

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 同时测定蔬菜中 198 种农药残留

LCMSMS-188

**摘要：** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用同时测定蔬菜中 198 种农药残留的方法。该方法在 30 min 内完成 198 种农药的分离，在 1.0~100  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好；在不同基质下，198 种农药精密度实验得到的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.02~0.15% 和 0.60~4.84% 之间，结果表明仪器精密度良好；校准曲线相关系数均大于 0.995，仪器检出限 0.001~0.320  $\mu\text{g/L}$  之间，定量限在 0.003~0.970  $\mu\text{g/L}$  之间。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高，适合蔬菜中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

我国新颁布的 GB/T 2763-2014 《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》于 2014 年 8 月 1 日起开始施行，食品农药最大残留限量指标将由现行的 2293 项增加到 3650 项，新增 1357 项。针对蔬菜、水果、茶叶等鲜食农产品农药残留超标及多发、易发问题，新标准重点规定了鲜食农产品中农药残留限量，为 115 个蔬菜种(类)和 85 个水果种(类)制定了 2495 项限量标准，

较 2012 年标准增加了 904 项。面对大量的受管控农药和很低的允许残留量，开发高灵敏分析方法显得更为迫切。

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱 LCMS-8050 联用，建立了蔬菜中 198 种农药的液相色谱 - 串联质谱的同时分析方法，供相关人员参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为：LC-30AD $\times$ 2 输液泵，DGU-20A<sub>5</sub> 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.60 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shim-pack XR-ODSIII, 2.0 mm I.D.  
 $\times$ 150 mm L., 2.2  $\mu\text{m}$

流动相：A：5 mM 醋酸铵 +0.02% 甲酸水溶液；

B：乙腈

流速：0.4 mL/min

进样体积：1  $\mu\text{L}$

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2	Pumps	Pump B Conc	10
4.00	Pumps	Pump B Conc.	50
20.00	Pumps	Pump B Conc.	75
22.00	Pumps	Pump B Conc.	95
25.00	Pumps	Pump B Conc.	95
26.00	Pumps	Pump B Conc.	10
30.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器: LCMS-8050

离子源: ESI, 正负离子同时扫描

离子源接口电压: +4.5 kV; -3.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 10 L/min

加热气: 空气 10 L/min

碰撞气: 氦气

脱溶剂管温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

接口温度: 250°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

驻留时间: 最小 9.0 ms, 最大 99.0 ms

延迟时间: 1 ms

MRM 参数: 见表 2

1.3 样品制备

样品前处理方法: 参照美国 AOAC 2007.01 QuEChERS 样品前处理方法, 使用岛津技迤 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  $MgSO_4$  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 150mg  $MgSO_4$ , 50 mg PSA, 50 mg C18 粉末的离心管中, 涡混离心, 上清液过滤膜后上机。

标准溶液配制: 将 5.0 mg/L 混合标准溶液使用初始比例流动相逐级稀释成 1.0  $\mu g/L$ 、5.0  $\mu g/L$ 、10.0  $\mu g/L$ 、20.0  $\mu g/L$ 、50.0  $\mu g/L$  和 100.0  $\mu g/L$  的不同浓度的标准样品。

表2 MRM参数

Name	CAS.	Ret. Time	Precursor ion m/z	Product ion 1		Product ion 2		Product ion 1		Product ion 2			
				m/z	m/z	m/z	m/z	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
1	methamidophos 甲胺磷	10265-92-6	1.266	141.8	94.0	125.0	-10	-15	-18	-10	-18	-23	
2	acephate 乙酰甲胺磷	30560-19-1	1.546	184.0	143.0	125.0	-19	-10	-27	-19	-17	-23	
3	propamocarb 霜霉威	24579-73-5	1.836	189.2	102.1	74.1	-30	-20	-23	-30	-26	-29	
4	omethoate 氧乐果	1113-02-6	1.988	213.8	125.0	109.0	-22	-22	-23	-22	-27	-20	
5	aldicarb-sulfone 涕灭威砜	1646-88-4	3.795	240.1	86.0	223.0	-26	-21	-15	-26	--8	-23	
6	oxamyl 杀线威	23135-22-0	3.812	236.9	72.1	90.0	-12	-24	-29	-12	-22	-29	
7	nitenpyram 烯啶虫胺	120738-89-8	3.919	271.1	126.0	189.1	-14	-26	-20	-14	-13	-19	
8	monocrotophos 久效磷	6923-22-4	4.015	223.9	127.0	193.0	-11	-15	-24	-11	-10	-21	
9	methomyl 灭多威	16752-77-5	4.038	163.1	88.0	106.1	-18	-8	-16	-18	-10	-19	
10	dicrotophos 倍硫磷	55-38-9	4.191	238.0	112.1	193.0	-12	-12	-11	-12	-9	-20	
11	trichlorfon 敌百虫	52-68-6	4.198	256.9	127.0	109.0	-13	-19	-24	-13	-35	-20	
12	thiamethoxam 噻虫嗪	153719-23-4	4.316	291.7	211.1	132.0	-14	-13	-15	-14	-23	-24	
13	acetamiprid 啉虫脒	135410-20-7	4.817	222.8	126.0	90.0	-16	-16	-30	-16	-25	-30	
14	clothianidin 噻虫胺	210880-92-5	4.572	249.8	169.0	131.9	-12	-13	-18	-12	-17	-25	
15	imidacloprid 吡虫啉	105827-78-9	4.697	255.8	209.0	175.1	-19	-16	-23	-19	-20	-19	
16	dimethoate 乐果	60-51-5	4.763	229.8	198.9	125.0	-17	-10	-22	-17	-22	-23	
17	thiabendazole 噻菌灵	148-79-8	4.771	201.8	175.1	131.2	-24	-25	-13	-24	-33	-26	
18	phosfolan 氧环胺磷	947-02-4	4.941	256.0	140.0	228.0	-13	-24	-26	-13	-12	-25	
19	thiacloprid 噻虫啉	111988-49-9	5.098	253.0	126.1	99.0	-28	-20	-22	-28	-43	-17	
20	dimethirimol 甲菌定	5221-53-4	5.117	210.2	71.1	140.1	-30	-31	-28	-30	-21	-26	
21	oxycarboxin 氧化萘锈灵	5259-88-1	5.123	268.1	175.0	147.0	-29	-14	-18	-29	-25	-27	

