氧氟草醚	36.74	1.82	73.48
44	克百威	31.12	1.14	62.24	156	氟酰胺	45.13	2.45	90.27
45	gamma- 六六六	62.31	3.63	124.63	157	异唑磷(噁唑磷)	32.83	1.39	65.66
46	莠去津	42.75	1.67	85.5	158	除草醚	35.45	1.52	70.89
47	胺丙畏	40.32	2.19	80.65	159	p,p'-DDD	47.00	2.40	94.01
48	西玛津	39.15	1.48	78.3	160	乙硫磷	38.77	1.71	77.54
49	特丁津	42.02	1.54	84.04	161	肟菌酯	38.22	1.91	76.44
50	氯硝胺	34.47	1.84	68.94	162	beta- 硫丹	42.56	2.75	85.11
51	绿谷隆	37.02	1.98	74.03	163	唑氧灵	42.21	2.88	84.41
52	异稻瘟净	37.63	1.15	75.26	164	三氟硝草醚	34.66	0.90	69.33
53	氯唑磷	42.41	2.85	84.83	165	烯唑醇	38.85	1.52	77.70

54	抗蚜威	42.67	1.88	85.35	166	p,p'-DDT	33.23	1.73	66.46
55	除线磷	39.89	2.81	79.78	167	增效醚	41.86	2.53	83.72
56	炔苯酰草胺	37.69	1.39	75.38	168	苯草醚	38.13	1.27	76.27
57	久效磷	28.22	3.23	56.43	169	三硫磷	40.48	3.41	80.96
58	五氯苯胺	47.33	3.24	94.66	170	腈菌唑	39.66	2.55	79.31
59	甲基毒死蜱	37.99	1.95	75.98	171	氟虫腈	38.81	3.48	77.61
60	乐果	38.20	3.41	76.4	172	苯霜灵	41.65	3.39	83.29
61	乙草胺	45.93	3.2	91.85	173	环唑醇	38.45	3.65	76.90
62	敌草净	47.76	4.19	95.52	174	丙环唑	39.39	3.00	78.79
63	艾氏剂	62.19	3.85	124.38	175	禾草灵	38.25	2.13	76.50
64	皮蝇磷	44.80	3.02	89.6	176	敌瘟磷	30.20	2.26	60.40
65	甲基立枯磷	43.93	2.97	87.87	177	联苯菊酯	47.66	3.28	95.31
66	甲草胺	44.74	3.48	89.47	178	丰索磷	52.97	3.94	105.94
67	扑草净	43.70	2.7	87.39	179	三唑磷	34.59	1.21	69.18
68	甲基嘧啶磷	40.17	2.96	80.33	180	倍硫磷亚砷	34.03	4.98	68.05
69	莠灭净	45.79	2.52	91.59	181	吡螨胺	41.33	2.67	82.66
70	甲基对氧磷	27.42	6.38	54.84	182	倍硫磷砷	33.54	3.27	67.09
71	乙烯菌核利	42.08	3.42	84.16	183	乙螨唑	40.36	2.84	80.72
72	beta-六六六	48.57	3.94	97.13	184	甲氧滴滴涕	34.28	1.32	68.56
73	去草净 (特丁净)	44.98	3.76	89.96	185	胺菊酯	35.40	2.89	70.81
74	噻草酮	38.90	2.47	77.8	186	溴螨酯	40.24	2.49	80.47
75	甲霜灵	47.14	2.81	94.29	187	咯菌腈	38.16	4.37	76.32
76	毒死蜱	36.68	2.1	73.37	188	噁霜灵	40.79	2.37	81.57
77	磷胺	34.72	4.66	69.43	189	氟环唑	40.55	2.17	81.11
78	马拉氧磷	26.84	5.29	53.68	190	甲氧菊酯	34.90	9.71	69.80
79	异丙净	45.55	2.75	91.11	191	伐灭磷	32.31	4.53	64.62
80	禾草丹	40.21	2.15	80.43	192	戊唑醇	38.02	2.39	76.04
81	毒壤磷	44.27	1.71	88.55	193	吡丙醚	39.92	2.80	79.84
82	乙基虫螨磷 (啞啶磷)	34.43	3.91	68.85	194	溴苯磷	36.56	2.03	73.12
83	甲基对硫磷	35.86	1.02	71.73	195	呱草磷	35.94	1.18	71.88
84	异丙甲草胺	44.60	2.53	89.21	196	哒嗪硫磷	32.53	2.00	65.06
85	安硫磷(安果)	23.52	5.01	47.04	197	异菌脲	30.71	3.47	61.42
86	烯虫酯	35.84	3.86	71.68	198	苯硫磷	35.87	1.07	71.73
87	delta-六六六	41.59	2.71	83.17	199	咪唑菌酮	40.94	1.99	81.88
88	马拉硫磷	36.08	1.4	72.16	200	环嗪酮	40.98	2.75	81.96
89	倍硫磷	35.43	2.75	70.86	201	亚胺硫磷	27.52	3.89	55.03

