

# GPC-GC-MS/MS 法同时测定烟草中 127 种农药残留

## GCMSMS-043

**摘要：** 本文建立了在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 GPC-GC-MS/MS 同时测定烟草中 127 种农药残留的分析方法。以 QuEChERS 技术快速提取烟草中残留农药，经过在线 GPC 净化烟草中的色素、生物碱等大分子物质，通过串联质谱的 MRM 方式，有效降低复杂基质干扰及农药组分重叠的相互串扰。在 0.001~0.1 mg/L 的浓度范围内，农药的线性相关系数均在为 0.999 以上，对 0.005 mg/L 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 在 5% 以下。在 0.05 mg/kg 的加标浓度下，加标回收率在 70~100% 之间，多数农药的最低检出限为 0.001 mg/L 以下，完全满足日常监测对烟草中农药测定要求，为烟草中农残检测提供了一个快速、简便、准确的测定方法提供借鉴。

**关键词：** GPC-GC-MS/MS 烟草 农药残留

烟草作为一种吸食品，其安全性已得到广泛关注。烟草在生长及贮存过程中，会受到病虫害的影响，因此，各种农药（包括除草剂、杀虫剂、杀菌剂等）的使用，不可避免造成烟叶上的农药残留。鉴于农药残留对食品安全及人类健康的影响，国际烟草科学研究合作中心（CORESTA）于 2003 年 12 月提出了烟草中 99 中农药的指导性残留量，并于 2008 年 6 月修订为 118 种。

国内外对于烟草中农药残留的分析，检测方法多为气相色谱法、气相色谱-质谱联用法和液相色谱法等，

其中前处理方法多为索氏提取、微波辅助提取、加速溶剂萃取等，这些方法的处理过程中大多存在操作费时、溶剂消耗多、样品用量大等缺点，不适合大批量样品的检测。

本文采用 QuEChERS 技术对烟草样品进行一次前处理提取、利用在线 GPC 净化技术去除烟草中的农药干扰物，结合三重四极杆气质联用仪（GC-MS/MS）的多反应监测（MRM）技术，实现烟草中多农药残留的测定，有利用提高检测效率。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪（GPC-GC-MS/MS）

### 1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200(2 mm×150 mm)

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40℃

进样量：10 μL

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5 m×0.53 mm

预柱：Rtx-5 MS, 5 m×0.25 mm×0.25 μm

分析柱：Rtx-5 MS, 25 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：82℃ (5 min)\_15℃ /min\_

200℃ (0 min)\_20℃ /min\_280 (1.13 min)

PTV 进样口温度程序：120℃ (5 min)\_100℃ /min\_280℃ (11.5 min)

进样口压力程序：120 kPa(0 min)\_100 kPa/min\_

180 kPa(4.4 min)\_(-49.8 kPa/min)\_120 kPa (11.8 min)

隔垫吹扫程序：5.0 mL/min\_(-10 mL/min)\_

0 mL/min(6 min)\_10 mL/min\_5 mL/min (11 min)

不分流进样时间：7 min；

溶剂切割时间：9 min

接口温度：280℃；离子源温度：230℃

采集方式：MRM，采集条件见表 1

### 1.3 样品处理

1.3.1 烟叶样品制备 烟叶样品在 50℃下烘干、粉碎，避光低温保存。

1.3.2 样品提取 称取 2 g 烟末于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 水浸润，静置 10 min。加 10 mL 1% 醋酸乙腈和一定量的灭蚊灵内标物，漩涡震荡，加入 4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠和 5 mL 甲苯，立即震荡，防止无水硫酸镁结块，离心 10 min。

1.3.3 样品净化 移取 5 mL 样品提取液于 10 mL 离心管中，加入 500 mg 无水硫酸镁和 150 mg PSA，漩涡震荡，离心。吸取上清液过膜后上 GPC-GCMSMS 分析。

