

# PTV-GC-MS/MS 结合岛津 AOC-6000 在线 $\mu$ SPE 技术测定蔬菜中农药残留

## GCMSMS-151

**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 AOC-6000 自动进样器建立了一种 QuEChERS 技术和在线  $\mu$ SPE 联用的前处理方法，用于测定蔬菜中的农药残留。该方法只需要少量 QuEChERS 提取液洗脱上机，净化步骤自动完成，相比于传统的 d-SPE， $\mu$ SPE 能够获得更好的净化效果。结果显示：生菜基质中的农药均有较好的响应，在 1~500  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，对大部分农残线性关系良好，相关系数大于 0.9955，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：** $\mu$ SPE QuEChERS 农药残留 PTV-GC-MS/MS

新近颁布的国标 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 GC-MS/MS 法检测食品中农残的国家标准，可以很好的实现对复杂基质样品中的多组分农残检测。

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柱头的污染程度。本实验中对样品的前处理采用了新国标中的 QuEChERS 方

法，但是净化过程采用了在线自动  $\mu$ SPE 净化技术，与传统的分散性固相萃取相比， $\mu$ SPE 对于去除基质中的干扰物效果更好，消耗样品量较少，节省溶剂，自动化程度高。

岛津 Smart MRM Pesticides Database 农残数据库可以迅速生成 500MRM 多种农残的检测方法，结合 GCMS-TQ8050 三重四极杆串联气相色谱质谱仪的卓越性能，大大提高实验室的工作效率。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 GC-MS/MS 分析条件

色谱柱：InertCap-1701 (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 $^{\circ}\text{C}$  / min) \_ 280 $^{\circ}\text{C}$  (43 min)

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$  (4 min)\_25 $^{\circ}\text{C}$  /min\_125  $^{\circ}\text{C}$  \_ 5 $^{\circ}\text{C}$  /min\_240 $^{\circ}\text{C}$  \_12 $^{\circ}\text{C}$  /min\_300 $^{\circ}\text{C}$  (10 min)

恒线速度方式：45.1 cm/sec

进样量：1  $\mu\text{L}$

### 1.3 AOC-6000 参数

上样量：150  $\mu\text{L}$

内标量：3  $\mu\text{L}$

保护剂：15  $\mu\text{L}$

Mixing speed: 20  $\mu\text{L/s}$

分流阀程序：

0-0.9min	Split:20:1
0.9-6.0min	Splitless
6.0min	Split:20:1

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.6 kv

溶剂延迟时间：6 min

Mix volume:100  $\mu\text{L}$

$\mu$ SPE sample load speed:2  $\mu\text{L/s}$

GCMS cycle time: 55 min

### 1.4 样品前处理

取生菜样品，均质打碎，进行制样。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（4g 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）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 1 mL 置于 1.5 ml 进样小瓶待用。流程图见下图 1。

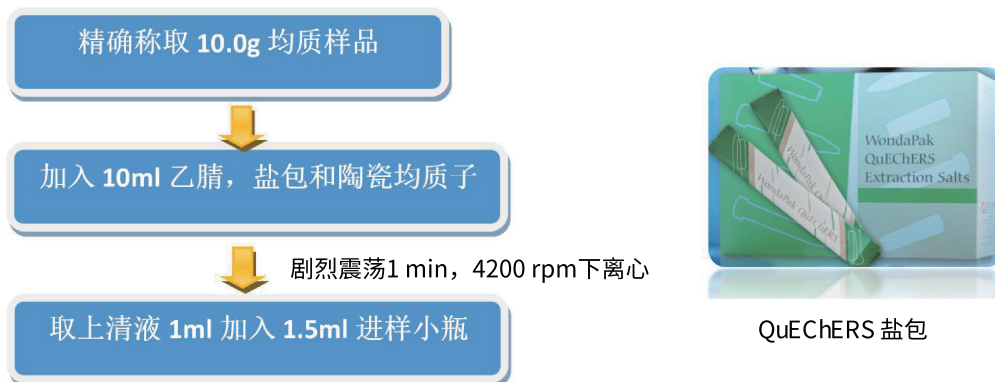


图1 样品前处理流程图

### 1.5 其他相关耗材

#### 1.5.1 μSPE cartridge 小柱

如图 2、3 所示为 μSPE cartridge 小柱的实物图和内部结构图，小柱的 SPE 填料共计 45 mg（20 mg MgSO<sub>4</sub>，12 mg PSA and C18 each, 1 mg CarbonX）。



图2 μSPE cartridge小柱的实物图

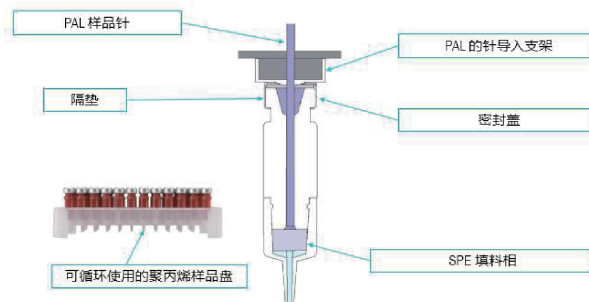


图3 μSPE cartridge小柱内部结构图

#### 1.5.2 预开口洗脱瓶

进样洗脱小瓶瓶盖预开口设计，里面装载 300 μL 的内衬管，如图 4、5 所示。

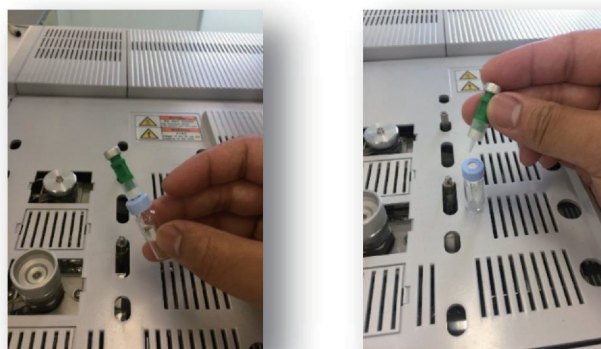


图4 预开口小瓶内装内衬管

### 1.5.3 Fast wash 洗针液

由于整个自动前处理过程中，需要更换自动进样针，且进样针量程较大，传统的 Standard wash 无法满足整个前处理过程洗针需求，故选用 Fast wash 模块，洗针液配置（体积比）：超纯水：乙腈：甲醇=1:1:1。