22	phosphamidon 磷酸	13171-21-6	5.161	299.9	174.1	127.0	-15	-13	-19	-15	-25	-25
23	tebuthiuron 特丁隆	34014-18-1	5.164	229.1	172.1	116.1	-30	-15	-30	-30	-25	-23
24	aldicarb 涕灭威	116-06-3	5.233	208.0	116.1	89.1	-22	-10	-24	-10	-21	-17
25	cyanazine 草净津	21725-46-2	5.503	241.1	214.1	68.1	-28	-15	-22	-28	-40	-26
26	azamethiphos 甲基吡恶磷	35575-96-3	5.518	325.0	183.1	112.1	-16	-16	-19	-16	-38	-20
27	oxadixyl 恶霜灵	77732-09-3	5.34	278.9	219.1	132.1	-28	-12	-24	-28	-32	-25
28	lenacil 环草定	2164-08-01	5.649	233.2	151.1	107.1	12	22	27	12	31	20
29	imazamethabenz-methyl ester 咪草酸	81405-85-8	5.390	289.1	144.0	229.1	-22	-36	-24	-22	-19	-23
30	spiroxamine 螺环菌胺	118134-30-8	5.854	298.1	144.1	100.1	-15	-20	-27	-15	-31	-19
31	quinoclamine 2-氨基-3-氯-1,4-萘醌	2797-51-5	5.524	208.0	89.0	105.1	-24	-39	-14	-24	-26	-18
32	simazine 西玛津	122-34-9	5.544	202.1	132.0	124.1	-30	-19	-25	-30	-17	-23
33	bendiocarb 恶虫威	22781-23-3	5.838	224.1	167.1	109.1	-25	-9	-18	-25	-19	-20
34	propoxur 残杀威	114-26-1	5.836	210.1	111.1	168.1	-23	-13	-20	-23	-7	-18
35	carbofuran 克百威	1563-66-2	5.906	221.9	165.0	123.0	-11	-6	-16	-11	-16	-16
36	metribuzin 噻草酮	21087-64-9	5.702	215.1	187.1	84.1	-25	-18	-18	-25	-21	-30
37	carbaryl 西维因	63-25-2	6.124	201.8	145.0	127.0	-15	-13	-19	-15	-18	-19
38	fosthiazate 噻唑磷	98886-44-3	6.196	283.8	104.0	228.0	-14	-23	-19	-14	-11	-25
39	XMC 灭除威	2655-14-3	5.982	180.1	123.1	95.1	-20	-12	-22	-20	-21	-16
40	atrazine 莠去津	1912-24-9	6.371	216.1	174.1	96.1	-30	-17	-18	-30	-25	-17
41	carboxin 萎锈灵	5234-68-4	6.374	236.1	143.1	124.0	-27	-14	-15	-27	-20	-22
42	imazalil 烯菌灵	35554-44-0	6.352	297.0	159.0	201.0	-15	-24	-15	-15	-18	-21
43	furametpyr 呋吡菌胺	123572-88-3	6.392	334.1	157.0	290.1	-17	-32	-27	-17	-17	-29
44	metalaxyl 甲霜灵	70630-17-0	6.408	279.9	220.2	248.0	-14	-15	-24	-14	-12	-24
45	monolinuron 绿谷隆	1746-81-2	6.419	215.0	126.0	148.1	-11	-20	-21	-11	-15	-15