表1 组分名称、保留时间及特征离子

No.	农药名称	英文名称	保留时间(min)	CAS号	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	联苯	Biphenyl	13.317	92-52-4	154>128	22	154>115	24
2	速灭磷	Mevinphos	13.858	7786-34-7	192>164	4	192>127	12
3	虫螨畏	Methacrifos	14.970	62610-77-9	240>208	4	240>180	10
4	杀虫环	Thiocyclam	15.085	31895-21-3	135>71	8	135>56	24
5	禾草敌	Molinate	15.685	2212-67-1	126>55	14	126>83	6
6	灭线磷	Ethoprophos	17.069	13194-48-4	200>158	6	200>114	14
7	氯苯胺灵	Chlorpropham	17.445	101-21-3	213>171	6	213>127	14
8	苯氟磺胺代谢物	Dichlofluanid metabolite	17.484	/	200>45	8	200>108	14
9	蔬果磷	Salithion	17.528	3811-49-2	216>201	10	216>183	10
10	氟落灵	Benfluralin	17.643	1861-40-1	292>264	8	292>206	12
11	克线丹	Cadusafos	17.815	95465-99-9	159>131	8	159>97	18
12	甲拌磷	Phorate	17.884	298-02-2	260>75	8	260>231	4
13	$\alpha$ -六六六	.alpha.-Lindane	18.057	319-84-6	219>183	8	219>147	20
14	氯硝胺	Dicloran	18.397	99-30-9	206>176	10	206>160	16
15	莠去津	Atrazine	18.797	1912-24-9	215>58	14	215>200	6
16	$\beta$ -六六六	.beta.-Lindane	18.813	319-85-7	219>183	8	219>147	20
17	灭草灵	Swep	18.815	1918-18-9	219>187	8	219>174	14
18	$\gamma$ -六六六林丹	.delta.-Lindane	18.976	58-89-9	219>183	8	219>147	20
19	百快隆	Pyroquilon	19.003	57369-32-1	173>130	24	173>117	22
20	杀螟腈	Cyanophos	19.058	2636-26-2	243>109	14	243>116	6
21	特丁硫磷	Terbufos	19.059	13071-79-9	231>175	14	231>129	26
22	地虫硫磷	Fonofos	19.145	944-22-9	246>109	18	246>137	6
23	二嗪磷	Diazinone	19.288	333-41-5	304>179	10	304>162	8
24	磷胺	Phosphamidon-1	19.347	13171-21-6	264>127	12	264>193	8
25	乙嘧硫磷	Etrimfos	19.719	38260-54-7	292>181	8	292>153	20
26	野麦畏	Triallate	19.773	2303-17-5	268>226	14	268>184	20
27	$\delta$ -六六六	.gama.-Lindane	19.784	319-86-8	219>183	10	219>145	22
28	磷胺	Phosphamidon	20.346	13171-21-6	264>127	12	264>193	8
29	除线磷	Dichlofenthion	20.347	97-17-6	279>223	14	279>251	8
30	甲基毒死蜱	Chloropyrifos-methyl	20.500	5598-13-0	286>93	22	286>271	14
31	溴丁酰草胺	Bromobutide	20.532	74712-19-9	232>114	8	232>176	10
32	噻草酮	Metribuzin	20.589	21087-64-9	198>82	14	198>110	10
33	甲基对硫磷	Methyl parathion	20.648	298-00-0	263>109	14	263>136	8
34	甲基立枯磷	Tolclofos-methyl	20.675	57018-04-9	265>250	14	265>93	24
35	硅氟唑	Simeconazole	20.765	149508-90-7	211>195	4	211>121	14
36	西草净	Simetryn	20.913	1014-70-6	213>170	12	213>185	8
37	皮蝇磷	Fenclorphos	20.977	299-84-3	285>270	16	285>93	24
38	除草定	Bromacil	21.017	314-40-9	205>188	14	205>162	14
39	氟硫草定	Dithiopyr	21.101	97886-45-8	354>306	8	354>286	14
40	甲基嘧啶磷	Pirimiphos methyl	21.273	29232-93-7	305>180	8	305>290	12