90	三氯杀螨醇	53.26	3.57	106.51	202	氟萘禾草灵 (甲酸除草醚)	35.77	1.55	71.54
91	溴硫磷	35.79	1.89	71.57	203	三氯杀螨砜	43.08	3.62	86.15
92	杀螟硫磷	36.39	2.42	72.79	204	氟氯氰菊酯	33.44	3.76	66.88
93	噻菌环胺	42.59	2.52	85.17	205	莎稗磷	32.52	1.98	65.04
94	对氧磷	33.14	3.12	66.28	206	氟丙菊酯	27.91	2.37	55.83
95	灭草松 (乙氧呋草黄)	42.16	2.43	84.33	207	氯菊酯	34.57	3.15	69.13
96	环氧七氯 (exo)	-	-	-	208	伏杀硫磷	34.02	2.13	68.03
97	生物烯丙菊酯	56.90	3.77	113.79	209	定菌磷 (吡菌磷)	34.84	1.17	69.68
98	氧异柳磷	36.01	1.64	72.02	210	苯噻酰草胺	35.53	1.72	71.07
99	三唑酮	39.32	2.93	78.64	211	氟苯嘧啶醇	40.35	2.45	80.71
100	二甲戊灵	39.49	1.12	78.99	212	吡螨灵	34.64	2.85	69.28
101	(E)- 毒虫畏	44.93	6.08	89.87	213	乙基谷硫磷 (益棉磷)	32.02	2.00	64.03
102	甲基异柳磷	42.86	2.2	85.72	214	氟啶唑	41.68	2.97	83.36
103	对硫磷	35.83	1.25	71.66	215	氟氯氰菊酯	31.02	1.51	62.03
104	o,p'-DDE	44.26	2.41	88.53	216	氯氰菊酯	36.42	2.49	72.84
105	异柳磷	41.54	2.19	83.08	217	蝇毒磷	33.69	2.52	67.39
106	乙基溴硫磷	42.04	1.77	84.07	218	氟氰戊菊酯	67.04	2.55	134.08
107	敌稗	41.54	2.9	83.08	219	啶酰菌胺	37.45	2.09	74.90
108	(Z)- 毒虫畏	41.25	1.9	82.5	220	腈苯唑	40.17	4.34	80.34
109	啶硫磷	40.32	1.42	80.65	221	氟戊菊酯	-	-	-
110	水胺硫磷	39.13	2.23	78.27	222	氟胺氰菊酯	31.89	1.66	63.78
111	狄氏剂	51.14	6.97	102.28	223	溴氰菊酯	28.33	4.58	56.66
112	alpha- 硫丹	49.05	4.12	98.11	224	苯醚甲环唑	39.34	2.61	78.67

## 结论

本方法采用岛津 PTV 进样口结合 GCMS-TQ8050 NX 检测苹果中 208 种农药残留，绝大部分农药在 5~300  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数在 0.999 以上，方法检出限在 0.5  $\mu\text{g/L}$  以下。50  $\mu\text{g/L}$  标准品溶液连续进样 6 针，绝大部分农药峰面积 RSD 均小于 5%，精密度良好。绝大部分农药 0.05 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 60%-120 %。PTV 进样方式前处理较 SPL 进样口简单方便，能够有效的监测食品中 208 种农残的含量。