46	diuron 敌草隆	330-54-1	6.417	233.0	72.0	160.1	-26	-21	-27	-26	-26	-29
47	fensulfothion 苯胺磷	115-90-2	6.472	309.0	281.0	253.0	-11	-15	-30	-11	-18	-26
48	ethychlozate 吡嘧啶	27512-72-7	6.517	239.0	165.0	111.0	-12	-17	-16	-12	-45	-20
49	azacozazole 氧环唑	60207-31-0	6.354	300.0	159.0	231.0	-15	-27	-29	-15	-17	-23
50	ethiofencarb 乙硫苯威	29973-13-5	6.358	226.1	107.1	77.1	-26	-15	-19	-26	-45	-30
51	heptenophos 庚烯	23560-59-0	6.610	250.9	127.0	109.0	-26	-14	-24	-26	-31	-20
52	ferimzone-Z 噁菌腈	89269-64-7	6.662	255.1	91.1	132.1	-30	-32	-16	-30	-19	-23
53	aldicarb-sulfoxide 涕灭威亚砷	1646-87-3	6.463	229.0	109.1	166.1	-25	-16	-20	-25	-11	-17
54	isoprocarb 异丙威	2631-40-5	6.702	194.1	95.0	137.1	-21	-14	-17	-22	-10	-14
55	demeton 内吸磷	298-03-3	6.961	259.0	89.0	61.0	-14	-10	-15	-14	-33	-24
56	inabenfide 抗倒胺	82211-24-3	6.925	337.2	122.1	78.0	17	15	23	17	35	30
57	propachlor 毒草安	1918-16-7	6.985	212.1	170.0	94.1	-26	-16	-30	-26	-26	-16
58	chlorpropham 氯苯胺灵	101-21-3	6.965	214.2	172.1	154.1	-15	-14	-17	-25	-18	-28
59	chlorantraniliprole 氯虫苯甲酰胺	500008-45-7	7.246	484.0	452.9	285.9	-24	-19	-30	-24	-16	-30
60	propham 苯胺灵	122-42-9	7.067	180.1	138.1	120.1	-21	-11	-27	-20	-16	-22
61	clomazone 异恶草松	81777-89-1	7.336	240.1	125.0	89.1	-27	-19	-22	-27	-50	-16
62	ametryn 秀灭净	834-12-8	7.350	228.1	186.1	68.1	-30	-18	-19	-30	-39	-27
63	diphenamid 双苯酰草胺	957-51-7	7.141	240.2	134.1	167.1	-30	-25	-30	-30	-22	-29
64	ethiprole 乙虫清	22936-75-0	7.601	395.1	331.0	330.0	19	13	21	19	15	21
65	isocarbophos 水胺硫磷	24353-61-5	7.474	312.1	270.0	236.1	-23	-13	-29	-23	-15	-25
66	fenobucarb 仲丁威	3766-81-2	7.774	208.1	95.1	152.1	-23	-13	-17	-13	-8	-22
67	pyrimethanil 啉霉胺	53112-28-0	7.866	199.9	107.1	82.1	-20	-26	-20	-20	-26	-16
68	azimphos-methyl 保棉磷	86-50-0	7.861	318.1	132.1	261.0	-15	-14	-23	-15	-7	-28
69	fludioxonil 咯菌腈	131341-86-1	7.837	247.2	126.1	169.2	11	30	20	11	31	29
70	methidathion 杀扑磷	950-37-8	7.860	302.8	145.0	85.0	-15	-9	-26	-15	-22	-16

71	spinosad A 多杀霉素 A	131929-60-7	8.152	732.4	142.0	98.0	-38	-31	-14	-38	-55	-16
72	triconazole 灭菌唑	131983-72-7	7.740	317.9	70.1	125.1	-15	-24	-30	-15	-33	-23
73	linuron 利谷隆	330-55-2	7.855	249.0	160.1	182.1	-27	-17	-17	-28	-14	-19
74	diethofencarb 乙霉威	87130-20-9	8.090	268.1	226.1	180.1	-30	-8	-24	-30	-17	-19
75	promecarb 猛杀威	2631-37-0	8.229	208.2	109.1	151.1	-22	-15	-19	-22	-8	-16
76	iprovalicarb 丙森锌	140923-17-7	8.294	320.9	119.1	203.2	-30	-23	-22	-30	-9	-23
77	simeconazole 硅氟唑	149508-90-7	8.277	294.1	70.1	135.1	-15	-21	-28	-15	-21	-24
78	dimethenamid 二甲吩草胺	87674-68-8	8.186	276.1	244.1	168.1	-14	-14	-25	-14	-24	-17
79	isoxaflutole 异恶唑草酮	141112-29-0	8.088	358.2	78.8	63.9	25	18	30	25	45	25
80	cumyluron 苄草隆	99485-76-4	8.238	303.1	185.1	125.1	-15	-12	-20	-15	-32	-22
81	fenamiphos 苯线磷	22224-92-6	8.365	303.9	217.0	202.0	-15	-23	-24	-15	-35	-22
82	azoxystrobin 啉菌酯	131860-33-8	8.429	403.9	372.0	344.0	-20	-16	-27	-20	-25	-25
83	dimethylvinphos 甲基毒虫畏	67628-93-7	8.485	330.9	127.0	170.0	-17	-13	-24	-17	-35	-17
84	epoxiconazole 氟环唑	135319-73-2	8.526	329.9	121.1	101.1	-16	-22	-23	-16	-44	-18
85	triadimefon 三唑酮	43121-43-3	8.559	293.9	197.2	225.1	-30	-15	-22	-30	-13	-24
86	daimuron 杀草隆	42609-52-9	8.709	269.1	151.1	91.0	-19	-12	-29	-19	-40	-15
87	triadimenol 三唑醇	55219-65-3	8.612	295.9	199.1	227.0	-14	-16	-22	-14	-10	-30
88	pyridaphenthion 吡啶硫磷	119-12-0	8.767	340.9	189.1	205.0	-17	-23	-21	-17	-22	-22
89	boscalid 啉酰菌胺	188425-85-6	8.915	342.8	140.0	307.1	-17	-22	-22	-17	-20	-22
90	fluquinconazole 氟唑唑	136426-54-5	8.853	376.0	349.0	307.0	-19	-19	-24	-19	-27	-30
91	ethoprophos 丙线磷	13194-48-4	9.035	242.9	130.9	96.9	-12	-21	-24	-12	-32	-18
92	spinosad D 多杀霉素 D	131929-63-0	9.406	746.5	142.1	98.0	-40	-30	-25	-40	-54	-10
93	prometryn 扑草净	7287-19-6	8.933	242.2	158.1	200.2	-30	-23	-29	-30	-17	-22
94	molinate 禾草敌	2212-67-1	8.925	188.1	126.1	98.1	-21	-13	-13	-20	-20	-18
95	terbutryn 去草净	886-50-0	9.112	242.1	186.1	91.0	-30	-23	-30	-30	-26	-16
96	tebuconazole 戊唑醇	107534-96-3	9.200	308.0	70.0	125.0	-15	-23	-29	-15	-18	-25