41	杀螟硫磷	Fenitrothion	21.319	122-14-5	277>260	6	277>109	14
42	(E)-甲基毒虫畏	(E)-Dimethylvinphos	21.462	71363-52-5	295>109	14	295>79	28
43	苯氟磺胺	Dichlofluanid	21.551	1085-98-9	224>123	8	224>77	28
44	马拉硫磷	Malathion	21.583	121-75-5	173>127	6	173>99	14
45	毒死蜱	Chlorpyrifos	21.744	2921-88-2	314>258	14	314>286	8
46	(Z)-甲基毒虫畏	(Z)-Dimethylvinphos	21.834	67628-93-7	295>109	14	295>93	12
47	倍硫磷	Fenthion	21.853	55-38-9	278>109	20	278>125	20
48	对硫磷	Parathion	21.950	56-38-2	291>109	14	291>137	6
49	四氯苯酞	Fthalide	22.221	27355-22-2	243>215	14	243>179	26
50	甲基溴硫磷	Bromophos methyl	22.326	2104-96-3	331>316	14	331>286	28
51	噻唑磷	Fosthiazate-1	22.383	98886-44-3	283>195	8	283>103	18
52	(E)-毒虫畏	Clofenvinfos	22.635	18708-86-6	323>267	14	323>295	6
53	异柳磷	Isofenphos	22.839	25311-71-1	213>121	14	213>185	6
54	甲苯氟磺胺	Tolylfluanid	22.883	731-27-1	238>137	14	238>91	28
55	(Z)-毒虫畏	Clofenvinfos	22.906	18708-87-7	323>267	16	323>295	6
56	氟虫腓	Fipronil	22.919	120068-37-3	367>213	30	367>255	22
57	稻丰散	Phenthoate	22.985	2597-03-7	274>125	20	274>246	6
58	双氯氰菌胺-1	Diclocymet-2	23.125	139920-32-4	277>221	14	277>155	26
59	灭菌丹	Folpet	23.253	133-07-3	260>130	14	260>95	20
60	杀扑磷	Methidathion	23.359	950-37-8	145>85	8	145>58	14
61	丙虫磷	Propaphos	23.493	7292-16-2	304>140	26	304>220	14
62	灭螨猛	Chinomethionat	23.502	2439-01-2	234>206	8	234>148	24
63	双氯氰菌胺-2	Diclocymet-2	23.557	139920-32-4	277>221	14	277>155	26
64	杀虫畏	Tetrachlorvinphos	23.570	961-11-5	329>109	20	329>314	18
65	$\alpha$ -硫丹	Endosulfan II	23.774	959-98-8	339>160	18	339>267	4
66	抑草磷	Butamifos	23.818	36335-67-8	286>202	14	286>185	30
67	苯线磷	Fenamiphos	24.080	22224-92-6	303>195	8	303>154	18
68	丙硫磷	Prothiofos	24.090	34643-46-4	309>239	14	309>281	10
69	纹枯胺	Flutolanil	24.114	66332-96-5	173>145	14	173>95	26
70	稻瘟灵	Isoprothiolane	24.169	50512-35-1	290>118	14	290>204	6
71	丙溴磷	Profenofos	24.220	41198-08-7	337>267	14	337>309	6
72	脱叶磷	Tribufos	24.430	78-48-8	258>202	4	258>147	10
73	腈菌唑	Myclobutanil	24.541	88671-89-0	179>125	14	179>152	8
74	噻嗪酮	Buprofezin	24.542	69327-76-0	172>57	14	172>131	6
75	苯氧菊酯	Kresoxim-methyl	24.563	143390-89-0	206>116	6	206>131	14
76	苄氯三唑醇	Dichlobutrazol	24.688	75736-33-3	270>159	14	270>201	8
77	氧环唑	Azaconazole	24.710	60207-31-0	217>173	14	217>145	26
78	除草醚	Nitrofen	24.975	1836-75-5	283>162	24	283>253	12
79	丙酯杀螨醇	Chloropropylate	25.205	5836-10-2	251>139	14	251>111	26
80	丰索磷	Fensulfothion	25.250	115-90-2	293>153	8	293>125	14
81	$\beta$ -硫丹	beta-Endosulfan	25.275	33213-65-9	339>267	8	339>160	16
82	乙硫磷	Ethion	25.365	563-12-2	231>175	14	231>185	12
83	恶霜灵	Oxadixyl	25.436	77732-09-3	163>132	8	163>117	24
84	三唑磷	Triazophos	25.750	24017-47-8	257>162	8	257>134	22

