

高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定蔬菜中的六十九种农药残留

LCMSMS-130

摘要： 本文建立了一种使用岛津高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定蔬菜中 69 种农药残留的方法。该方法在 30 min 内完成 69 种农药的分离，在蔬菜基质中 69 种农药在 1.0~100 μg/L 范围内线性良好；69 种农药在不同浓度下精密度实验得到的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.03~0.56% 和 0.74~6.63% 之间，结果表明仪器精密度良好；校准曲线相关系数均大于 0.9963，方法检出限在 0.02~3.51 μg/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。

关键词： 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪 蔬菜 农药残留

农药在农作物种植和生长过程中的使用十分广泛，然而残留在食物上的农药进入人体会对人体健康造成危害，因此各国对食品中农残的监测和允许的最大残留量都有严格的法规要求。特别是近年来，食品安全事故层出不穷，各国政府不断加强监管力度，对蔬菜中的农药残留限量要求越来越严格。面对大量的受管控农药和极低的允许残留量，开发高灵敏分析方法和更可靠更高效的定性定量手段显得更为迫切，建立快速、灵敏度高的蔬菜中农药多残留检测技术十分必要。本文参考《GBT 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法》的方法，使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱 LCMS-8040 联用，建立了蔬菜中 69 种常用农药残留的超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用的分析方法，供相关人员参考。

流 速：0.4 mL/min

进样体积：5 μL

柱 温：40°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
1	Pumps	Pump B Conc	10
4	Pumps	Pump B Conc	50
20	Pumps	Pump B Conc	75
22	Pumps	Pump B Conc	95
25	Pumps	Pump B Conc	95
26	Pumps	Pump B Conc	10
30	Controller	Stop	

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-8040 联用系统。具体配置为：LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A₅ 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色 谱 柱：Shim-pack XR-ODSIII, 2.0 mm

I.D. × 150 mm L., 2.2 μm

流 动 相：A 相 -0.02% 甲酸水溶液；B 相 - 甲醇

质谱条件

分析仪器：LCMS-8040

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 20 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：250°C

加热模块温度：450°C

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：10 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

表2 MRM参数

No.	中文名称	英文名称 CAS	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE	Q3 Pre Bias (V)
1	矮壮素	Chlormequat 999-81-5	122.1	58.1*	-30	-29	-23
				63.0	-30	-22	-24
2	灭蝇胺	Cyromazine 66215-27-8	167.1	60.1*	-30	-20	-23
				68.5	-30	-34	-26
3	霜霉威	Propamocarb 24579-73-5	189.2	102.1*	-30	-20	-23
				144.1	-30	-12	-15
4	乙酰甲胺磷	Acephate 30560-19-1	184.15	143.0*	-20	-8	-15
				95.0	-20	-23	-16
5	多菌灵	Carbendazim 10605-21-7	192.1	160.1*	-30	-17	-30
				132.1	-30	-30	-24
6	灭多威	Methomyl 16752-77-5	163.05	88.0*	-18	-8	-16
				106.1	-18	-10	-19
7	噻菌灵	Thiabendazole 148-79-8	202.0	175.1*	-30	-24	-30
				131.1	-30	-33	-24
8	噻虫嗪	Thiamethoxam 153719-23-4	292.0	211.1*	-30	-11	-22
				181.1	-30	-23	-19
9	四聚乙醛	Metaldehyde 108-62-3	199.1	67.1*	-13	-12	-27
				111.0	-13	-8	-18
10	吡虫啉	Imidacloprid 105827-78-9	256.1	175.1*	-16	-17	-30
				209.1	-16	-15	-20
11	3-羟基克百威	Carbofuran-3-hydroxy 16655-82-6	220.0	163.0*	-11	-10	-16
				107.0	-11	-30	-23
12	啶虫脒	Acetamiprid 135410-20-7	223.1	126.1*	-30	-22	-30
				56.1	-30	-15	-23
13	敌百虫	Trichlorphon 52-68-6	256.9	108.9*	-29	-17	-19
				220.8	-29	-10	-23
14	6-苄氨基腺嘌呤	Benzyladenine 1214-39-7	226.1	91.0*	-10	-23	-15
				65.0	-10	-53	-24
15	三环唑	Tricyclazole 41814-78-2	190.0	163.0*	-21	-21	-30
				136.0	-21	-26	-24
16	抗蚜威	Pirimicarb 23103-98-2	239.2	72.1*	-30	-25	-30
				182.2	-30	-19	-30
17	丁苯吗啉	Fenpropimorph 67564-91-4	304.2	147.2*	-30	-30	-27
				119.1	-30	-39	-22
18	敌敌畏	Dichlorvos 62-73-7	221.0	109.0*	-23	-16	-11
				79.0	-23	-27	-30
19	甲基硫菌灵	Thiophanate-methyl 23564-05-8	343.1	151.2*	-17	-20	-16
				311.1	-17	-10	-22
20	克百威	Carbofuran 1563-66-2	222.1	123.1*	-25	-21	-25
				165.1	-25	-11	-22

21	环嗪酮	Hexazinone 51235-04-2	253.1	171.1*	-30	-15	-18
				71.0	-30	-31	-28
22	硫双威	Thiodicarb 59669-26-0	355.1	88.1*	-17	-20	-16
				108.1	-17	-16	-11
23	莠灭净	Ametryn 834-12-8	228.1	186.1*	-30	-18	-19
				68.1	-30	-39	-27
24	异丙威	Isoprocab 2631-40-5	194.1	95.0*	-22	-17	-19
				137.1	-12	-9	-24
25	氯吡脞	Forchlorfenuron 68157-60-8	248.05	129.0*	-30	-17	-23
				93.0	-30	-34	-17
26	氧环唑	Azaconazole 60207-31-0	300.0	159.0*	-15	-30	-15
				231.0	-15	-15	-15
27	氯虫苯甲酰胺	Chlorantraniliprole 500008-45-7	484.0	452.9*	-24	-19	-30
				285.8	-24	-16	-30
28	仲丁威	Fenobucarb 3766-81-2	208.1	95.1*	-13	-18	-23
				152.1	-13	-8	-22
29	扑草净	Prometryne 7287-19-6	242.2	158.1*	-30	-23	-29
				200.2	-30	-17	-22
30	乙霉威	Diethofencarb 87130-20-9	268.1	226.1*	-12	-8	-23
				180.1	-18	-17	-18
31	嘧菌酯	Azoxystrobin 131860-33-	404.1	372.1*	-30	-14	-26
				329.0	-30	-31	-23
32	多效唑	Paclobutrazol 76738-62-0	294.1	70.1*	-10	-22	-28
				125.1	-19	-36	-21
33	稻温灵	Isoprothiolane 50512-35-1	291.1	231.1*	-14	-11	-25
				189.1	-14	-21	-20
34	氟吡菌胺	Fluopicolide 239110-15-7	383.0	172.9*	-10	-23	-30
				144.9	-10	-49	-26
35	烯酰吗啉	Dimethomorph 110488-70-5	388.1	301.0*	-19	-20	-21
				165.1	-19	-34	-30
36	三唑酮	Triadimefon 43121-43-3	294.1	69.1*	-21	-22	-26
				197.0	-21	-15	-21
37	甲氧虫酰肼	Methoxyfenozide 161050-58-4	369.2	149.1*	-18	-16	-16
				313.1	-18	-8	-22
38	腈菌唑	Myclobutanil 88671-89-0	289.1	70.1*	-19	-16	-29
				125.1	-10	-27	-22
39	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	Emamectinbenzoate 137512-74-4	886.6	158.5*	-24	-40	-28
				126.3	-24	-40	-28
40	氰霜唑	Cyazofamid` 120116-88-3	325.0	108.0	-23	-12	-21
				44.1	-23	-30	-17
41	烯效唑	Uniconazole 83657-22-1	292.1	70.1*	-21	-24	-27
				125.0	-21	-28	-23