### 1.5.4 保护剂和内标溶液

保护剂起到保护峰型，提高灵敏度的作用，保护剂配置：2.5 mg/mL 古洛糖酸内酯和 d- 山梨糖醇，1.5 mg/mL 莽草酸，25 mg/mL 乙基甘油，溶剂为含有 1.1% 甲酸的乙腈水溶液（体积比=3: 2）；内标溶液：环氧七氯 B，浓度为 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

### 1.5.5 自动前处理工作流程

1. 自动清洗上样针；2. 上样针移动到样品盘，准确移取 150  $\mu\text{L}$  QuEChERS 提取液（取样速度 20  $\mu\text{L}/\text{sec}$ ）；3. 上样针移动到净化盘，扎起  $\mu\text{SPE}$  小柱；4. 上样针移动至洗托盘，将样品通过小柱注入预开口洗脱瓶（注射速度 2  $\mu\text{L}/\text{sec}$ ）；5. 丢弃用完的  $\mu\text{SPE}$  小柱；6. 清洗上样针，并更换其他进样针，加入保护剂和内标至洗脱瓶，洗针；7. 取 250 微升进样针针，进行抽吸混匀；8. 进样一定体积到 GCMS 进样口，开始采集数据。

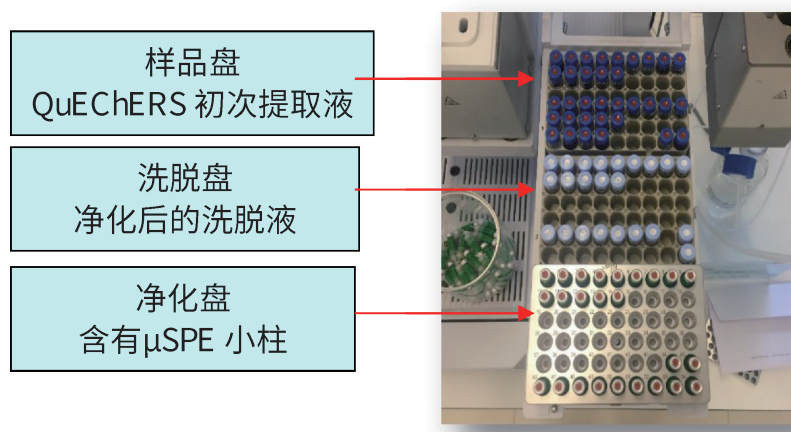


图5 样品盘架位置示意图

## 结果与讨论

### 2.1 MRM 参数

表1 MRM采集参数

序号	农药名称	定量离子对	CE	定性离子对	CE
A 组 (103 种)					
1	乙酰甲胺磷	136.0>94.0	14	94.0>64.0	6
2	乙草胺	174.1>146.1	12	223.1>132.1	22
3	苯草醚	212.00>182.10	15	264.00>194.10	18
4	甲草胺	188.1>160.1	10	188.1>132.1	18
5	烯丙菊酯	123.00>81.10	8	136.00>93.10	12
6	$\alpha$ -六六六	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
7	$\alpha$ -硫丹	194.9>160.0	8	194.9>125.0	24
8	莎稗磷	226.1>157.0	14	226.1>184.0	6
9	脱乙基莠去津	187.00>172.10	6	172.00>69.10	18
7	$\beta$ -硫丹	194.9>160.0	8	194.9>125.0	24
10	联苯菊酯	181.1>166.1	12	181.1>179.1	12
11	啶酰菌胺	140.1>112.1	12	140.1>76.0	24
12	除草定	204.9>187.9	14	206.9>189.9	16
13	溴苯烯磷	267.00>159.00	15	269.00>161.00	21
14	溴硫磷	330.9>315.9	14	328.9>313.9	18
15	溴螨酯	340.9>182.9	18	340.9>184.9	20
16	乙嘧酚磺酸酯	273.1>108.1	16	273.1>193.1	8
17	三硫磷	157.0>45.0	18	341.9>157.0	14
18	虫螨磷	256.9>239.0	14	256.9>193.0	22
19	环草敌	154.1>83.1	10	83.1>55.0	10
20	环氟菌胺	412.1>295.1	8	294.1>237.1	6
21	氯氟菊酯	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
22	脱叶磷	202.0>147.0	6	202.0>113.0	20
23	溴氟菊酯	180.9>151.9	22	252.9>93.0	20
24	除线磷	279.0>222.9	14	222.9>204.9	14
25	敌草腈	170.9>136.0	14	170.9>100.0	24
26	敌敌畏	109.0>79.0	8	185.0>93.0	14
27	氯硝胺	206.0>176.0	10	176.0>148.0	12
28	三氯杀螨醇	139.0>111.0	16	139.0>75.0	28
29	乐果	125.0>47.0	14	125.0>79.0	8
30	敌恶磷	152.9>96.9	10	185.0>129.0	12
31	灭菌磷	271.0>243.0	6	299.0>243.0	8
32	敌瘟磷	173.0>109.0	10	310.0>173.0	14
33	异狄氏剂	262.9>191.0	30	244.9>173.0	32
34	苯硫磷	156.9>77.0	24	169.1>77.0	22
35	氟环唑	192.0>138.0	14	192.0>111.0	26
36	乙丁烯氟灵	276.0>202.0	18	316.1>276.0	10
37	灭线磷	200.0>158.0	6	158.0>97.0	18

