

GC-MS/MS Smart MRM 数据库农残筛查检测应用

GCMSMS-080

摘要：本文采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆串联气相色谱质谱仪，结合岛津农残数据库 Smart Pesticides Database，在无需标准品的情况下，建立 GC-MS/MS 法同时筛查蔬菜中 246 种农药残留的方法。蔬菜空白基质用醋酸 / 乙腈提取后，用 QuEChERS 样品前处理，添加 12 种待筛查的农药混标，采用 Smart MRM 的方法对多种农药残留进行灵敏度和重现性考察。在 5 $\mu\text{g/L}$ 浓度时，12 种目标农药均能被筛查出，且组分响应信号高，信噪比为 11.70~353.65。在 5 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内，12 种农药基质标准溶液的峰面积与其浓度呈良好的线性关系。方法检出限在 1.5~2943.3 ng/L (S/N=3) 范围内。在 10 $\mu\text{g/L}$ 浓度时，各组分峰面积 RSD < 11%(n=8)。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合农残多组分的同时定性定量分析。

关键词：GC-MS/MS 农药残留 筛查

近年来，随着农药的大量使用，其在果蔬中的残留以及对人类健康和环境造成的危害越来越明显，造成严重的生态安全和食品安全问题。农药残留问题已成为影响世界农产品贸易的主要因素，日益受到各国政府和民众的关注和重视。因此建立一种快速筛查果蔬中农药多残留的简便、高效的检测方法具有重要的实践意义。

气相色谱 - 串联质谱技术 (GC-MS/MS) 因适用范围

广、灵敏度高、定量准、重现性好而被广泛应用于果蔬及食品中农药多残留的检测。

本文利用岛津公司的 GCMS-TQ8040 结合岛津农药残留 Smart MRM 数据库，无需使用标准品即可建立蔬菜中 246 种农药残留的同时筛查的检测方法。结果表明，使用岛津 GCMS-TQ8040 同时分析蔬菜中 246 种农残时获得较高灵敏度和较好的重复性。

实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：岛津 GCMS-TQ8040

试剂：正己烷 (色谱纯)、乙腈 (色谱纯)、醋酸 (色谱纯)

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

载气控制方式：恒线速度

载气线速度：47.2 cm/sec

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_25 $^{\circ}\text{C}$ /min _125 $^{\circ}\text{C}$ _10 $^{\circ}\text{C}$ /min _300 $^{\circ}\text{C}$ (3.5 min)

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.6 kv

溶剂延迟时间：2 min

采集模式：MRM

1.3 样品前处理

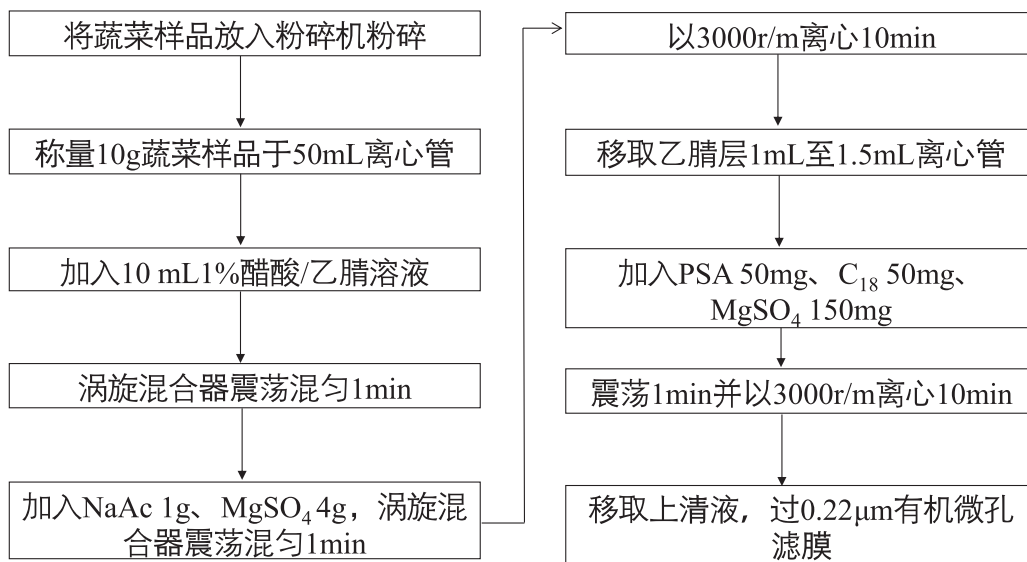


图1 基质样品QuEChERS前处理流程

待蔬菜空白基质处理完后，将 12 种待筛查的农药混标加入到空白基质溶液中，配制相应浓度的基质混标溶液。

结果与讨论

2.1 MRM 参数

使用岛津公司 Smart Pesticides Database 数据库建立 Smart MRM 方法前，需先采集 C₉~C₃₃ 正构烷烃数据，得到正构烷烃的 TIC 图如图 2 所示。