42	腈苯唑	Fenbuconazole 114369-43-6	337.2	125.1*	-16	-25	-20
				70.1	-16	-21	-29
43	苯线磷	Fenamiphos 22224-92-6	304.1	217.1*	-15	-22	-23
				202.0	-15	-36	-21
44	鱼藤酮	Rotenone 83-79-4	395.1	213.1*	-14	-22	-23
				192.0	-14	-22	-18
45	除虫脲	Diflubenzuron 35367-38-5	309.1	289.0*	21	8	18
				156.1	21	10	27
46	氟硅唑	Flusilazole 85509-19-9	316.2	246.9*	-20	-15	-28
				165.2	-19	-29	-28
47	虫酰肼	Methoxyfenozide 161050-58-4	353.2	133.1*	-18	-20	-24
				297.1	-18	-8	-15
48	醚菌酯	Kresoxim-methyl 143390-89-0	314.1	222.2*	-16	-13	-24
				235.1	-16	-15	-25
49	灭幼脲	Chlorobenzuron 196791-54-5	309.0	156.0*	-11	-15	-16
				139.0	-11	-30	-28
50	戊唑醇	Tebuconazole 107534-96-3	308.1	70.1*	-22	-22	-27
				125.0	-22	-38	-23
51	苯霜灵	Benalaxyl 71626-11-4	326.2	148.2*	-16	-21	-15
				294.1	-16	-11	-20
52	咪鲜胺	Prochloraz 67747-09-5	376.0	308.0*	-19	-11	-21
				266.0	-19	-17	-29
53	蝇毒磷	Coumaphos 56-72-4	363.0	226.9*	-17	-26	-23
				307.0	-17	-17	-20
54	己唑醇	Hexaconazole 79983-71-4	314.1	70.2*	-14	-22	-29
				159.1	-14	-30	-30
55	辛硫磷	Phoxim 14816-18-3	299.0	77.1*	-20	-31	-30
				129.1	-20	-9	-11
56	吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin 175013-18-0	388.1	194.0*	-19	-13	-21
				163.0	-19	-24	-30
57	烯唑醇	Diniconazole 76714-88-0	326.0	70.1*	-11	-24	-27
				159.1	-21	-31	-30
58	苯醚甲环唑	Difenoconazole 119446-68-3	406.1	251.0*	-30	-25	-27
				337.0	-30	-17	-24
59	氟菌唑	Triflumizole 99387-89-0	346.1	278.1*	-17	-13	-30
				73.2	-17	-17	-30
60	氟铃脲	Hexaflumuron 86479-06-3	459.0	438.9*	16	12	29
				175.0	16	36	29
61	噻嗪酮	Buprofezin 69327-76-0	306.1	201.1*	-30	-11	-22
				116.1	-30	-16	-12
62	丁草胺	Butachlor 23184-66-9	312.2	238.1*	-15	-12	-26
				147.2	-15	-36	-28
63	吡丙醚	Pyriproxyfen 95737-68-1	322.1	96.0*	-30	-14	-10
				185.0	-30	-22	-20

64	二甲戊灵	Pendimethalin 40487-42-1	282.2	212.1*	-18	-9	-22
				194.0	-18	-17	-21
65	仲丁灵	Butralin 33629-47-9	296.2	240.1*	-14	-12	-25
				222.1	-14	-21	-24
66	唑螨酯	Fenpyroximate 111812-58-9	422.2	366.1*	-19	-11	-24
				138.1	-19	-30	-19
67	氟啶脲	Chlorfluazuron 71422-67-8	540.0	519.9*	26	12	38
				356.8	26	23	24
68	双甲脒	Amitraz 33089-61-1	294.1	163.1*	-10	-13	-29
				122.1	-10	-30	-22
69	阿维菌素	Abamectin 71751-41-2	890.5	305.2*	-24	-26	-30
				567.3	-24	-15	-41