38	咪唑菌酮	238.1>103.1	22	268.1>180.1	16
39	氯苯嘧啶醇	251.0>139.0	14	330.0>139.0	8
40	苯硫威	160.1>72.0	10	160.1>106.1	12
41	丰索磷	293.0>125.0	14	293.0>153.0	8
42	倍硫磷	278.0>109.0	20	278.0>169.0	14
43	氟戊菊酯	225.1>119.1	20	225.1>147.1	10
44	氟酰胺	173.0>145.0	14	173.0>95.0	26
45	地虫硫磷	137.1>109.1	8	246.0>137.1	6
46	安硫磷	170.0>93.0	8	224.0>125.0	18
47	噻唑膦	195.0>103.0	10	195.0>60.0	22
48	六氯苯	283.8>248.8	24	283.8>213.8	28
49	环嗪酮	171.1>71.0	16	171.1>85.0	16
50	抑霉唑	215.0>173.0	6	215.0>159.0	6
51	异稻瘟净	204.0>91.0	8	204.0>122.0	12
52	异柳磷	213.00>121.00	15	213.00>185.00	6
53	甲基异柳磷	199.0>121.0	14	241.1>121.1	22
54	异丙威	136.0>121.0	10	121.0>77.0	22
55	噁唑啉	177.1>130.1	10	177.1>116.1	12
56	醚菌酯	206.1>131.1	14	206.1>116.1	6
57	嘧菌胺	222.1>221.1	6	223.1>222.1	10
58	地胺磷	196.00>140.00	12	196.00>168.00	6
59	甲霜灵	249.2>190.1	8	206.1>132.1	20
60	虫螨畏	208.0>180.0	8	240.0>208.0	4
61	甲胺磷	141.0>95.0	8	141.0>79.0	22
62	异丙甲草胺	162.1>133.1	16	238.1>162.1	12
63	噻草酮	198.1>82.0	14	198.1>110.1	10
64	速灭磷	127.0>109.0	12	192.0>127.0	12
65	禾草敌	187.1>126.1	6	126.1>55.0	14
66	久效磷	127.1>109.0	12	127.1>95.0	16
67	2,4'-滴滴滴	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
67	2,4'-滴滴涕	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
68	噁草酮	258.0>175.0	8	302.0>175.0	14
69	乙氧氟草醚	252.0>196.0	22	361.0>300.0	14
67	4,4'-滴滴滴	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
67	4,4'-滴滴伊	246.0>176.0	30	317.9>248.0	24
70	对氧磷	109.00>91.00	6	148.9>119.0	5
71	甲基对氧磷	230.0>136.1	8	230.0>106.1	22
72	对硫磷	291.1>109.0	14	139.0>109.0	8
73	戊菌唑	248.1>157.1	26	159.1>123.1	22
74	氯菊酯	183.1>153.1	14	183.1>168.1	14
75	甲拌磷砒	153.00>97.00	12	153.00>125.00	6
75	甲拌磷亚砒	153.00>97.00	12	199.00>171.10	6
76	增效醚	176.1>131.1	12	176.1>117.1	20
77	哌草磷	320.1>122.1	14	140.1>98.0	12

78	抗蚜威	238.1>166.1	12	166.1>55.0	20
79	甲基嘧啶磷	290.1>125.0	22	290.1>233.1	12
80	丙草胺	262.1>202.1	10	238.1>162.1	10
81	环丙氟灵	318.00>199.10	18	318.00>55.10	18
82	扑灭津	229.1>58.0	14	229.1>187.1	6
83	胺丙畏	236.1>194.0	6	194.0>166.0	8
84	残杀威	152.1>110.1	8	110.1>64.0	18
85	吡菌磷	221.1>193.1	12	221.1>149.1	14
86	哒螨灵	147.1>117.1	22	147.1>132.1	14
87	吡丙醚	136.1>78.0	20	136.1>96.0	14
88	喹硫磷	146.1>118.0	10	146.1>91.0	24
89	喹氧灵	237.1>208.1	28	307.1>237.1	22
90	治螟磷	322.0>202.0	10	322.0>174.0	18
91	戊唑醇	250.1>125.1	22	125.1>89.0	18
92	吡螨胺	333.1>171.1	20	333.1>276.1	8
93	丁基嘧啶磷	261.1>137.1	18	318.1>152.1	14
94	特丁硫磷	231.0>128.9	26	231.0>174.9	14
94	特丁硫磷砒	153.00>97.00	21	199.00>97.00	21
95	三氯杀螨砒	226.9>199.0	16	355.9>159.0	18
96	胺菊酯	164.1>107.1	14	164.1>77.0	22
97	禾草丹	257.1>100.0	8	125.0>89.0	18
98	三唑酮	208.1>181.0	10	208.1>111.0	22
99	三唑醇	168.1>70.0	10	128.1>65.0	22
100	野麦畏	268.1>184.0	20	270.1>186.0	20
101	三唑磷	161.0>134.0	8	161.0>106.0	14
102	肟菌酯	222.1>190.1	4	222.1>130.1	12
103	乙烯菌核利	212.0>172.0	16	285.0>212.0	12
B 组 (105 种)					
104	氟丙菊酯	289.1>93.0	14	289.1>77.0	26
105	艾氏剂	262.9>191.0	34	262.9>193.0	28
106	莠灭净	227.1>185.1	6	227.1>58.0	14
107	阿特拉通	211.00>169.20	6	211.00>154.10	15
108	莠去津	215.1>58.0	14	215.1>173.1	6
109	益棉磷	160.1>132.1	4	132.1>77.0	14
110	氟丁酰草胺	176.00>91.10	15	221.00>193.00	12
111	苯霜灵	148.1>105.1	16	148.1>79.1	24
112	乙丁氟灵	292.1>264.0	8	292.1>160.0	22
6	$\beta$ -六六六	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
113	甲羧除草醚	340.9>309.9	10	340.9>188.9	20
114	联苯	154.1>128.1	22	154.1>115.1	24
115	乙基溴硫磷	358.9>302.9	16	302.9>284.9	18
116	丁草胺	176.1>147.1	14	188.1>160.1	12
117	抑草磷	286.1>202.1	14	200.1>65.0	22
118	克百威	164.1>149.1	8	149.1>121.1	10