85	草枯醚	Chlornitrofen	26.034	1836-77-7	317>287	14	317>236	14
86	敌瘟磷	Edifenphos	26.107	17109-49-8	310>173	14	310>109	26
87	增效醚	Piperonyl butoxide	26.890	51-03-6	176>131	12	176>117	20
88	甲磺乐灵	Nitralin	26.940	4726-14-1	316>274	8	316>216	14
89	吡嗪硫磷	Pyridaphenthion	27.265	119-12-0	340>199	8	340>109	22
90	异菌脲	Iprodione	27.364	36734-19-7	314>245	12	314>56	22
91	溴克座-1	Bromuconazole-2	27.471	116255-48-2	295>173	14	295>145	36
92	苯硫磷	EPN	27.504	2104-64-5	169>141	8	169>77	22
93	氟氯菊酯	Bifenthrin	27.513	82657-04-3	181>166	12	181>153	8
94	哌草磷	Piperophos	27.568	24151-93-7	320>122	14	320>82	26
95	溴螨酯	Bromopropylate	27.583	18181-80-1	341>183	18	341>185	20
96	胺菊酯	Tetramethrin	27.604	7696-12-0	164>107	14	164>135	8
97	联苯腓酯	Bifenazate	27.695	149877-41-8	300>258	8	300>199	20
98	甲氰菊酯	Fenpropathrin	27.755	64257-84-7	265>210	12	265>172	14
99	甲羧除草醚	Bifenox	27.957	42576-02-3	341>310	10	341>281	12
100	溴克座	Bromuconazole-2	28.025	116255-48-2	295>173	14	295>145	36
101	氯甲酰草胺	Clomeprop	28.079	84496-56-0	288>120	22	288>169	16
102	呋吡菌胺	Furametpyr	28.113	123572-88-3	298>176	24	298>123	22
103	异菌脲代谢物	Iprodione metabolite	28.234	63637-89-8	329>142	10	329>127	14
104	伏杀磷	Phosalone	28.328	2310-17-0	182>111	14	182>138	8
105	恶嗪酮	Pentoxazone	28.356	110956-75-7	285>70	14	285>187	10
106	蚊蝇醚	Pyriproxyfen	28.589	95737-68-1	136>78	20	136>96	14
107	氰氟草酯	Cyhalofop-butyl	28.644	122008-85-9	357>256	10	357>229	14
108	苯噻草胺	Mefenacet	28.719	73250-68-7	192>136	14	192>109	24
109	灭蚁灵	mirex	28.892	2385-85-5	272>237	20	274>239	20
110	呋吡菌胺代谢物	Furametpyr metabolite	28.980	/	296>278	14	296>263	22
111	氟丙菊酯	Acrinathrin-2	29.048	101007-06-1	289>93	14	289>77	26
112	吡啶磷	Pyrazophos	29.061	13457-18-6	221>193	12	221>149	14
113	氯苯嘧啶醇	Fenarimol	29.108	60168-88-9	251>139	14	251>111	26
114	吡唑硫磷	Pyraclofos	29.415	89784-60-1	360>194	14	360>139	14
115	恶唑禾草灵(乙酯)	Fenoxaprop-ethyl	29.543	66441-23-4	361>288	12	361>261	12
116	别脱他	Bitertanol	29.829	55179-31-2	170>141	22	170>115	28
117	氟啶唑	Fluquinconazole	30.079	136426-54-5	340>298	20	340>313	14
118	氟氯氰菊酯-1	Cyfluthrin-1	30.588	68359-37-5	226>206	14	226>199	6
119	腈苯唑	Fenbuconazole	30.613	114369-43-6	198>129	10	198>102	24
120	氟氯氰菊酯-2	Cyfluthrin-2	30.717	68359-37-5	226>206	14	226>199	6
121	氟氯氰菊酯-3	Cyfluthrin-3	30.798	68359-37-5	226>206	14	226>199	6
122	氟氯氰菊酯-4	Cyfluthrin-4	30.856	68359-37-5	226>206	14	226>199	6
123	苄螨醚	Halfenprox	31.101	111872-58-3	263>235	14	263>117	14
124	氟氰戊菊酯-1	Flucythrinate-1	31.244	70124-77-5	199>157	8	199>107	22
125	氟氰戊菊酯-2	Flucythrinate-2	31.503	70124-77-5	199>157	8	199>107	22
126	硅醚菊酯	Silafluofen	31.641	105024-66-6	286>258	14	286>207	14

127	氰戊菊酯-1	Fenvalerate-1	32.209	51630-58-1	419>225	6	419>167	12
128	氟氰胺菊酯-1	Fluvalinate-1	32.364	69409-94-5	250>55	18	250>200	20
129	氟氰胺菊酯-2	Fluvalinate-2	32.453	69409-94-5	250>55	18	250>200	20
130	氰戊菊酯-2	Fenvalerate-2	32.479	51630-58-1	419>225	6	419>167	12
131	恶醚唑 -1	Difenoconazole-1	32.841	119446-68-3	323>265	14	323>202	28
132	恶醚唑 -2	Difenoconazole-2	32.934	119446-68-3	323>265	14	323>202	28
133	溴氰菊酯	Deltamethrin	33.259	52918-63-5	253>93	18	253>172	4
134	啞菌酯	Azoxystrobin	33.512	131860-33-8	344>329	16	344>183	24
135	恶唑菌酮	Famoxadone	33.850	131807-57-3	330>224	10	330>196	22
136	咯菌腈	Fludioxonil	34.336	131341-86-1	248>182	14	248>154	20

## 结果与讨论

### 2.1 色谱图

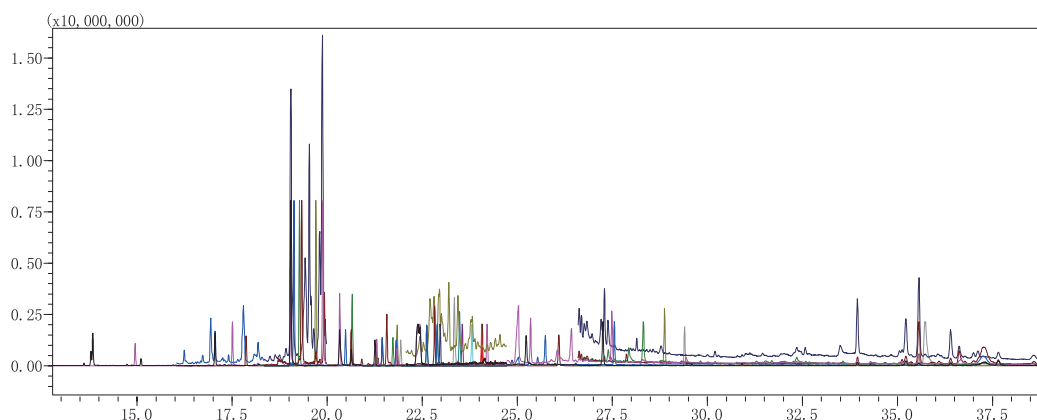
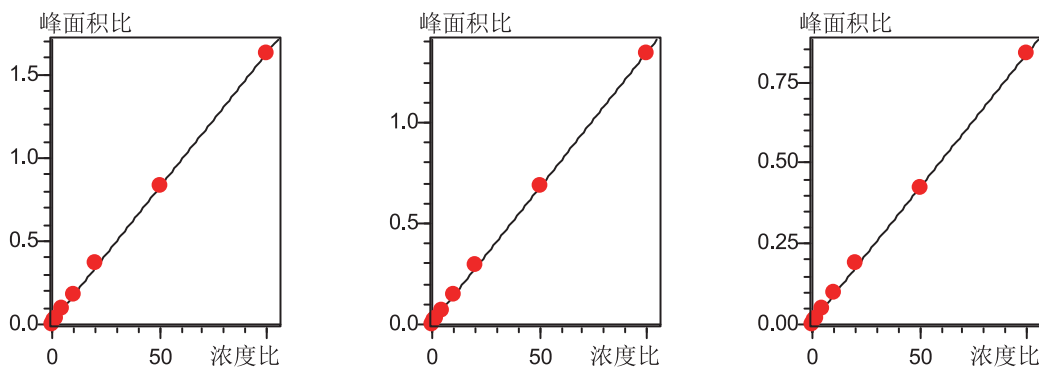