*表示定量离子

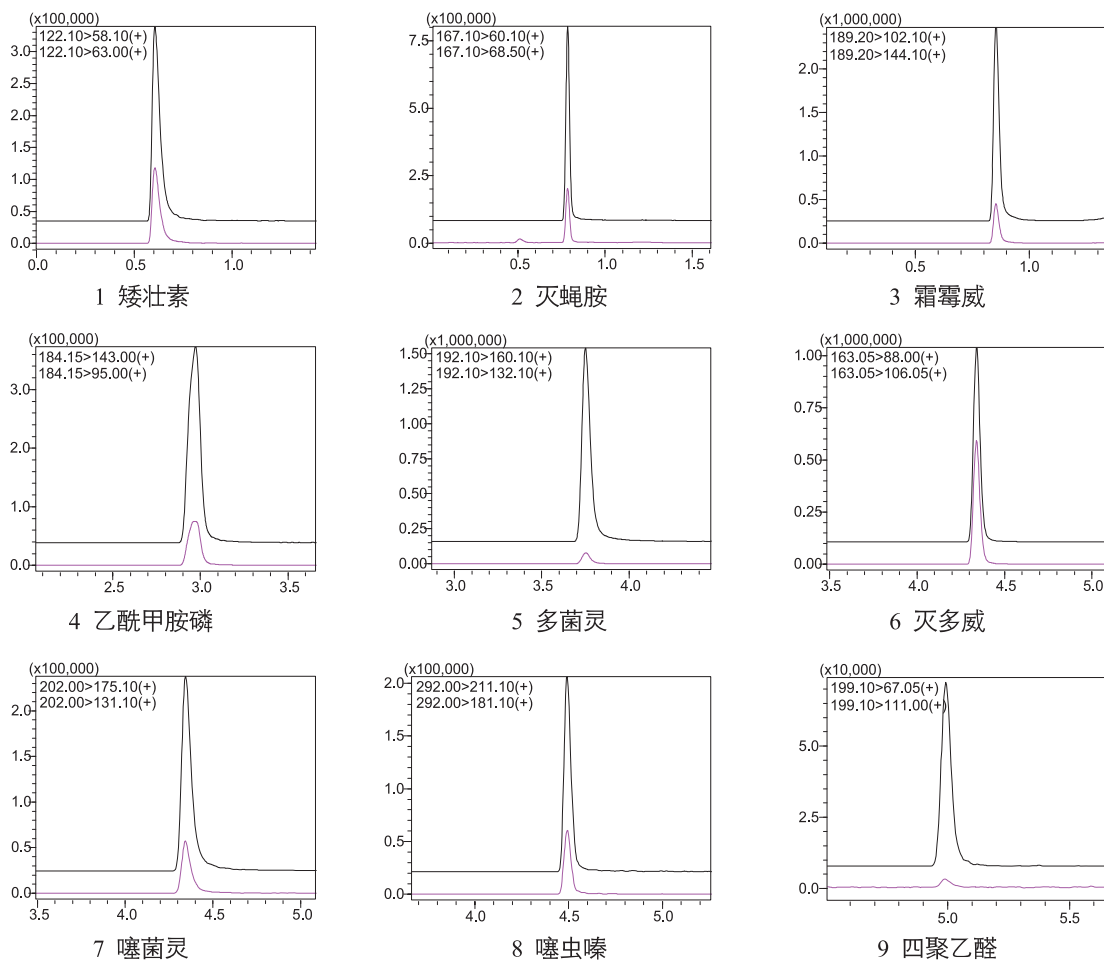
1.3 样品制备

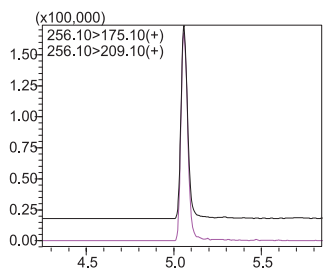
样品前处理方法：参照《GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》中样品前处理方法。

标准溶液配制：用甲醇配制 500 mg/L 69 种混合标准溶液，逐级稀释成 0.5 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L 和 100.0 μg/L 的不同浓度的标准样品。

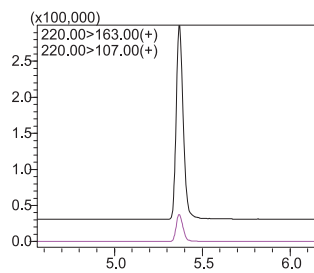
结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