119	氯丹-反式	374.8>265.9	26	372.8>263.9	28
120	杀螨酯	175.0>111.0	12	175.0>75.0	28
121	毒虫畏	323.0>267.0	16	267.0>159.0	18
122	乙酯杀螨醇	139.0>111.0	16	251.0>139.0	14
123	氯苯甲醚	206.0>141.0	20	193.0>113.0	18
124	氯苯胺灵	127.1>65.0	22	213.1>171.1	6
125	毒死蜱	196.9>168.9	14	313.9>257.9	14
126	甲基毒死蜱	285.9>93.0	22	287.9>93.0	22
127	异噁草酮	204.1>107.0	20	204.1>78.0	26
128	蝇毒磷	362.0>109.0	16	362.0>226.0	14
129	氟氯氰菊酯	226.1>206.1	14	198.9>170.1	25
130	环丙唑醇	139.1>111.1	16	222.1>125.1	24
131	噻菌环胺	224.1>208.1	16	224.1>197.1	22
6	$\delta$ -六六六	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
132	敌草净	213.00>171.10	6	213.00>58.10	18
133	二嗪磷	304.1>179.1	10	179.1>137.1	18
134	禾草灵	340.0>253.0	14	253.0>162.0	22
135	百治磷	127.1>109.0	12	127.1>95.0	18
136	狄氏剂	276.9>241.0	8	262.9>193.0	34
137	苯醚甲环唑	323.0>265.0	14	265.0>202.0	20
138	烯唑醇	268.0>232.0	12	270.0>234.0	10
139	二苯胺	169.1>66.0	24	167.1>139.1	28
140	异丙净	255.00>222.20	9	255.00>180.20	18
141	硫草敌	100.00>72.10	6	161.00>100.10	9
142	乙硫磷	153.0>97.0	14	230.9>129.0	24
143	乙氧呋草黄	207.1>161.1	8	207.1>137.1	12
144	乙螨唑	359.1>187.1	14	359.1>340.1	12
145	土菌灵	210.9>182.9	10	182.9>139.9	18
146	乙噻硫磷	181.1>153.1	10	292.1>181.1	8
147	伐灭磷	218.0>109.0	16	218.0>79.0	24
148	腈苯唑	198.1>129.1	10	129.1>102.1	18
149	杀螟硫磷	277.0>260.0	6	277.0>109.1	14
150	仲丁威	121.1>77.0	20	150.1>121.1	10
151	甲氰菊酯	181.1>152.1	22	265.1>210.1	12
42	倍硫磷砒	310.00>105.20	12	310.00>109.00	21
42	倍硫磷亚砒	278.00>108.90	18	278.00>125.10	24
152	氟虫腈	366.9>212.9	30	368.9>214.9	30
153	吡氟禾草灵	282.00>91.10	18	282.00>238.10	18
154	氟氰戊菊酯	199.1>157.1	10	157.1>107.1	12
155	咯菌腈	248.0>127.0	26	248.0>154.0	20
156	三氟硝草醚	190.00>126.00	12	190.00>75.00	21
157	氟啶唑	340.0>298.0	20	340.0>313.0	14
158	氟胺氰菊酯	250.1>55.0	20	250.1>200.0	20
6	$\gamma$ -六六六	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8