图1 部分农药标准品溶液(20 μg/L)的TIC谱图

### 2.2 线性范围

利用丙酮溶剂配制成浓度为 1、5、10、20、50、100 μg/L 的农残混合标准溶液。以 MRM 方式进行采集。以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线及 MRM 图，见下图 2 所示（因篇幅所限，仅列出部分农药），检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 0.005 mg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其峰面积的相对标准偏差 (RSD%)。化合物标准曲线的相关系数 ( $R^2$ )、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。



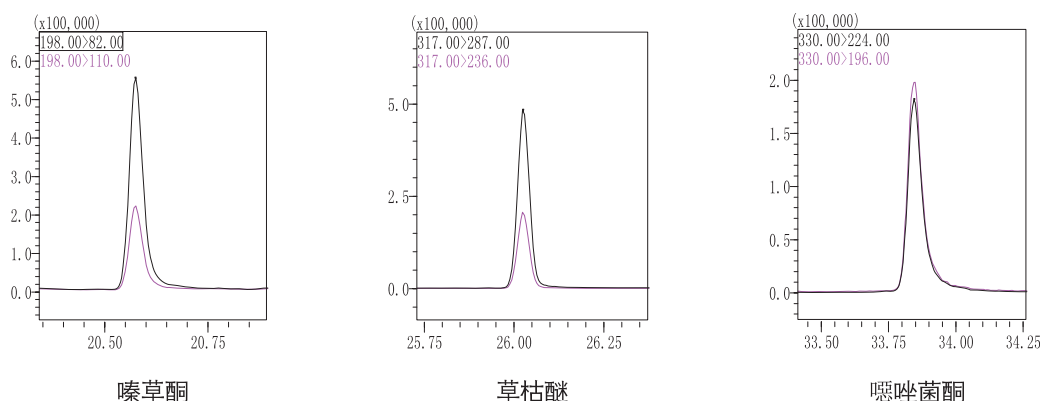


图2 部分农药的标准曲线及MRM图

表2 各物质标准曲线相关系数、最低检出限(LOD、 $\mu\text{g/L}$ )及峰面积的RSD(%、 $n=6$ )