97	flusilazole 氟硅唑	85509-19-9	9.275	315.9	247.1	165.1	-15	-19	-27	-15	-28	-18
98	napropamide 敌草胺	15299-99-7	9.287	272.2	129.2	171.1	-30	-16	-23	-30	-17	-18
99	mepanipyrim 噻菌胺	110235-47-7	9.300	224.1	77.0	106.1	-12	-37	-30	-12	-26	-18
100	methoxyfenozide 甲氧虫酰肼	161050-58-4	9.393	369.0	149.1	133.0	-18	-21	-29	-18	-24	-29
101	kresoxim-methyl 醚菌酯	143390-89-0	9.399	314.0	149.1	91.1	-16	-14	-28	-16	-40	-18
102	diflubenzuron 除虫脲	35367-38-5	9.372	309.0	289.0	155.9	15	9	28	15	11	26
103	iprobenfos 异稻瘟净	26087-47-8	9.675	288.9	91.0	205.0	-14	-22	-17	-14	-11	-22
104	malathion 马拉硫磷	121-75-5	9.683	330.8	99.0	127.1	-26	-23	-19	-26	-13	-24
105	hexaconazole 己唑醇	79983-71-4	9.722	313.9	70.0	159.0	-15	-26	-30	-15	-27	-17
106	oryzalin 氧磺乐灵	19044-88-3	9.746	347.1	288.0	305.0	-17	-17	-30	-17	-14	-21
107	bittertanol 联苯三唑醇	55179-31-2	9.812	337.9	99.1	269.0	-17	-15	-18	-17	-8	-22
108	triazophos 三唑磷	24017-47-8	9.932	313.9	162.1	119.1	-15	-19	-30	-15	-34	-22
109	isoprothiolane 稻瘟灵	50512-35-1	9.847	291.1	231.1	189.1	-14	-11	-25	-14	-21	-20
110	flutolanil 氟啶菌宁	66332-96-5	9.861	324.1	262.1	242.0	-16	-18	-27	-16	-26	-25
111	penconazole 戊菌唑	66246-88-6	9.862	283.9	70.1	159.0	-14	-17	-29	-14	-29	-29
112	diphenylamine 二苯胺	122-39-4	9.943	169.9	93.1	66.0	-17	-26	-18	-17	-42	-27
113	chromafenozide 环虫酰肼	143807-66-3	9.960	395.3	175.1	339.2	-19	-16	-18	-19	-7	-17
114	cafenstrole 苯酮唑	125306-83-4	9.989	373.1	72.1	100.1	-19	-35	-29	-19	-22	-18
115	fenoxycarb 苯氧威	72490-01-8	10.013	301.9	88.0	116.0	-15	-30	-25	-15	-25	-25
116	tetrachlorvinphos 杀虫畏	961-11-5	10.033	364.5	127.0	203.9	-19	-14	-24	-19	-36	-22
117	dimethametryn 异戊乙净	22936-75-0	10.037	256.1	186.1	68.1	-30	-25	-30	-30	-45	-27
118	alachlor 甲草胺	15972-60-8	10.088	270.1	238.1	162.2	-30	-10	-26	-30	-19	-30
119	thenylchlor 甲氧噻草胺	96491-05-3	10.130	324.0	127.0	59.1	-23	-12	-26	-23	-38	-23
120	flufenacet 氟噻草胺	142459-58-3	10.242	364.0	152.1	194.1	-19	-18	-15	-19	-11	-20
121	fenothiocarb 苯硫威	62850-32-2	10.335	254.1	72.1	160.1	-13	-16	-28	-13	-10	-16
122	propaphos 丙虫磷	7292-16-2	10.335	305.1	221.0	263.1	-21	-14	-23	-21	-9	-18