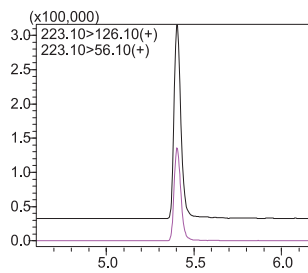




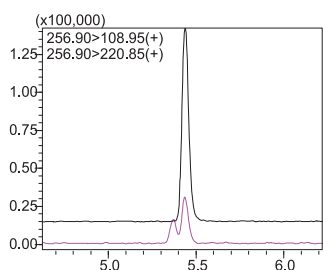
10 吡虫啉



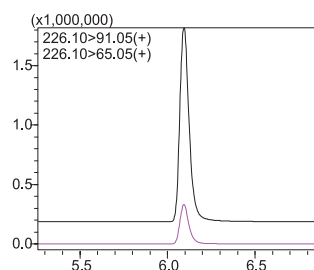
11 3-羟基克百威



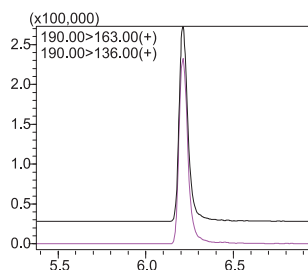
12 啶虫脒



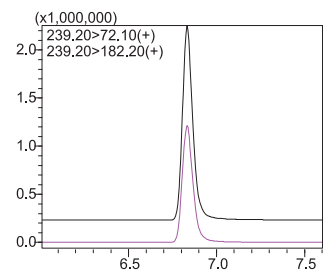
13 敌百虫



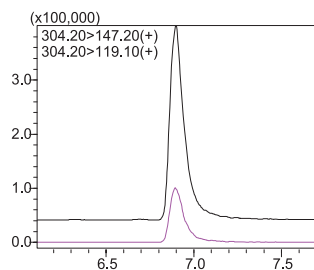
14 6-苄氨基腺嘌呤



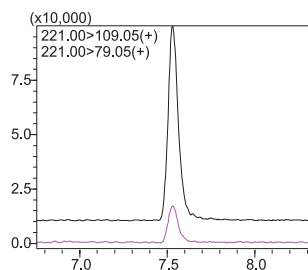
15 三环唑



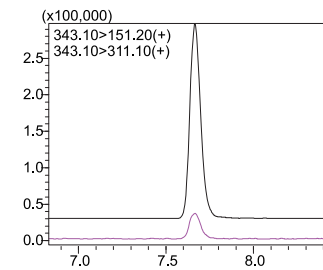
16 抗蚜威



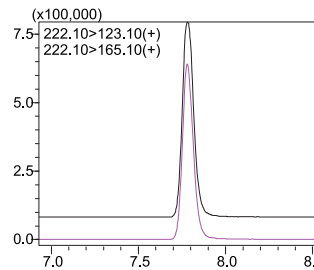
17 丁苯吗啉



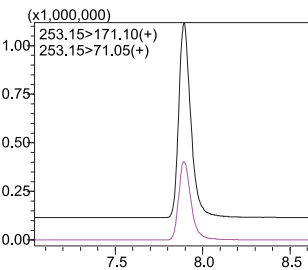
18 敌敌畏



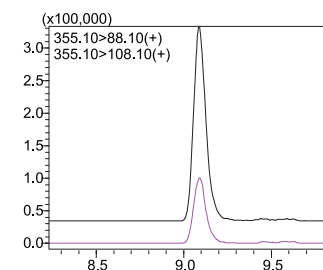
19 甲基硫菌灵



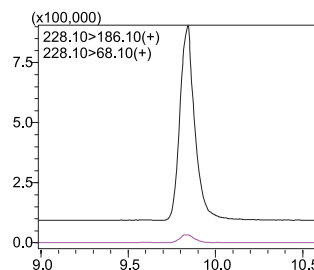
20 克百威



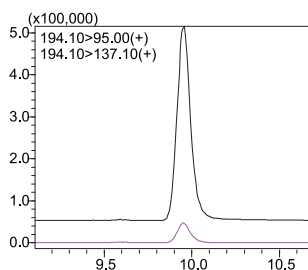
21 环嗪酮



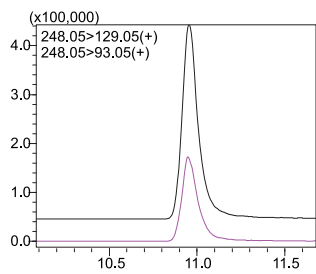
22 硫双威



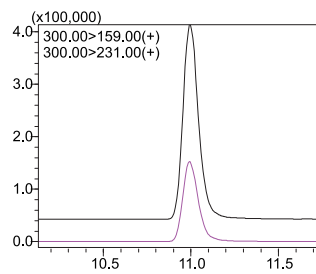
23 莠灭净



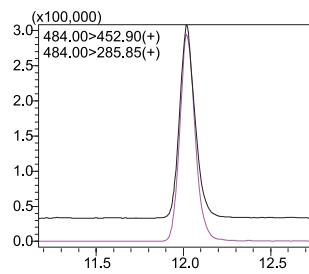
24 异丙威



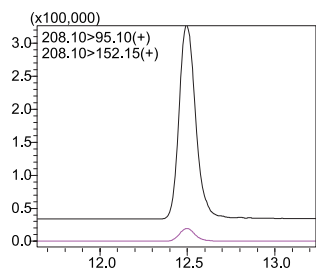
25 氯吡啶



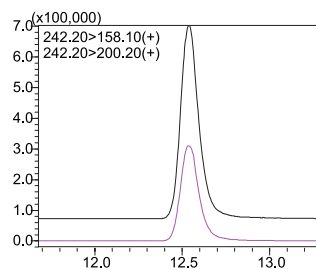
26 氧环唑



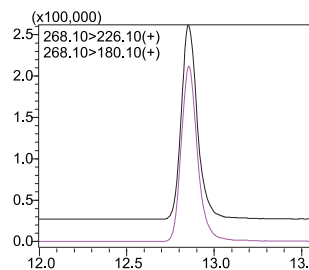
27 氯虫苯甲酰胺



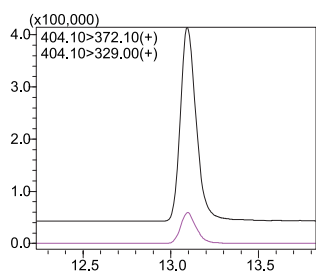
28 仲丁威



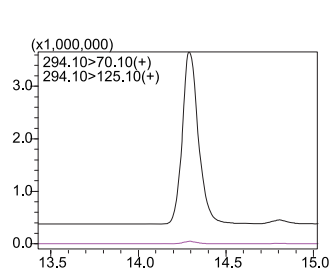
29 扑草净



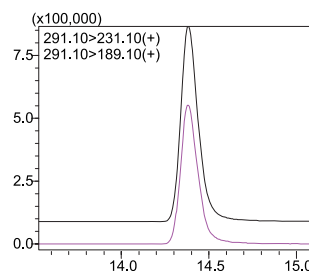
30 乙霉威



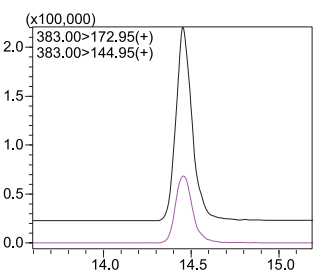
31 啉菌酯



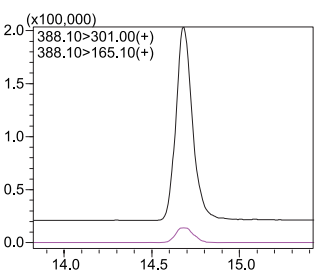
32 多效唑



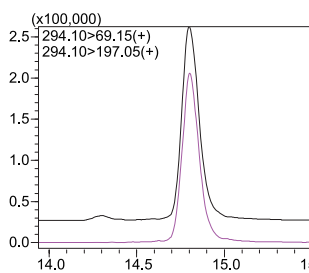
33 稻温灵



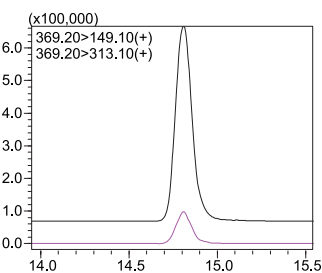
34 氟吡菌胺



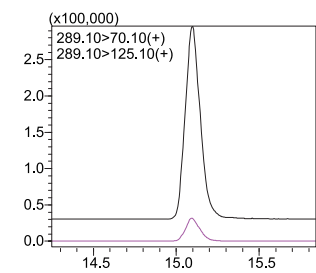
35 烯酰吗啉



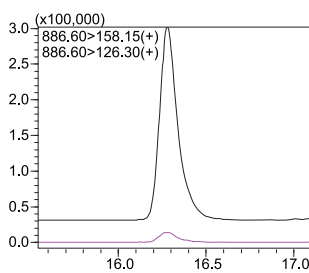
36 三唑酮



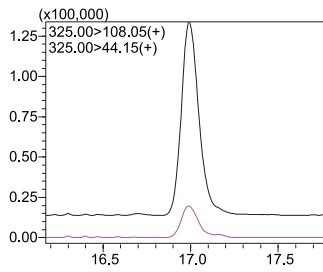
37 甲氧虫酰肼



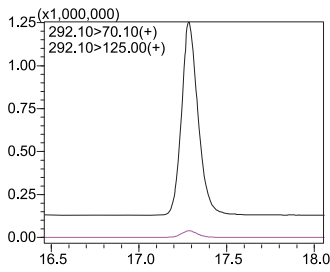
38 腈菌唑



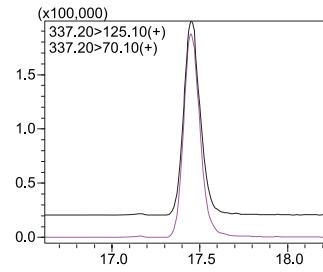
39 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐



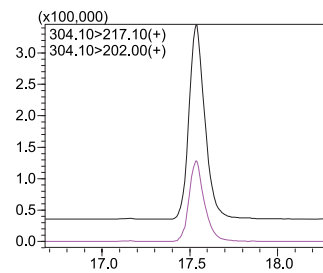
40 氟霜唑



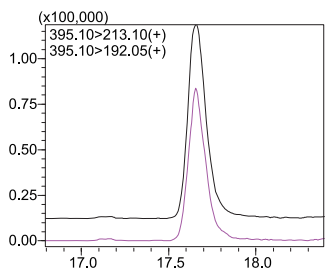
41 烯效唑



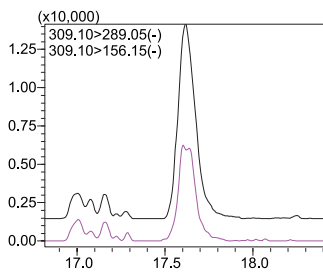
42 腈苯唑



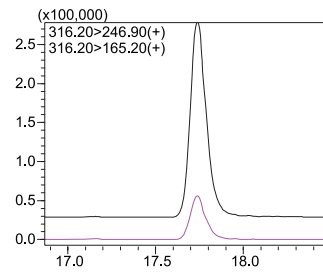
43 苯线磷



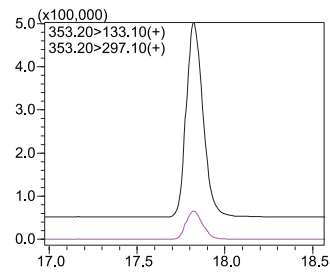
44 鱼藤酮



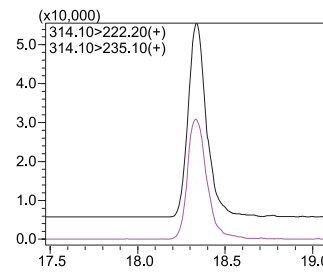
45 除虫脲



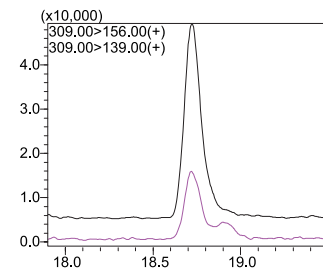
46 氟硅唑



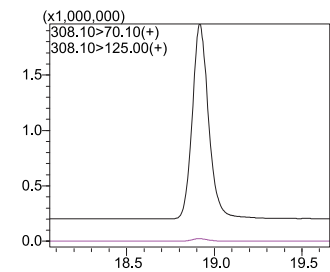
47 虫酰肼



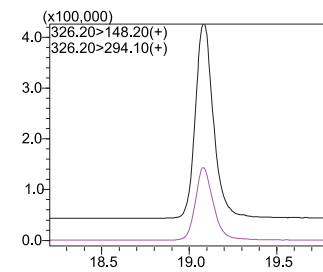
48 醚菌酯



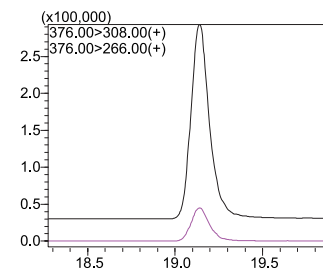
49 灭幼脲



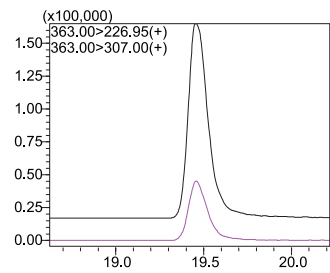
50 戊唑醇



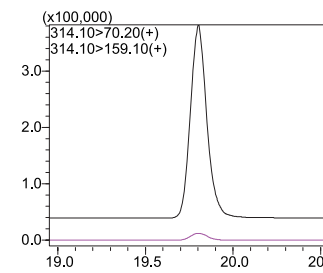
51 苯霜灵



52 咪鲜胺



53 蝇毒磷



54 己唑醇

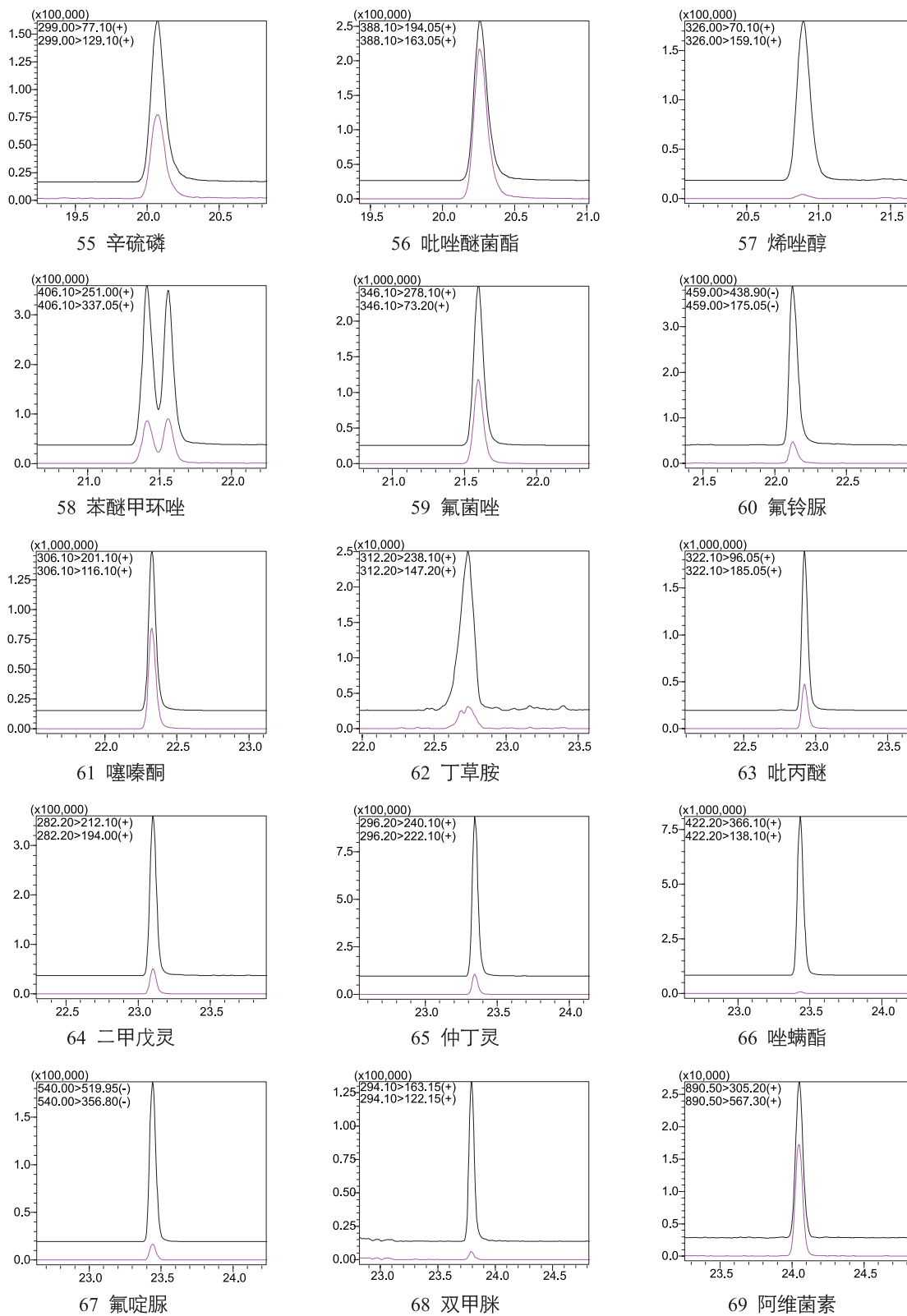


图1 六十九种农药标准样品的MRM色谱图 (10.0 μg/L)