No.	化合物名称	相关系数	检出限	RSD%	No.	化合物名称	相关系数	检出限	RSD%
1	联苯	0.9996	0.002	0.97	65	$\alpha$ -硫丹	0.9993	0.142	3.84
2	速灭磷	0.9992	0.078	2.96	66	抑草磷	0.9993	0.162	4.33
3	虫螨畏	0.9992	0.001	4.13	67	苯线磷	0.9991	0.060	2.52
4	杀虫环	0.9994	0.009	0.85	68	丙硫磷	0.999	0.032	3.95
5	禾草敌	0.9991	0.293	4.66	69	纹枯胺	0.9995	0.193	2.54
6	灭线磷	0.999	0.055	3.17	70	稻瘟灵	0.9992	0.195	3.12
7	氯苯胺灵	0.9991	0.061	2.57	71	丙溴磷	0.9995	0.023	3.38
8	苯氟磺胺代谢物	0.9993	0.003	2.16	72	脱叶磷	0.9997	1.000	3.70
9	蔬果磷	0.999	0.076	3.35	73	腈菌唑	0.999	0.124	4.16
10	氟落灵	0.9992	0.017	2.95	74	噻嗪酮	0.9996	0.561	3.31
11	克线丹	0.9991	0.024	4.09	75	苯氧菊酯	0.9996	0.120	1.60
12	甲拌磷	0.9991	0.001	4.74	76	苄氯三唑醇	0.9991	0.163	1.93
13	$\alpha$ -六六六	0.9990	0.011	0.80	77	氧环唑	0.9994	1.000	3.72
14	氯硝胺	0.9992	1.000	0.59	78	除草醚	0.9993	0.192	1.72
15	莠去津	0.9993	0.094	1.38	79	丙酯杀螨醇	0.9995	0.026	1.33
16	$\beta$ -六六六	0.9996	0.053	1.32	80	丰索磷	0.9995	0.239	4.14
17	灭草灵	0.9995	0.524	4.82	81	$\beta$ -硫丹	0.9995	0.837	4.58
18	$\gamma$ -六六六/林丹	0.9993	0.071	2.40	82	乙硫磷	0.999	0.275	2.89
19	百快隆	0.9993	0.355	1.03	83	恶霜灵	0.9991	0.141	5.39
20	杀螟腈	0.9994	0.012	3.91	84	三唑磷	0.9995	0.136	1.96
21	特丁硫磷	0.9994	0.112	3.42	85	草枯醚	0.9996	0.102	1.91
22	地虫硫磷	0.9992	0.019	4.56	86	敌瘟磷	0.9993	0.031	3.73
23	二嗪磷	0.9993	0.001	3.01	87	增效醚	0.9994	0.214	2.26
24	磷胺	0.999	0.072	3.95	88	甲磺乐灵	0.9991	0.752	5.80
25	乙噻硫磷	0.9993	0.001	3.30	89	哒嗪硫磷	0.9993	0.042	3.61
26	野麦畏	0.9991	0.065	2.05	90	异菌脲	0.9993	0.177	3.20
27	$\delta$ -六六六	0.9996	0.105	1.41	91	溴克座-1	0.9997	0.138	1.72
28	磷胺	0.9996	0.075	2.77	92	苯硫磷	0.9996	0.322	2.73

29	除线磷	0.9992	0.011	4.39	93	氟氯菊酯	0.9991	0.082	1.91
30	甲基毒死蜱	0.9993	0.027	3.52	94	哌草磷	0.9991	0.071	1.92
31	溴丁酰草胺	0.9992	0.016	2.19	95	溴螨酯	0.9994	0.009	0.48
32	噻草酮	0.9995	0.286	3.60	96	胺菊酯	0.9983	0.625	5.69
33	甲基对硫磷	0.9994	0.086	2.81	97	联苯肼酯	0.9995	0.336	5.20
34	甲基立枯磷	0.9996	0.047	4.02	98	甲氰菊酯	0.9991	0.169	5.05
35	硅氟唑	0.9994	0.327	4.25	99	甲羧除草醚	0.9993	0.138	4.22
36	西草净	0.9994	0.476	5.34	100	溴克座	0.9995	0.234	3.75
37	皮蝇磷	0.9994	0.040	1.15	101	氯甲酰草胺	0.9992	0.243	2.56
38	除草定	0.9990	0.200	4.10	102	呋吡菌胺	0.9994	0.129	3.09
39	氟硫草定	0.9993	0.001	2.22	103	异菌脲代谢物	0.9994	0.057	4.27
40	甲基嘧啶磷	0.9996	0.014	3.66	104	伏杀磷	0.9996	0.073	4.77
41	杀螟硫磷	0.9991	0.077	3.94	105	恶噻酮	0.9991	0.073	1.65
42	(E)-甲基毒虫畏	0.999	0.020	2.74	106	蚊蝇醚	0.9990	0.972	1.48
43	苯氟磺胺	0.9993	0.168	0.98	107	氰氟草酯	0.9992	0.030	1.63
44	马拉硫磷	0.999	0.105	3.93	108	苯噻草胺	0.9994	0.274	1.76
45	毒死蜱	0.999	0.026	4.55	109	氟丙菊酯	0.9999	1.000	6.97
46	(Z)-甲基毒虫畏	0.9992	0.031	3.98	110	吡啶磷	0.9997	0.420	3.70
47	倍硫磷	0.9996	0.072	4.20	111	氯苯嘧啶醇	0.9991	0.093	2.09
48	对硫磷	0.9997	0.084	2.43	112	吡唑硫磷	0.999	0.123	4.37
49	四氯苯酞	0.9992	0.090	3.53	113	恶唑禾草灵 (乙酯)	0.9994	0.037	1.47
50	甲基溴硫磷	0.9993	0.031	1.82	114	别脱他	0.9995	0.272	4.16
51	噻唑磷	0.9997	0.570	5.78	115	氟啶唑	0.998	0.070	1.50
52	(E)-毒虫畏	0.9991	0.017	2.69	116	氟氯氰菊酯	0.999	1.000	5.42
53	异柳磷	0.9992	0.103	2.64	117	腈苯唑	0.9992	0.068	2.69
54	甲苯氟磺胺	0.9990	0.072	2.01	118	苄螨醚	0.9998	0.667	4.26
55	(Z)-毒虫畏	0.999	0.017	3.80	119	氟氰戊菊酯	0.998	1.000	4.16
56	氟虫腈	0.9994	0.009	6.08	120	硅醚菊酯	0.9996	0.075	1.29
57	稻丰散	0.998	0.029	3.10	121	氰戊菊酯	0.997	1.000	6.87
58	双氯氰菌胺-1	0.9994	0.160	4.73	122	氟氰胺菊酯	0.999	1.000	4.72
59	灭菌丹	0.9999	0.196	3.68	123	恶醚唑	0.998	0.100	2.27
60	杀扑磷	0.9993	0.084	4.79	124	溴氰菊酯	0.9996	0.262	3.67
61	丙虫磷	0.9992	0.017	3.56	125	啉菌酯	0.9994	0.029	1.14
62	灭螨猛	0.9995	0.264	2.69	126	恶唑菌酮	0.9995	0.133	3.60
63	双氯氰菌胺-2	0.9996	0.299	5.98	127	咯菌腈	0.9994	0.222	1.78
64	杀虫畏	0.9993	0.021	4.93					