123	Propiconazole 丙环唑	60207-90-1	10.500	341.9	159.0	69.1	-17	-29	-30	-17	-22	-29
124	tridemorph 十三吗啉	24602-86-6	10.723	298.3	130.1	98.1	-30	-27	-24	-30	-30	-18
125	prochloraz 咪唑胺	67747-09-5	10.738	375.8	308.0	70.1	-18	-13	-22	-18	-26	-29
126	naproamilide 萘丙胺	52570-16-8	10.744	292.1	171.1	120.1	-30	-14	-18	-30	-24	-22
127	cyprodinil 啉菌环胺	121552-61-2	10.768	225.9	93.1	77.1	-11	-34	-17	-11	-48	-30
128	edifenphos 敌瘟磷	17109-49-8	10.827	310.8	109.0	283.0	-15	-32	-21	-15	-13	-20
129	diclocymet 双氯氰菌胺	139920-32-4	10.583	311.0	96.0	80.1	22	17	16	15	34	30
130	butafenacil 氟丙啉草酯	134605-64-4	10.924	475.1	331.0	180.0	-23	-19	-23	-23	-40	-18
131	tebufenozide 虫酰肼	112410-23-8	10.981	353.0	133.1	297.0	-17	-25	-25	-17	-8	-19
132	indanofan 茚草酮	133220-30-1	11.086	341.1	175.1	187.1	-17	-15	-17	-17	-12	-19
133	bupirimate 乙噁磺酸酯	41483-43-6	11.104	316.9	166.0	108.0	-16	-23	-17	-16	-25	-20
134	pyrazoxyfen 吡草唑	71561-11-0	11.147	403.0	91.1	105.0	-20	-38	-15	-20	-21	-17
135	chlorfenvinphos 毒虫畏	470-90-6	11.157	358.9	155.1	99.0	-18	-12	-30	-18	-33	-18
136	cyazofamid 氰霜唑	120116-88-3	11.326	325.0	108.1	261.1	-23	-12	-21	-23	-10	-28
137	fenoxanil 氰菌胺	115852-48-7	11.412	329.1	302.1	86.1	-17	-12	-30	-17	-22	-15
138	benalaxyl 苯霜灵	71626-11-4	11.502	326.2	148.2	294.1	-16	-21	-15	-16	-11	-20
139	triflumuron 杀铃脲	64628-44-0	11.811	359.1	156.0	139.0	-17	-16	-30	-17	-33	-26
140	difenoconazole 苯醚甲环唑	119446-68-3	11.883	405.8	250.9	110.9	-20	-26	-27	-20	-55	-20
141	carpropamid 环丙酰胺	104030-54-8	12.014	334.0	139.0	196.0	-17	-20	-25	-17	-13	-20
142	anilofos 莎稗磷	64249-01-0	12.245	368.0	199.0	125.0	-18	-15	-21	-18	-31	-22
143	clodinafop-propargyl 炔草酯	105512-06-9	12.340	350.0	266.0	91.1	-25	-15	-19	-25	-27	-18
144	etrimfos 乙噁硫磷	38260-54-7	12.386	293.0	265.0	125.0	-15	-16	-28	-15	-24	-23
145	phenthoate 稻丰散	2957-03-7	12.387	321.0	247.0	79.1	-23	-11	-17	-23	-41	-30
146	cadusafos 硫线磷	95465-99-9	12.562	271.1	159.0	97.0	-30	-14	-29	-30	-37	-18
147	diazinon 二嗪农	333-41-5	12.954	304.8	169.1	153.1	-30	-21	-18	-30	-21	-29
148	pyraclostrobin 吡唑醚菌酯	175013-18-0	13.074	387.9	194.0	163.1	-19	-13	-21	-19	-25	-30

149	coumaphos	蝇毒磷	56-72-4	13.089	363.0	227.0	307.1	-18	-26	-23	-18	-18	-21
150	pyridaben	吡螨灵	96489-71-3	12.915	365.1	309.1	147.1	-26	-13	-22	-26	-25	-26
151	fonofos	地虫硫磷	994-22-9	13.230	247.1	109.0	137.1	-27	-19	-19	-26	-10	-14
152	clofentezine	四螨嗪	74115-24-5	13.260	302.8	138.0	102.0	-30	-16	-26	-30	-36	-19
153	sulfotep	治螟磷	3689-24-5	13.541	323.0	171.1	115.0	-16	-15	-18	-16	-31	-20
154	penycuron	戊菌隆	66063-05-6	13.646	329.0	125.0	218.1	-16	-26	-24	-16	-15	-23
155	pyrazolynate	苜蓿啞	58011-68-0	13.770	439.0	91.1	173.0	-21	-40	-16	-21	-20	-18
156	hexaflumuron	氟铃脲	86479-06-3	13.592	459.0	438.9	175.1	16	12	29	16	36	29
157	phoxim	辛硫磷	14816-18-3	13.856	298.9	129.1	96.9	-15	-12	-24	-15	-22	-18
158	cycloate	草灭特	1134-23-2	13.966	216.1	83.1	154.1	-11	-18	-30	-11	-12	-16
159	teflubenzuron	伏虫隆	83121-18-0	13.783	380.8	141.1	158.1	-18	-35	-26	-18	-16	-18
160	benzofenap	吡草酮	82692-44-2	14.239	431.1	105.1	119.1	-30	-35	-19	-30	-22	-22
161	piperophos	哌草磷	24151-93-7	14.405	354.1	170.9	255.0	-30	-23	-18	-30	-13	-18
162	dimepiperate	哌草丹	61432-55-1	14.552	264.1	146.1	91.1	-29	-7	-15	-29	-36	-16
163	pretiachlor	丙草胺	51218-49-6	14.621	312.2	252.2	176.2	-15	-16	-28	-15	-28	-18
164	profenofos	丙溴磷	41198-08-7	14.516	372.7	302.9	344.9	-18	-19	-22	-18	-14	-24
165	cyflufenamid	环氟菌胺	180409-60-3	14.791	413.2	295.1	203.0	-20	-16	-30	-20	-40	-20
166	indoxacarb	茚虫威	144171-61-9	14.964	527.9	203.0	56.0	-26	-28	-24	-26	-38	-24
167	novaluron	双苯氟脲	116714-46-6	14.736	491.1	471.0	305.0	14	13	12	14	16	20
168	fluacrypyrim	啞螨酯	229977-93-9	15.158	427.1	145.0	205.1	-21	-24	-26	-21	-10	-21
169	trifloxystrobin	肱菌酯	141517-21-7	14.932	408.9	186.1	206.0	-20	-21	-13	-20	-18	-13
170	fenoxaprop-ethyl	恶唑禾草灵	66441-23-4	15.125	362.0	288.0	119.1	-18	-19	-29	-18	-26	-20
171	quizalofop-ethyl	喹禾灵	76578-14-8	15.104	373.1	299.1	91.1	-19	-19	-21	-19	-32	-16
172	clomeprop	氯甲酰草胺	84496-56-0	15.364	324.1	120.2	203.0	-16	-21	-21	-16	-16	-21
173	tebufenpyrad	吡螨胺	119168-77-3	15.427	334.0	117.1	145.1	-17	-35	-21	-17	-26	-28
174	cloquintocet-mexyl	解毒唑	99607-70-2	15.704	336.1	238.1	192.1	-12	-16	-24	-12	-28	-19