159	己唑醇	214.0>159.0	20	214.0>172.0	20
160	异菌脲	314.0>245.0	12	314.0>56.0	22
161	氯唑磷	257.0>162.0	8	257.0>119.0	18
162	水胺硫磷	289.1>136.0	14	230.0>212.0	10
163	氧异柳磷	229.1>201.0	10	201.0>121.0	20
164	稻瘟灵	231.1>189.0	10	290.1>118.0	14
165	高效氯氟氰菊酯	208.0>181.0	8	197.0>141.0	12
166	溴苯腈	376.9>361.9	24	374.9>359.9	24
167	马拉氧磷	126.9>99.0	10	268.0>126.9	10
168	马拉硫磷	173.1>99.0	14	173.1>127.0	6
169	苯噻酰草胺	192.0>136.0	14	192.0>109.0	24
170	杀扑磷	145.0>85.0	8	145.0>58.0	14
171	烯虫酯	153.0>111.0	5	111.1>55.0	18
172	甲氧滴滴涕	227.1>169.1	24	227.1>212.1	14
173	绿谷隆	214>61	10	126>99	15
174	腈菌唑	179.1>125.0	14	179.1>152.0	8
175	二溴磷	109.0>79.0	8	144.9>109.0	15
176	敌草胺	128.00>72.10	6	100.0>72.0	8
177	除草醚	202.0>139.0	24	282.9>253.0	12
67	2,4'-滴滴伊	246.0>176.0	30	248.0>176.0	28
178	氧乐果	156.0>110.0	8	110.0>79.0	10
179	噁霜灵	163.1>132.1	8	132.1>117.1	18
67	4,4'-滴滴涕	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
180	多效唑	236.1>125.0	14	236.1>167.0	10
181	甲基对硫磷	263.0>109.0	14	125.0>47.0	12
182	二甲戊灵	252.1>162.1	10	252.1>191.1	8
183	五氯苯胺	262.80>191.90	21	264.80>193.90	21
184	五氯硝基苯	264.8>236.8	10	294.8>236.8	16
75	甲拌磷	260.0>75.0	8	231.0>129.0	24
185	伏杀硫磷	182.0>111.0	14	182.0>138.0	8
186	硫环磷	255.0>227.0	6	255.0>140.0	22
187	亚胺硫磷	160.0>77.0	24	160.0>133.0	14
188	磷胺	127.1>109.1	12	127.1>95.1	18
189	噻啉磷	304>168	10	318>166	15
190	腐霉利	283.0>96.0	10	285.0>96.0	10
191	丙溴磷	338.9>268.9	18	336.9>266.9	14
192	扑草净	226.1>184.1	10	241.2>184.1	12
193	炔苯酰草胺	172.9>144.9	16	172.9>109.0	26
194	敌稗	217.0>161.0	10	160.9>99.0	24
195	丙环唑	173.0>145.0	16	259.0>69.0	14
196	丙硫磷	266.9>238.9	10	309.0>238.9	14
197	哒嗪硫磷	340.0>199.1	8	199.1>92.0	16
198	噁霉胺	198.1>183.1	14	198.1>118.1	28
199	皮蝇磷	284.9>269.9	16	286.9>271.9	18

200	西玛津	201.1>173.1	6	201.1>186.1	6
201	四氯硝基苯	260.9>202.9	14	202.9>142.9	22
202	特丁津	229.1>173.1	6	214.1>71.0	16
203	特丁净	241.2>185.1	6	241.2>170.1	14
204	杀虫畏	328.9>109.0	20	330.9>109.0	22
205	四氟醚唑	336.0>204.0	28	336.0>218.0	14
206	虫线磷	143.00>79.10	12	175.00>79.10	12
207	甲基立枯磷	264.9>249.9	14	264.9>93.0	24
208	毒壤磷	297.00>269.00	15	299.00>271.00	15
内标					
1	环氧七氯 B	352.8>262.9	14	354.8>264.9	20

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 校准曲线

称取 10 g 基质空白样品（精确到 0.01 g），加入 10 mL 乙腈和 QuEChERS 盐包，添加混合标样，使 QuEChERS 初次提取液加标浓度分别为 1、10、100、250 和 500  $\mu\text{g/L}$ ，上机供 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，以三倍信噪比计算检出限（表 2）。图 6 所示为 MRM 谱图，图 7 所示为校准曲线图，由于篇幅有限仅列出部分化合物。图 8 为使用  $\mu\text{SPE}$  净化的效果图。