### 2.3 回收率测试

取 2 g 样品，加入一定量农药混标溶液，加标浓度为 0.05 mg/kg，平行处理 3 次，3 次平均回收率及 RSD (%) 如表 3 所示。

表3 样品加标回收

No.	化合物名称	平均回收率(%)	RSD(%)	No.	化合物名称	平均回收率(%)	RSD(%)
1	联苯	80.56	6.78	65	$\alpha$ -硫丹	73.91	6.20
2	速灭磷	85.01	1.02	66	抑草磷	92.91	0.39
3	虫螨畏	88.03	0.78	67	苯线磷	85.28	1.57
4	杀虫环	82.65	2.70	68	丙硫磷	71.31	1.00
5	禾草敌	84.10	3.06	69	纹枯胺	78.87	7.44
6	灭线磷	85.20	2.46	70	稻瘟灵	83.48	3.73
7	氯苯胺灵	80.80	6.69	71	丙溴磷	82.04	1.31
8	苯氟磺胺代谢物	94.98	2.13	72	脱叶磷	73.04	8.34
9	蔬果磷	89.11	2.02	73	腈菌唑	72.04	2.79
10	氟落灵	73.85	6.84	74	噻嗪酮	90.66	6.27
11	克线丹	83.73	0.80	75	苯氧菊酯	84.02	3.03
12	甲拌磷	82.64	0.76	76	苄氯三唑醇	70.68	5.96
13	$\alpha$ -六六六	85.34	0.94	77	氧环唑	71.52	6.63
14	氯硝胺	69.84	8.53	78	除草醚	88.59	3.80
15	莠去津	84.43	4.75	79	丙酯杀螨醇	84.71	5.03
16	$\beta$ -六六六	82.86	2.90	80	丰索磷	89.06	2.68
17	灭草灵	79.12	3.69	81	$\beta$ -硫丹	81.13	6.31
18	$\gamma$ -六六六林丹	81.95	4.61	82	乙硫磷	90.28	8.66
19	百快隆	82.37	6.09	83	恶霜灵	98.09	9.34
20	杀螟腈	93.10	1.01	84	三唑磷	85.00	4.22
21	特丁硫磷	85.22	1.28	85	草枯醚	80.36	5.49
22	地虫硫磷	83.28	0.63	86	敌瘟磷	88.35	4.54
23	二嗪磷	85.44	0.69	87	增效醚	93.48	8.54
24	磷胺	87.84	3.74	88	甲磺乐灵	89.78	8.22
25	乙嘧硫磷	85.12	0.87	89	吡嗪硫磷	91.26	6.11
26	野麦畏	74.18	1.98	90	异菌脲	90.96	2.78
27	$\delta$ -六六六	82.49	1.50	91	溴克座-1	91.72	3.67
28	磷胺	89.78	3.19	92	苯硫磷	76.11	6.36
29	除线磷	78.45	0.43	93	氟氯菊酯	67.69	8.47
30	甲基毒死蜱	82.26	0.27	94	啉草磷	85.16	2.00
31	溴丁酰草胺	79.75	5.90	95	溴螨酯	76.70	3.94
32	噻草酮	89.04	4.25	96	胺菊酯	84.27	6.01
33	甲基对硫磷	92.00	2.32	97	联苯肼酯	85.60	8.14
34	甲基立枯磷	85.00	1.14	98	甲氰菊酯	77.99	6.64
35	硅氟唑	84.64	8.96	99	甲羧除草醚	79.05	8.04
36	西草净	98.36	7.83	100	溴克座	92.00	3.96
37	皮蝇磷	76.44	4.06	101	氯甲酰草胺	77.50	5.13
38	除草定	93.94	4.04	102	呋吡菌胺	87.66	6.83
39	氟硫草定	78.76	6.22	103	异菌脲代谢物	89.35	2.12
40	甲基嘧啶磷	86.95	0.99	104	伏杀磷	79.79	5.12