175	di-allate 燕麦敌	2303-16-4	15.877	270.0	86.1	128.1	-14	-16	-30	-14	-11	-22
176	quinoxifen 喹氧灵	124495-18-7	15.788	307.8	197.0	162.0	-15	-32	-21	-15	-46	-30
177	propaquizafop 嘧草酯	111479-05-1	15.741	444.1	100.1	371.0	-23	-19	-19	-23	-16	-18
178	picolimatfen 氟吡嘧草胺	137641-05-5	15.916	377.1	238.1	359.1	-19	-26	-24	-19	-19	-17
179	dithiopyr 氟氯草定	97886-45-8	16.307	402.0	354.1	272.1	-20	-18	-25	-20	-30	-29
180	furathiocarb 呋线威	65907-30-4	16.728	383.2	195.1	252.1	-27	-19	-21	-27	-13	-27
181	esprocarb 禾草畏	85785-20-2	16.842	266.1	91.1	71.1	-30	-24	-16	-30	-14	-28
182	lufenuron 虱螨脲	103055-07-8	16.867	510.8	158.0	140.9	-26	-22	-29	-26	-42	-26
183	oxaziclomefone 去稗安	153197-14-9	16.931	376.1	190.1	161.1	-19	-15	-20	-19	-27	-28
184	allethrin 丙烯菊酯	584-79-2	17.215	303.1	135.1	93.2	-15	-10	-26	-15	-15	-19
185	fluazinam 氟吡啶胺	79622-59-6	16.955	463.0	416.0	398.0	10	20	28	10	16	26
186	tralkoxydim 肟草酮	87820-88-0	17.677	330.2	284.2	138.1	-16	-13	-30	-16	-20	-25
187	pendimethalin 二甲戊灵	40487-42-1	17.888	282.0	212.1	194.1	-28	-12	-24	-28	-17	-21
188	hexythiazox 噻嗪酮	78587-05-0	18.215	352.7	228.1	168.1	-18	-16	-25	-18	-24	-19
189	pyributicarb 稗草畏	88678-67-5	18.107	331.1	181.1	108.1	-12	-15	-18	-12	-29	-20
190	flufenoxuron 氟虫脲	101463-69-8	18.457	488.8	158.1	140.9	-24	-22	-29	-24	-45	-26
191	buprofezin 噁嗪酮	69327-76-0	18.630	306.0	201.1	116.0	-15	-13	-22	-15	-17	-22
192	ethion 乙硫磷	563-12-2	18.744	384.8	198.9	142.9	-19	-11	-22	-19	-24	-26
193	fenpyroximate-E 唑啉酯	111812-58-9	18.832	422.1	366.2	138.1	-30	-20	-30	-30	-32	-13
194	etoxazole 依杀螨	153233-91-1	19.512	360.1	141.1	113.1	-30	-30	-26	-30	-55	-21
195	chlorfluazuron 氟吡啶脲	71422-67-8	19.788	540.0	382.9	158.0	-26	-21	-27	-26	-20	-30
196	pyrethrins I 除虫菊酯 I	121-21-1	20.179	329.2	161.1	133.2	-23	-9	-17	-23	-16	-25
197	avermectin B1a 阿维菌素	71751-41-2	21.508	895.3	449.1	751.2	-34	-50	-21	-34	-46	-36
198	amitraz 双甲脒	33089-61-1	21.707	294.1	163.2	122.2	-13	-29	-10	-10	-30	-22