2.2 线性关系

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

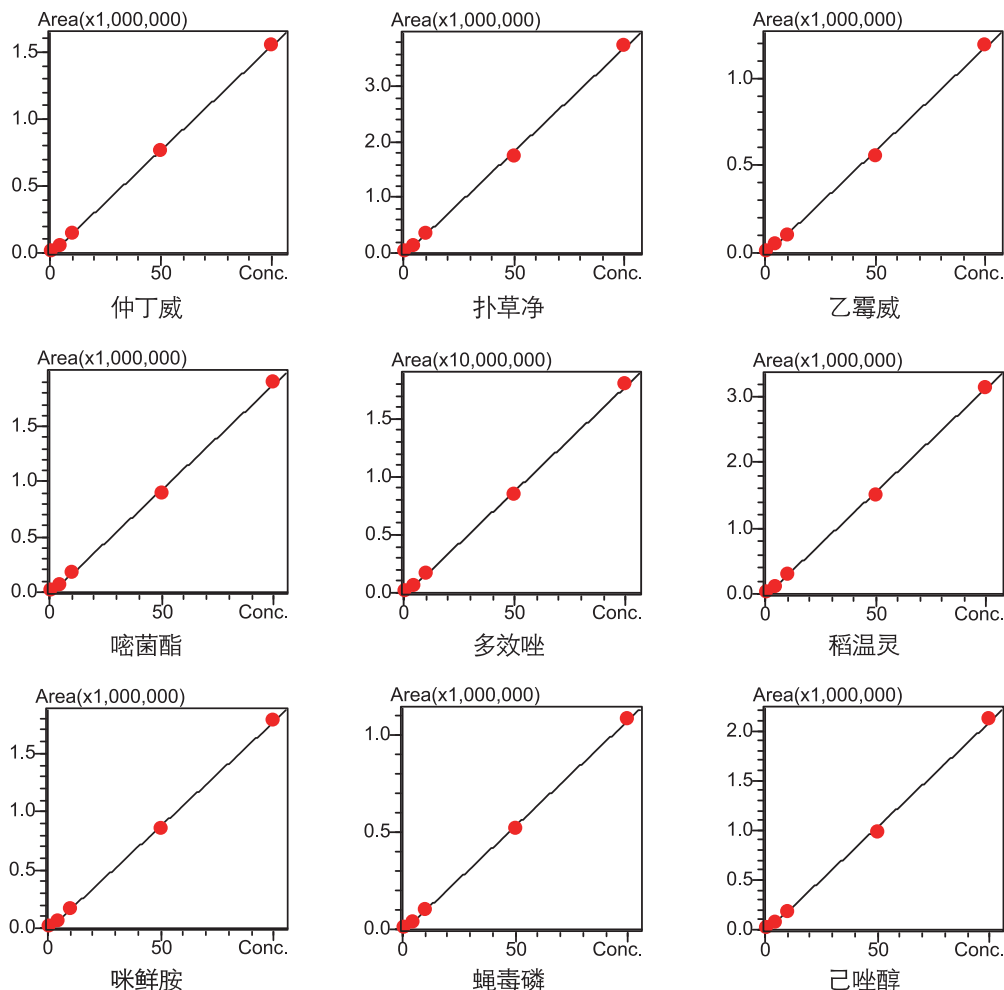


图2 部分农药标准工作曲线

表3 六十九种农药的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数R	线性范围 (μg/L)	检出限 (μg/L)
1	矮壮素	$Y = (13597.5)X + (-23796.9)$	0.9997	1~100	0.25
2	灭蝇胺	$Y = (21760.7)X + (65491.8)$	0.9992	1~100	0.10
3	霜霉威	$Y = (40272.9)X + (-74415.3)$	0.9963	0.5~50	0.04
4	乙酰甲胺磷	$Y = (7218.71)X + (-6989.78)$	0.9998	1~100	0.57
5	多菌灵	$Y = (42188.3)X + (-38200.4)$	0.9997	1~100	0.20
6	灭多威	$Y = (13681.4)X + (-1312.68)$	0.9997	1~100	0.03
7	噻菌灵	$Y = (7451.13)X + (-7734.95)$	0.9999	1~100	0.27
8	噻虫嗪	$Y = (3794.51)X + (-3993.28)$	0.9997	1~100	0.26
9	四聚乙醛	$Y = (1458.28)X + (-1484.79)$	0.9998	1~100	0.62
10	吡虫啉	$Y = (3149.84)X + (-4665.83)$	0.9996	1~100	0.34
11	3-羟基克百威	$Y = (5012.74)X + (-4956.81)$	0.9999	1~100	0.40