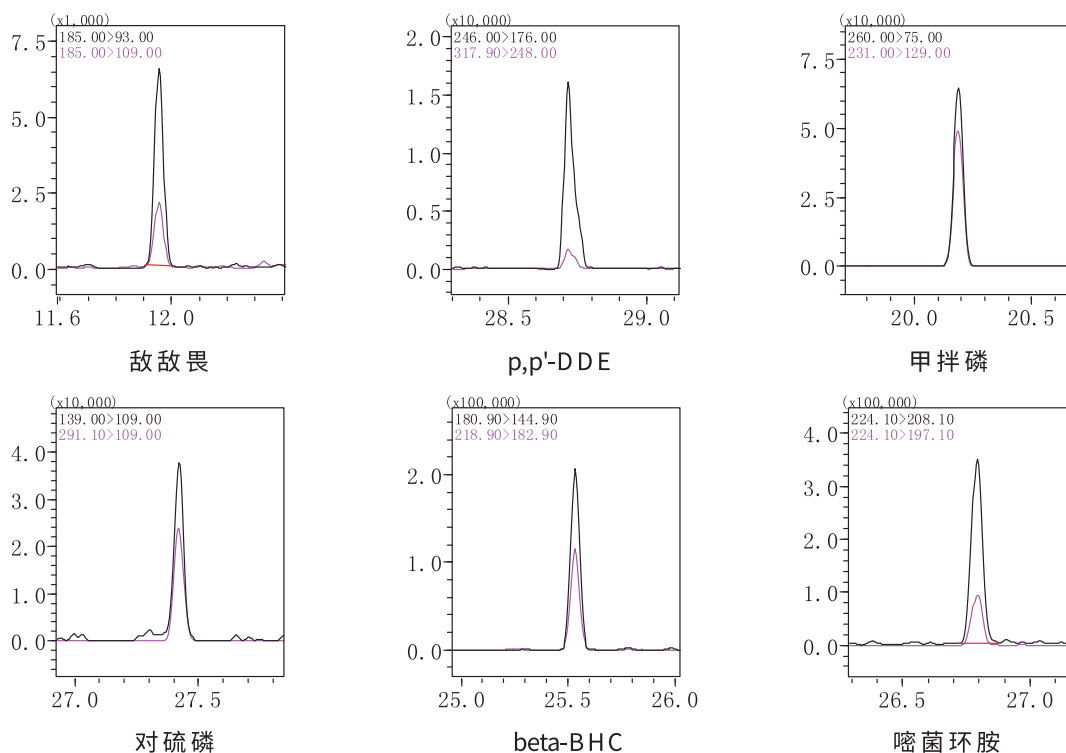


图6 部分化合物MRM谱图

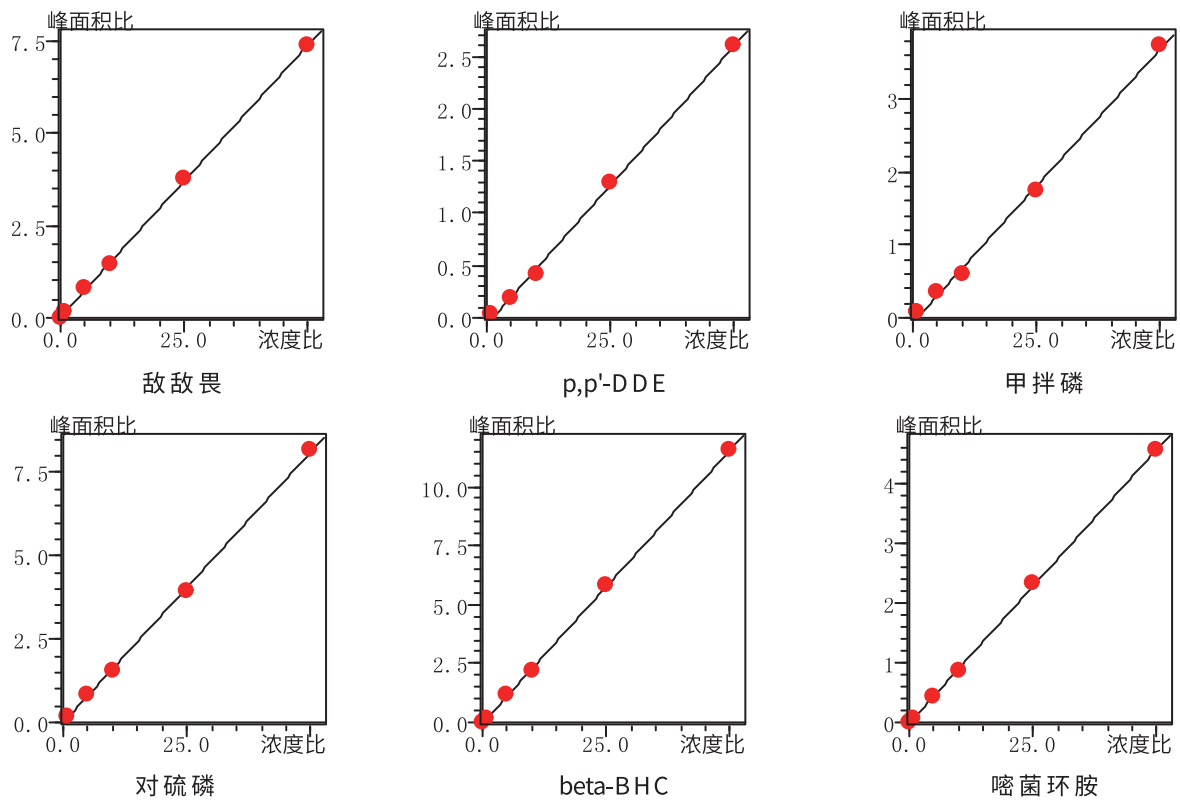


图7 部分化合物校准曲线



图8  $\mu$ SPE净化效果图

表2 生菜基质中各农药标准曲线相关系数、检出限

编号	化合物名称	相关系数 R	检出限 (µg/L)	编号	化合物名称	相关系数 R	检出限 (µg/L)
A 组 109 种				B 组 113 种			
1	敌敌畏	0.9991	0.310	1	硫草敌	0.9976	0.203
2	甲胺磷	0.9998	0.016	2	联苯	0.9982	0.185
3	敌草腈	0.9989	0.098	3	土菌灵	0.9951	0.309
4	速灭磷-1	0.9996	0.029	4	氯苯甲醚	0.9964	0.041
5	速灭磷-2	0.9991	0.286	5	四氯硝基苯	0.9988	0.051
6	虫螨畏	0.9983	0.311	6	虫线磷	0.9989	0.116
7	禾草敌	0.9984	0.011	7	二苯胺	0.9974	0.319
8	乙酰甲胺磷	0.9982	1.112	8	仲丁威	0.9991	0.884
9	异丙威	0.9995	0.121	9	乙丁氟灵	0.9987	0.131
10	环草敌	0.9987	1.212	10	二溴磷	0.9981	0.921
11	六氯苯	0.9984	0.112	11	甲拌磷	0.9981	0.042
12	灭线磷	0.9989	0.014	12	氯苯胺灵	0.9978	0.044
13	乙丁烯氟灵	0.9991	0.042	13	五氯硝基苯	0.9989	0.421
14	残杀威	0.9989	0.411	14	氧乐果	0.9981	0.124
15	治螟磷	0.9978	0.133	15	阿特拉通	0.9954	0.236
16	alpha-六六六	0.9987	1.516	16	二嗪磷	0.9972	0.115
17	脱乙基莠去津	0.9989	0.360	17	百治磷	0.9991	0.150
18	特丁硫磷	0.9997	0.170	18	异噁草酮	0.9992	0.357
19	敌恶磷	0.9998	0.311	19	啞霉胺	0.9990	0.433
20	环丙氟灵	0.9993	0.131	20	gamma-六六六	0.9954	0.131
21	野麦畏	0.9991	0.108	21	克百威	0.9921	1.611
22	地虫硫磷	0.9987	0.738	22	乙啶硫磷	0.9931	0.397
23	丁基嘧啶磷	0.9988	0.182	23	莠去津	0.9982	0.098
24	扑灭津	0.9988	0.004	24	西玛津	0.9981	0.292
25	氯硝胺	0.9989	0.263	25	特丁津	0.9979	0.113
26	胺丙畏	0.9991	0.121	26	氯谷隆	0.9988	0.080
27	异稻瘟净	0.9992	0.174	27	炔苯酰草胺	0.9979	0.034
28	久效磷	0.9994	0.613	28	氯唑磷	0.9956	0.014
29	除线磷	0.9993	0.161	29	五氯苯胺	0.9998	0.033
30	抗蚜威	0.9987	0.451	30	甲基毒死蜱	0.9996	0.183
31	乐果	0.9981	0.104	31	艾氏剂	0.9953	0.407
32	乙草胺	0.9987	0.460	32	敌草净	0.9988	0.139
33	甲草胺	0.9989	0.225	33	皮蝇磷	0.9977	0.066
34	甲基对氧磷	0.9989	0.250	34	甲基立枯磷	0.9957	0.149
35	甲基嘧啶磷	0.9988	0.420	35	扑草净	0.9987	0.173
36	乙烯菌核利	0.9991	0.144	36	beta-六六六	0.9957	0.130
37	噻草酮	0.9981	0.116	37	莠灭净	0.9993	0.841
38	甲霜灵	0.9998	0.171	38	特丁净	0.9968	0.134
39	禾草丹	0.9992	0.020	39	毒死蜱	0.9973	0.337
40	安硫磷	0.9986	0.234	40	马拉氧磷	0.9991	0.384