## 分析结果

### 2.1 标准样品色谱图

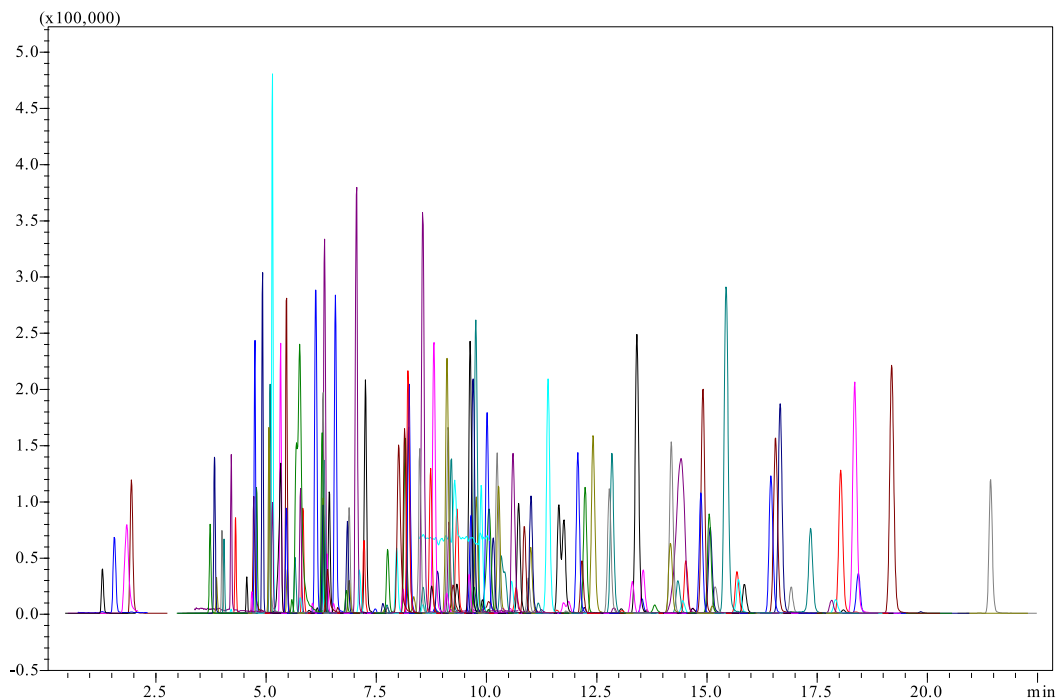


图1 198种农药标准样品色谱图(5.0 µg/L)

### 2.2 线性关系

将配制的 1.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L 和 100.0 µg/L 不同浓度的标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法制作校准曲线，线性良好，线性方程、相关系数和线性范围见表 3。

表3 部分农药校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 R	线性范围 (µg/L)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
1	甲胺磷	$Y = (97975.5)X + (196986)$	0.9998	1~100	0.012	0.045
2	乙酰甲胺磷	$Y = (242495)X + (242499)$	0.9991	1~100	0.001	0.03
3	氧乐果	$Y = (415852)X + (477472)$	0.9999	1~100	0.006	0.017
4	涕灭威砒	$Y = (164015)X + (320247)$	0.9998	1~100	0.018	0.056
5	杀线威	$Y = (282512)X + (283363)$	0.9998	1~100	0.022	0.069
6	久效磷	$Y = (109713)X + (224284)$	0.9989	1~100	0.013	0.041
7	灭多威	$Y = (117440)X + (154552)$	0.9998	1~100	0.016	0.048
8	倍硫磷	$Y = (247738)X + (140988)$	0.9990	1~100	0.049	0.148
9	敌百虫	$Y = (4438.41)X + (10774.7)$	0.9985	1~100	0.143	0.436
10	噻虫嗪	$Y = (67514.6)X + (28531.4)$	0.9998	1~100	0.027	0.081
11	吡虫啉	$Y = (17363.0)X + (484.271)$	0.9999	1~100	0.028	0.086
12	3-羟基克百威	$Y = (56467.0)X + (26547.6)$	0.9998	1~100	0.083	0.252
13	乐果	$Y = (129336)X + (53174.2)$	0.9998	1~100	0.004	0.013
14	啶虫脒	$Y = (213058)X + (191247)$	0.9996	1~100	0.008	0.024
15	多菌灵	$Y = (198573)X + (46364.2)$	0.9999	1~100	0.019	0.056

16	涕灭威	$Y = (2074.70)X + (-433.971)$	0.9999	1~100	0.094	0.285
17	克百威	$Y = (146522)X + (7550.16)$	0.9999	1~100	0.008	0.025
18	甲萘威	$Y = (47556.5)X + (6742.19)$	0.9999	1~100	0.027	0.080
19	亚胺硫磷	$Y = (159095)X + (366.199)$	0.9999	1~100	0.007	0.020
20	噁菌酯	$Y = (363283)X + (-31794.8)$	0.9999	1~100	0.006	0.019
21	马拉硫磷	$Y = (117989)X + (15747.0)$	0.9999	1~100	0.002	0.007
22	烯酰吗啉	$Y = (63984.1)X + (12131.8)$	0.9999	1~100	0.006	0.018
23	三唑酮	$Y = (25839.9)X + (3513.01)$	0.9998	1~100	0.019	0.056
24	三唑磷	$Y = (375721)X + (57909.7)$	0.9999	1~100	0.004	0.011
25	氟虫腈	$Y = (32539.7)X + (16395.5)$	0.9998	1~100	0.002	0.007
26	除虫脲	$Y = (1108.95)X + (2191.85)$	0.9990	1~100	0.103	0.333
27	灭幼脲	$Y = (305.826)X + (13.6955)$	0.9992	1~100	0.143	0.433
28	二嗪磷	$Y = (17328.9)X + (3407.16)$	0.9999	1~100	0.017	0.053
29	甲氨基阿维菌素 素苯甲酸盐	$Y = (54387.2)X + (43170.4)$	0.9999	1~100	0.016	0.042
30	辛硫磷	$Y = (74006.1)X + (22096.5)$	0.9998	1~100	0.016	0.050
31	咪鲜胺	$Y = (103574)X + (27044.3)$	0.9998	1~100	0.005	0.015
32	伏杀硫磷	$Y = (52782.2)X + (15358.1)$	0.9998	1~100	0.008	0.025
33	苯醚甲环唑	$Y = (48217.1)X + (9498.49)$	0.9998	1~100	0.027	0.083
34	丙溴磷	$Y = (95289.5)X + (18343.9)$	0.9997	1~100	0.005	0.015
35	十三吗啉	$Y = (18627.3)X + (-1202.26)$	0.9998	1~100	0.080	0.250
36	毒死蜱	$Y = (35434.9)X + (610.194)$	0.9999	1~100	0.025	0.074
37	二甲戊灵	$Y = (30405.9)X + (38486.4)$	0.9999	1~100	0.051	0.155
38	氟啶脲	$Y = (23654.9)X + (56621.9)$	0.9958	1~100	0.004	0.011
39	吡螨灵	$Y = (175892)X + (-8724.95)$	0.9999	1~100	0.015	0.046
40	草灭特	$Y = (3411.36)X + (462.440)$	0.9999	1~100	0.090	0.360
41	丙草胺	$Y = (1546490)X + (192731)$	0.9997	1~100	0.073	0.223
42	丙溴磷	$Y = (45817.0)X + (36945.2)$	0.9998	1~100	0.008	0.023
43	茚虫威	$Y = (198675)X + (113455)$	0.9999	1~100	0.089	0.267
44	双苯氟脲	$Y = (12992.7)X + (7360.7)$	0.9999	1~100	0.120	0.360
45	燕麦敌	$Y = (4460.48)X + (1353.66)$	0.9958	1~100	0.123	0.370
46	啶草酯	$Y = (187506)X + (13587)$	0.9999	1~100	0.028	0.854
47	氟吡酰草胺	$Y = (108180)X + (110531)$	0.9999	1~100	0.075	0.229
48	呋线威	$Y = (679298)X + (13019)$	0.9997	1~100	0.027	0.083
49	阿维菌素	$Y = (21954.5)X + (1404.1)$	0.9988	1~100	0.320	0.970
50	双甲脒	$Y = (475662)X + (14094)$	0.9987	1~100	0.034	0.102