41	杀螟硫磷	88.22	1.27	105	恶嗪酮	84.70	5.05
42	(E)-甲基毒虫畏	89.37	2.81	106	蚊蝇醚	92.44	6.78
43	苯氟磺胺	84.38	2.91	107	氰氟草酯	74.30	5.78
44	马拉硫磷	93.56	1.19	108	苯噻草胺	89.98	1.43
45	毒死蜱	80.69	1.02	109	氟丙菊酯	90.83	32.02
46	(Z)-甲基毒虫畏	88.76	3.56	110	吡啶磷	74.57	4.26
47	倍硫磷	82.12	0.25	111	氯苯嘧啶醇	81.76	4.11
48	对硫磷	84.06	1.33	112	吡唑硫磷	87.70	5.08
49	四氯苯酞	82.59	2.62	113	恶唑禾草灵(乙酯)	79.50	4.33
50	甲基溴硫磷	75.01	4.33	114	别脱他	87.69	4.09
51	噻唑磷	89.56	2.14	115	氟啶唑	83.60	4.33
52	(E)-毒虫畏	84.69	1.80	116	氟氯氰菊酯	74.01	6.70
53	异柳磷	84.23	1.28	117	腈苯唑	86.54	4.09
54	甲苯氟磺胺	87.81	3.30	118	苄螨醚	80.04	9.21
55	(Z)-毒虫畏	86.68	0.75	119	氟氰戊菊酯	72.51	6.11
56	氟虫腈	73.08	6.58	120	硅醚菊酯	77.08	7.84
57	稻丰散	92.97	2.07	121	氰戊菊酯	73.71	6.08
58	双氯氰菌胺-1	89.40	6.17	122	氟氰胺菊酯	74.01	8.70
59	灭菌丹	85.84	8.06	123	恶醚唑	75.43	6.35
60	杀扑磷	92.98	2.88	124	溴氰菊酯	72.50	5.19
61	丙虫磷	85.32	0.72	125	啉菌酯	83.94	8.40
62	灭螨猛	76.00	7.64	126	恶唑菌酮	84.34	7.94
63	双氯氰菌胺-2	86.88	4.67	127	咯菌腈	91.89	5.15
64	杀虫畏	90.83	5.93				

## 2.4 样品分析

利用前处理方法，对市售的2种烟草制品进行分析，其色谱图见图3所示，检测结果见表4所示。

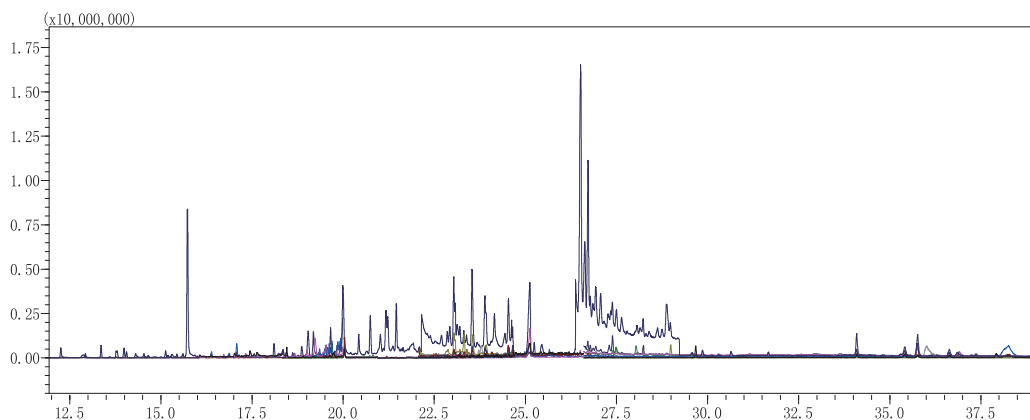


图3 某烟草样品的TIC图

表4 烟草样品检测结果

No.	样品名称	化合物名称	平行1	平行2	平均值
1	样品1	四氯苯酞	18.81	20.31	19.56
		稻瘟灵	16.01	15.08	15.54
		毒死蜱	1.59	1.59	1.59
		百快隆	544.01	544.65	544.33
2	样品2	四氯苯酞	16.72	17.72	17.22
		甲氰菊酯	7.32	7.24	7.28
		毒死蜱	1.20	1.13	1.17
		百快隆	258.41	267.95	263.18

## 结论

采用岛津公司在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 GPC-GC-MS/MS 对烟草中的 127 种农药残留进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在 0.05 mg/kg 的加标浓度下, 加标回收率在 70~100% 之间, 最低检出限均小于 0.001 mg/L。采用 QuEChERS 前处理方法可以有效缩短分析时间; 利用在线 GPC 净化, 可以有效消除烟草中的农药干扰物; 通过串联质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性。该方法快速、简便、方便, 完全满足日常检测对烟草中农药残留评估的检测要求。