12	啉虫脒	$Y = (5397.60)X + (-4963.54)$	0.9997	1~100	0.27
13	敌百虫	$Y = (1811.48)X + (262.979)$	0.9999	5~500	0.80
14	6-苄氨基腺嘌呤	$Y = (43603.0)X + (-57337.6)$	0.9996	1~100	0.03
15	三环唑	$Y = (6203.98)X + (-5978.33)$	0.9997	1~100	0.10
16	抗蚜威	$Y = (54283.2)X + (-56091.2)$	0.9998	1~100	0.02
17	丁苯吗啉	$Y = (14230.0)X + (-12131.5)$	0.9999	1~100	0.05
18	敌敌畏	$Y = (1937.11)X + (-1096.68)$	0.9999	1~100	0.82
19	甲基硫菌灵	$Y = (7854.53)X + (-6713.20)$	0.9999	1~100	0.06
20	克百威	$Y = (20991.4)X + (-22156.5)$	0.9998	1~100	0.05
21	环嗪酮	$Y = (33659.2)X + (-27161.6)$	0.9999	1~100	0.18
22	硫双威	$Y = (9938.89)X + (-12694.0)$	0.9997	1~100	0.21
23	莠灭净	$Y = (36652.6)X + (-40118.8)$	0.9997	1~100	0.04
24	异丙威	$Y = (19310.8)X + (-18117.0)$	0.9999	1~100	0.14
25	氯吡脞	$Y = (22787.9)X + (-32133.4)$	0.9996	1~100	0.33
26	氧环唑	$Y = (19547.3)X + (-21477.5)$	0.9998	1~100	0.12
27	氯虫苯甲酰胺	$Y = (10178.4)X + (-9147.32)$	0.9998	1~100	0.86
28	仲丁威	$Y = (15613.0)X + (-12996.1)$	0.9999	1~100	0.06
29	扑草净	$Y = (37614.8)X + (-48017.4)$	0.9996	1~100	0.05
30	乙霉威	$Y = (11886.9)X + (-13817.0)$	0.9994	1~100	0.10
31	啞菌酯	$Y = (19066.0)X + (-25241.9)$	0.9997	1~100	0.33
32	多效唑	$Y = (180410)X + (-262347)$	0.9995	1~100	0.07
33	稻温灵	$Y = (31633.7)X + (-33875.5)$	0.9997	1~100	0.07
34	氟吡菌胺	$Y = (180410)X + (-262347)$	0.9998	1~100	0.24
35	烯酰吗啉	$Y = (10354.4)X + (-8814.84)$	0.9998	1~100	0.04
36	三唑酮	$Y = (11552.8)X + (-15140.7)$	0.9997	1~100	0.25
37	甲氧虫酰肼	$Y = (32427.5)X + (-32597.2)$	0.9998	1~100	0.08
38	腈菌唑	$Y = (15394.5)X + (-18341.2)$	0.9996	1~100	0.07
39	甲氨基阿维菌素 苯甲酸盐	$Y = (13215.3)X + (-15169.7)$	0.9997	1~100	0.02
40	氰霜唑	$Y = (8411.29)X + (-8062.72)$	0.9999	1~100	0.07
41	烯效唑	$Y = (69172.5)X + (-93756.7)$	0.9996	1~100	0.18
42	腈苯唑	$Y = (11484.9)X + (-15960.1)$	0.9996	1~100	0.11
43	苯线磷	$Y = (16894.5)X + (-21155.0)$	0.9998	1~100	0.17
44	鱼藤酮	$Y = (5826.03)X + (-5322.59)$	0.9998	1~100	0.30
45	除虫脲	$Y = (693.296)X + (-948.735)$	0.9999	5~100	0.71
46	氟硅唑	$Y = (15105.5)X + (-15687.4)$	0.9999	1~100	0.13
47	虫酰肼	$Y = (26122.3)X + (-19518.8)$	0.9998	1~100	0.05
48	醚菌酯	$Y = (2453.17)X + (-3494.64)$	0.9998	5~100	0.41
49	灭幼脲	$Y = (2233.39)X + (-3310.43)$	0.9994	5~500	3.51
50	戊唑醇	$Y = (101740)X + (-126946)$	0.9997	1~100	0.12
51	苯霜灵	$Y = (23680.9)X + (-32613.8)$	0.9998	1~100	0.11
52	咪鲜胺	$Y = (17897.4)X + (-19627.2)$	0.9998	1~100	0.24
53	蝇毒磷	$Y = (10862.4)X + (-13078.4)$	0.9998	1~100	0.30

54	己唑醇	$Y = (21167.2)X + (-28806.4)$	0.9994	1~100	0.05
55	辛硫磷	$Y = (8906.01)X + (-11943.0)$	0.9997	1~100	0.33
56	吡唑醚菌酯	$Y = (13438.3)X + (-10138.3)$	0.9998	1~100	0.04
57	烯唑醇	$Y = (9595.59)X + (-9274.54)$	0.9996	1~100	0.09
58	苯醚甲环唑	$Y = (15940.9)X + (-20851.8)$	0.9996	1~100	0.32
59	氟菌唑	$Y = (105064)X + (-125242)$	0.9997	1~100	0.05
60	氟铃脲	$Y = (14021.5)X + (42909.9)$	0.9960	0.5~50	0.03
61	噻嗪酮	$Y = (48357.6)X + (-55051.4)$	0.9998	1~100	0.05
62	丁草胺	$Y = (933.780)X + (-1548.07)$	0.9998	1~100	0.92
63	吡丙醚	$Y = (49697.0)X + (-64499.1)$	0.9996	1~100	0.05
64	二甲戊灵	$Y = (9622.03)X + (-6197.75)$	0.9998	1~100	0.22
65	仲丁灵	$Y = (22291.9)X + (-25129.8)$	0.9996	1~100	0.08
66	唑螨酯	$Y = (206972)X + (-261067)$	0.9997	1~100	0.03
67	氟啶脲	$Y = (4850.9)X + (8304.3)$	0.9986	0.5~50	0.09
68	双甲脒	$Y = (179568)X + (-191503)$	0.9997	1~100	0.31
69	阿维菌素	$Y = (776.0)X + (-1480.6)$	0.9999	5~500	1.72

2.3 精密度实验

对 10.0 µg/L 和 50.0 µg/L 混合标准溶液连续 6 次进样，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。2 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.03~0.56% 和 0.74~6.63% 之间，仪器精密度良好。

表4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	样品名称	RSD% (10.0 µg/L)		RSD% (50.0 µg/L)	
		R.T	Area	R.T	Area
1	矮壮素	0.14	2.12	0.11	1.57
2	灭蝇胺	0.56	2.86	0.30	1.45
3	霜霉威	0.12	1.43	0.10	0.86
4	乙酰甲胺磷	0.33	4.51	0.22	2.63
5	多菌灵	0.10	2.87	0.13	2.34
6	灭多威	0.08	3.15	0.08	3.19
7	噻菌灵	0.22	3.99	0.18	3.22
8	噻虫嗪	0.10	4.31	0.09	2.95
9	四聚乙醛	0.08	5.18	0.08	4.02
10	吡虫啉	0.10	4.11	0.05	3.16
11	3-羟基克百威	0.07	4.28	0.06	2.62
12	啶虫脒	0.05	4.18	0.08	1.32
13	敌百虫	0.07	6.13	0.08	4.43
14	6-苄氨基腺嘌呤	0.06	1.95	0.05	1.70
15	三环唑	0.05	3.75	0.05	2.86
16	抗蚜威	0.07	3.33	0.06	3.51
17	丁苯吗啉	0.15	2.49	0.06	4.16
18	敌敌畏	0.07	3.73	0.03	3.36
19	甲基硫菌灵	0.12	3.19	0.09	2.50