注：根据出峰时间早晚，目标物极性大小，ESI 正负模式不同，选取了 50 种代表性农药列于表中。下同。

### 2.3 基质提取液加标精密度实验

对空白菠菜和生姜样品按照 1.3 中处理方法处理后加标至 5.0 μg/L 浓度，连续 6 次进样，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02~0.15% 和 0.60~4.84% 之间，仪器精密度良好。

表4 部分农药保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

编号	名称	RSD% (菠菜)		RSD% (生姜)	
		R.T	Area	R.T	Area
1	甲胺磷	0.12	1.80	0.07	1.28
2	乙酰甲胺磷	0.08	2.20	0.09	0.60
3	氧乐果	0.06	2.95	0.06	2.20
4	涕灭威砒	0.05	3.73	0.06	4.67
5	杀线威	0.05	2.00	0.03	1.32
6	久效磷	0.06	1.60	0.06	2.41
7	灭多威	0.07	2.75	0.06	2.66
8	倍硫磷	0.09	1.87	0.05	3.24
9	敌百虫	0.06	1.71	0.06	4.74
10	噻虫嗪	0.06	1.75	0.05	0.89
11	吡虫啉	0.07	1.70	0.06	1.89
12	3-羟基克百威	0.12	2.86	0.07	2.66
13	乐果	0.08	2.51	0.12	1.60
14	啶虫脒	0.07	2.16	0.08	1.67
15	多菌灵	0.07	1.36	0.07	2.47
16	涕灭威	0.06	2.50	0.06	1.96
17	克百威	0.05	0.83	0.07	1.36
18	甲萘威	0.05	1.31	0.06	3.27
19	亚胺硫磷	0.06	2.77	0.07	2.89
20	嘧菌酯	0.04	1.20	0.05	3.34
21	马拉硫磷	0.06	1.66	0.06	2.08
22	烯酰吗啉	0.05	2.62	0.08	3.50
23	三唑酮	0.04	1.31	0.06	1.94
24	三唑磷	0.03	1.74	0.03	1.58
25	氟虫腈	0.05	3.59	0.05	3.76
26	除虫脲	0.04	1.48	0.04	3.31
27	灭幼脲	0.04	1.30	0.04	4.76
28	二嗪磷	0.06	1.26	0.07	3.22
29	甲氨基阿维菌素 苯甲酸盐	0.02	1.35	0.05	1.69
30	辛硫磷	0.07	4.37	0.09	4.39
31	咪鲜胺	0.05	3.73	0.05	2.20
32	伏杀硫磷	0.04	3.19	0.06	4.11
33	苯醚甲环唑	0.04	2.71	0.06	2.18
34	丙溴磷	0.07	1.96	0.03	2.45

35	十三吗啉	0.05	2.09	0.09	2.05
36	毒死蜱	0.06	1.78	0.04	1.44
37	二甲戊灵	0.07	3.02	0.07	1.81
38	氟啶脲	0.09	4.53	0.05	1.96
39	哒螨灵	0.08	2.97	0.12	3.90
40	草灭特	0.07	2.06	0.06	2.86
41	丙草胺	0.07	2.20	0.07	3.51
42	丙溴磷	0.06	4.11	0.08	4.16
43	茚虫威	0.03	2.18	0.08	3.36
44	双苯氟脲	0.05	2.45	0.09	2.50
45	燕麦敌	0.06	2.05	0.06	2.02
46	啶草酯	0.07	1.40	0.09	3.16
47	氟吡酰草胺	0.09	1.09	0.04	2.62
48	呋线威	0.08	1.32	0.07	1.32
49	阿维菌素	0.15	4.84	0.05	4.43
50	双甲脒	0.10	2.69	0.09	1.70

## ■ 结论

建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用同时测定蔬菜样品 198 种农药的方法，该方法在 30 min 内完成 198 种农药的分离。基质提取液加标样品的精密度实验结果表明：保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02~0.15% 和 0.60~4.84% 之间，仪器精密度良好；校准曲线相关系数均大于 0.995；仪器检出限在 0.001~0.320  $\mu\text{g/L}$  之间，定量限在 0.003~0.970  $\mu\text{g/L}$  之间。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高，适合蔬菜中常用农药的高灵敏度检测。