41	异丙草胺	0.9993	0.117	41	磷胺-1	0.9943	0.478
42	三氯杀螨醇分解物	0.9991	0.086	42	磷胺-2	0.9989	0.341
43	倍硫磷	0.9993	0.103	43	异丙净	0.9978	0.089
44	对氧磷	0.9983	3.163	44	甲基对硫磷	0.9989	0.152
45	溴硫磷	0.9992	0.182	45	毒壤磷	0.9968	0.059
46	环氧七氯 (exo)	-	-	46	delta-六六六	0.9989	0.018
47	三唑酮	0.9991	0.133	47	噁啉磷	0.9997	0.016
48	生物烯丙菊酯-1	0.9978	2.777	48	马拉硫磷	0.9974	0.017
49	生物烯丙菊酯-2	0.9980	3.329	49	烯虫酯	0.9985	0.385
50	对硫磷	0.9997	0.512	50	杀螟硫磷	0.9981	0.106
51	甲基异柳磷	0.9991	0.223	51	乙氧呋草黄	0.9977	0.546
52	异柳磷	0.9992	0.059	52	噁菌环胺	0.9991	0.111
53	噻硫磷	0.9994	0.123	53	环氧七氯 (exo)	-	-
54	alpha-硫丹	0.9978	0.416	54	氧异柳磷	0.9989	0.158
55	戊菌唑	0.9991	0.021	55	二甲戊灵	0.9977	0.020
56	甲拌磷亚砷	0.9983	0.458	56	(E)-毒虫畏	0.9966	1.712
57	噻唑磷-1	0.9991	0.340	57	敌稗	0.9955	0.361
58	噻唑磷-2	0.9982	0.371	58	o,p'-DDE	0.9978	0.041
59	p,p'-DDE	0.9991	0.125	59	乙基溴硫磷	0.9989	0.023
60	苯硫威	0.9995	0.045	60	水胺硫磷	0.9966	1.062
61	除草定	0.9990	0.032	61	(Z)-毒虫畏	0.9956	0.080
62	特丁硫磷砷	0.9991	0.441	62	反-氯丹	0.9978	0.122
63	甲拌磷砷	0.9995	0.553	63	四氟醚唑	0.9978	0.232
64	噁菌胺	0.9992	1.789	64	丁草胺	0.9989	0.541
65	脱叶磷	0.9988	0.251	65	丙硫磷	0.9988	0.372
66	三唑醇-1	0.9962	1.554	66	氟丁酰草胺	0.9990	0.078
67	溴苯烯磷	0.9998	0.068	67	杀虫威	0.9979	0.038
68	丙草胺	0.9992	0.075	68	腐霉利	0.9991	0.011
69	三唑醇-2	0.9964	6.649	69	狄氏剂	0.9978	0.039
70	噁草酮	0.9991	0.086	70	杀扑磷	0.9991	0.028
71	o,p'-DDD	0.9989	0.145	71	丙溴磷	0.9978	0.249
72	醚菌酯	0.9993	0.309	72	敌草胺	0.9991	0.434
73	灭菌磷	0.9994	0.475	73	己唑醇	0.9991	0.426
74	异狄氏剂	0.9993	3.134	74	抑草磷	0.9988	0.054
75	抑霉唑	0.9991	1.264	75	多效唑	0.9976	0.133
76	虫螨磷-1	0.9982	2.322	76	杀螨酯	0.9991	0.019
77	o,p'-DDT	0.9890	0.904	77	吡氟禾草灵	0.9984	0.074
78	地胺磷	0.9994	0.133	78	稻瘟灵	0.9989	0.230
79	环氟菌胺	0.9997	0.098	79	硫环磷	0.9995	1.448
80	乙噁酚磺酸酯	0.9996	0.343	80	乙酯杀螨醇	0.9988	1.102
81	虫螨磷-2	0.9993	0.223	81	除草醚	0.9998	0.261
82	乙氧氟草醚	0.9992	0.936	82	乙硫磷	0.9982	0.367
83	氟酰胺	0.9991	0.137	83	三氟硝草醚	0.9956	0.274
84	虫螨磷-3	0.9994	0.260	84	氟虫腈	0.9997	0.021