20	克百威	0.06	2.71	0.04	1.75
21	环嗪酮	0.07	1.96	0.07	0.82
22	硫双威	0.08	1.09	0.05	2.08
23	莠灭净	0.08	1.78	0.05	3.26
24	异丙威	0.09	3.02	0.04	2.10
25	氯吡啶	0.06	4.53	0.05	1.31
26	氧环唑	0.09	2.84	0.06	2.77
27	氯虫苯甲酰胺	0.04	3.39	0.06	1.20
28	仲丁威	0.07	1.90	0.03	1.66
29	扑草净	0.04	3.16	0.06	2.62
30	乙霉威	0.03	3.34	0.06	1.44
31	啉菌酯	0.08	2.97	0.04	1.81
32	多效唑	0.05	2.06	0.03	1.96
33	稻温灵	0.05	2.20	0.03	0.90
34	氟吡菌胺	0.09	4.11	0.03	3.06
35	烯酰吗啉	0.06	2.18	0.04	1.91
36	三唑酮	0.07	2.45	0.02	1.36
37	甲氧虫酰肼	0.07	2.05	0.04	1.21
38	腈菌唑	0.06	2.69	0.03	1.90
39	甲氨基阿维菌素 苯甲酸盐	0.06	1.71	0.05	1.74
40	氰霜唑	0.06	5.25	0.03	0.74
41	烯效唑	0.04	1.80	0.02	2.14
42	腈苯唑	0.08	4.20	0.03	1.76
43	苯线磷	0.07	2.95	0.03	2.33
44	鱼藤酮	0.04	3.73	0.06	3.26
45	除虫脲	0.08	6.49	0.08	5.02
46	氟硅唑	0.04	2.00	0.04	2.34
47	虫酰肼	0.05	1.60	0.03	2.78
48	醚菌酯	0.10	2.75	0.06	5.44
49	灭幼脲	0.04	4.87	0.05	3.46
50	戊唑醇	0.04	1.71	0.03	2.70
51	苯霜灵	0.01	2.53	0.04	4.28
52	咪鲜胺	0.03	2.51	0.04	0.92
53	蝇毒磷	0.07	2.98	0.04	2.06
54	己唑醇	0.05	0.81	0.02	2.48
55	辛硫磷	0.03	2.21	0.03	1.29
56	吡唑醚菌酯	0.05	2.87	0.03	1.74
57	烯唑醇	0.07	1.60	0.06	1.46
58	苯醚甲环唑	0.04	2.29	0.03	2.15
59	氟菌唑	0.03	3.14	0.02	2.17
60	氟铃脲	0.02	1.21	0.02	2.29
61	噻嗪酮	0.02	2.41	0.02	1.43
62	丁草胺	0.05	6.63	0.06	5.31

63	吡丙醚	0.02	2.03	0.02	1.63
64	二甲戊灵	0.02	4.81	0.02	2.03
65	仲丁灵	0.02	4.04	0.02	2.10
66	唑螨酯	0.02	1.44	0.02	2.59
67	氟啶脲	0.02	3.03	0.02	2.38
68	双甲脒	0.02	2.18	0.02	2.82
69	阿维菌素	0.03	5.14	0.02	4.76

2.4 灵敏度分析

用 1.3 中配制的浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的基质加标溶液进样分析，六十九种农药的最低检出限 ($S/N=3$, LOD 表示) 结果如表 3 所示。

2.5 基质加标实验

用完全空白油麦菜基质按照 1.3 进行处理后加混标至浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ ，平行 3 份样品测定回收率和 RSD。具体结果如表 5，样品加标回收率在 92.4 ~ 115.5% 之间。

表5 加标样的回收率结果 (n=3)

No.	样品名称	平均回收率 (%)	RSD%	No.	样品名称	平均回收率 (%)	RSD%
1	矮壮素	102.3	2.80	36	三唑酮	112.0	4.76
2	灭蝇胺	94.4	3.56	37	甲氧虫酰肼	103.8	2.22
3	霜霉威	92.4	3.74	38	腈菌唑	109.0	2.59
4	乙酰甲胺磷	98.4	3.56	39	甲氨基阿维菌素 苯甲酸盐	102.7	5.44
5	多菌灵	104.4	2.83	40	氰霜唑	106.9	3.42
6	灭多威	105.3	2.67	41	烯效唑	109.8	3.75
7	噻菌灵	103.3	2.36	42	腈苯唑	111.8	3.65
8	噻虫嗪	105.4	4.59	43	苯线磷	111.7	2.56
9	四聚乙醛	97.4	3.56	44	鱼藤酮	114.5	3.45
10	吡虫啉	102.3	3.06	45	除虫脲	99.9	3.45
11	3-羟基克百威	103.4	3.80	46	氟硅唑	111.1	3.38
12	啶虫脒	98.9	3.88	47	虫酰肼	108.7	3.56
13	敌百虫	96.5	3.76	48	醚菌酯	113.2	3.66
14	6-苄氨基腺嘌呤	96.2	2.04	49	灭幼脲	109.9	3.45
15	三环唑	104.5	2.03	50	戊唑醇	112.3	4.55
16	抗蚜威	95.6	2.13	51	苯霜灵	112.5	2.89
17	丁苯吗啉	105.0	3.40	52	咪鲜胺	102.4	3.61
18	敌敌畏	111.0	3.27	53	蝇毒磷	110.7	3.09
19	甲基硫菌灵	112.3	4.55	54	己唑醇	114.4	2.79
20	克百威	108.9	3.02	55	辛硫磷	110.2	2.95
21	环嗪酮	106.9	3.59	56	吡唑醚菌酯	107.6	4.43
22	硫双威	110.9	4.57	57	烯唑醇	110.2	3.59
23	莠灭净	113.4	2.54	58	苯醚甲环唑	108.3	3.47
24	异丙威	95.4	3.94	59	氟菌唑	108.2	4.12
25	氯吡脲	108.9	5.09	60	氟铃脲	103.8	1.82

26	氧环唑	98.7	3.45	61	噻嗪酮	107.0	2.34
27	氯虫苯甲酰胺	107.6	3.02	62	丁草胺	102.7	3.17
28	仲丁威	106.7	3.44	63	吡丙醚	106.9	4.55
29	扑草净	115.5	4.56	64	二甲戊灵	109.8	4.80
30	乙霉威	108.9	2.89	65	仲丁灵	101.8	4.67
31	啉菌酯	105.6	4.35	66	唑螨酯	111.7	4.06
32	多效唑	108.9	4.72	67	氟啶脲	112.5	4.76
33	稻温灵	108.6	4.03	68	双甲脒	93.1	3.22
34	氟吡菌胺	106.6	3.56	69	阿维菌素	101.1	2.59
35	烯酰吗啉	114.8	4.04				

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-8040 联用测定蔬菜样品中六十九种农药的方法，该方法在 30 min 内完成六十九种农药的分离。不同浓度的精密度实验结果表明：保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.03~0.56% 和 0.74~6.63% 之间，仪器精密度良好；校准曲线相关系数均大于 0.9963，方法检出限 0.02~3.51 $\mu\text{g/L}$ 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。