85	p,p'-DDD	0.9965	0.166	85	烯唑醇	0.9985	0.015
86	beta-硫丹	0.9987	0.205	86	腈菌唑	0.9987	0.067
87	唑氧灵	0.9989	0.050	87	环丙唑醇-1	0.9997	0.364
88	肟菌酯	0.9996	0.178	88	p,p'-DDT	0.9788	2.631
89	苯草醚	0.9991	1.079	89	环丙唑醇-2	0.9981	0.180
90	三硫磷	0.9992	0.498	90	2,4'-甲氧滴滴涕	0.9971	0.012
91	噁唑磷	0.9997	3.318	91	苯霜灵	0.9989	1.029
92	增效醚	0.9991	0.246	92	丙环唑-1	0.9978	0.623
93	敌瘟磷	0.9988	0.153	93	禾草灵	0.9985	0.040
94	丰索磷	0.9994	0.039	94	丙环唑-2	0.9984	0.434
95	三唑磷	0.9991	1.103	95	倍硫磷亚砷	0.9966	1.087
96	联苯菊酯	0.9992	0.031	96	倍硫磷砷	0.9989	0.027
97	吡螨胺	0.9993	0.015	97	咯菌腈	0.9956	0.473
98	溴螨酯	0.9994	0.102	98	噁霜灵	0.9985	0.274
99	胺菊酯-1	0.9991	1.305	99	异菌脲	0.9955	6.434
100	氟环唑	0.9995	0.073	100	乙螨唑	0.9972	0.061
101	戊唑醇	0.9998	0.044	101	伐灭磷	0.9989	0.181
102	胺菊酯-2	0.9996	0.668	102	甲氧菊酯	0.9978	0.582
103	吡丙醚	0.9991	0.335	103	哒嗪硫磷	0.9995	0.072
104	呱草磷	0.9992	0.743	104	溴苯磷	0.9979	0.163
105	苯硫磷	0.9987	0.044	105	亚胺硫磷	0.9994	0.255
106	环嗪酮	0.9994	0.056	106	甲酸除草醚	0.9987	0.321
107	咪唑菌酮	0.9993	0.147	107	氯氟氰菊酯-1	0.9989	1.074
108	三氯杀螨砒	0.9987	0.348	108	氟丙菊酯-1	0.9965	1.414
109	莎稗磷	0.9995	0.132	109	氟丙菊酯-2	0.9989	0.761
110	氯菊酯-1	0.9993	0.436	110	氯氟氰菊酯-2	0.9988	0.305
111	吡菌磷	0.9992	0.549	111	伏杀硫磷	0.9989	0.142
112	氯菊酯-2	0.9991	0.745	112	苯噻酰草胺	0.9989	0.054
113	氯苯嘧啶醇	0.9997	0.063	113	益棉磷	0.9975	1.281
114	哒螨灵	0.9993	0.229	114	氟唑啉	0.9988	0.065
115	氯氟菊酯-1	0.9988	1.017	115	氟氯氟菊酯-1	0.9978	1.021
116	氯氟菊酯-2	0.9989	0.221	116	氟氯氟菊酯-2	0.9979	1.211
117	氯氟菊酯-3	0.9948	0.321	117	氟氯氟菊酯-3	0.9967	1.099
118	氯氟菊酯-4	0.9978	0.450	118	蝇毒磷	0.9986	0.142
119	啉酰菌胺	0.9991	0.216	119	氟氯氟菊酯-4	0.9969	1.177
120	氟戊菊酯-1	0.9988	1.250	120	氟氟戊菊酯-1	0.9976	1.143
121	氟戊菊酯-2	0.9978	0.135	121	氟氟戊菊酯-2	0.9968	0.312
122	溴氟菊酯-1	0.9972	1.723	122	腈苯唑	0.9982	0.012
123	溴氟菊酯-2	0.9983	1.123	123	氟胺氟菊酯-1	0.9976	0.324
				124	氟胺氟菊酯-2	0.9983	0.334
				125	苯醚甲环唑-1	0.9965	1.106
				126	苯醚甲环唑-2	0.9976	0.156

## ■ 结论

QuEChERS 方法是近年来国际上应用较多的一种用于农产品检测的快速样品前处理技术，主要包括样品粉碎，提取，净化，浓缩等步骤。QuEChERS 方法具有回收率高，可分析的农药范围广等优点。通常 QuEChERS 净化采用经典的 SPE 技术，需要活化 SPE 小柱、吸附洗脱等步骤，消耗试剂，过程繁琐，效率较低。在本实验中，使用岛津 AOC-6000 多功能自动进样器结合 PTV 进样口可以实现在线  $\mu$ SPE 样品自动前处理，特点如下：

- 1、消耗样品量较少，一般上样量仅需 200~300  $\mu$ L；
- 2、正压过柱，过柱后无需浓缩，直接上机进行分析；
- 3、高通量分析，每个样品净化步骤，即  $\mu$ SPE 仅需 5-8 min 的前处理时间，可以设置 GCMS cycle time，叠加自动在线前处理进行分析。
- 4、在本实验中，采用 PTV 进样口，无需转溶，可以增大进样量直接上机分析。

生菜基质中的农药均有较好的响应，在 1~500  $\mu$ 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 0.9955，检出限小于 1  $\mu$ g/L。 $\mu$ SPE 在线前处理技术可以简单高效的完成 QuEChERS 方法中净化步骤，减少了溶剂对环境的污染，提高分析的准确度。