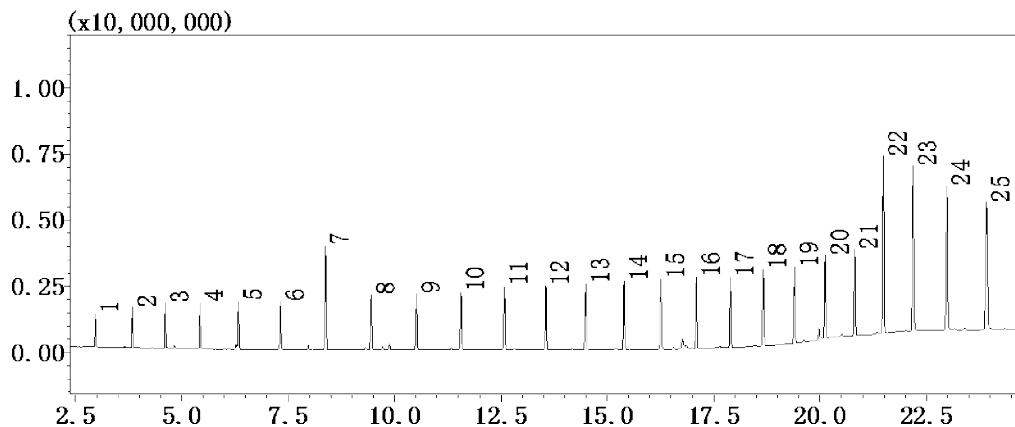


图2 正构烷烃标准TIC谱图(2mg/L)

注：1~25峰分别为C₉~C₃₃

选取 Smart Pesticides Database 数据库中 246 种农药建立 Smart MRM 方法，结合正构烷烃数据得到这些农药的保留时间以及特征碎片离子等信息如表 1 所示。

表1 246种农药组分名称、保留时间及MRM参数

No.	中文名称	CAS号	保留时间 (min)	定量 离子对	CE	定性 离子对	定性 离子对	CE
1	甲胺磷	10265-92-6	5.787	141.0>95.0	8	141.0>126.0	141.0>79.0	4
2	敌敌畏	62-73-7	5.859	185.0>93.0	14	185.0>109.0	185.0>63.0	14
3	敌草腈	1194-65-6	6.805	170.9>100.0	24	170.9>136.0	170.9>110.0	14
4	联苯	92-52-4	7.251	154.1>128.1	22	154.1>115.1	154.1>102.1	24
5	速灭磷-1	7786-34-7	7.531	192.0>164.0	4	192.0>127.0	192.0>109.0	12
6	速灭磷-2	7786-34-7	7.563	192.0>164.0	4	192.0>127.0	192.0>109.0	12
7	乙酰甲胺磷	30560-19-1	7.837	136.0>94.0	14	136.0>119.0	136.0>64.0	8
8	虫螨畏	62610-77-9	8.373	240.0>208.0	4	240.0>180.0	240.0>110.0	10
9	氯苯甲醚	2675-77-6	8.481	206.0>191.0	12	206.0>141.0	206.0>113.0	20
10	四氯硝基苯	117-18-0	9.394	260.9>202.9	14	260.9>230.9	260.9>195.9	8
11	氧乐果	1113-02-6	9.469	156.0>110.0	8	156.0>141.0	156.0>79.0	4
12	仲丁威	3766-81-2	9.543	150.1>121.1	10	150.1>103.1	150.1>77.0	24
13	残杀威	114-26-1	9.565	152.1>110.1	8	152.1>64.0	152.1>92.0	28
14	二苯胺	122-39-4	9.779	169.1>66.0	24	169.1>77.0	169.1>141.1	28
15	灭线磷	13194-48-4	9.853	200.0>158.0	6	200.0>114.0	200.0>97.0	14
16	乙丁烯氟灵	55283-68-6	9.982	316.1>276.0	10	316.1>202.0	316.1>248.0	24
17	二溴磷	300-76-5	10.067	184.9>93.0	14	184.9>109.0	184.9>63.0	16
18	氯苯胺灵	101-21-3	10.099	213.1>171.1	6	213.1>127.1	213.1>154.1	14
19	百治磷	141-66-2	10.174	127.1>109.0	12	127.1>95.0	127.1>79.0	18
20	氟草胺	1861-40-1	10.217	292.1>264.0	8	292.1>206.0	292.1>160.0	12
21	治螟磷	3689-24-5	10.249	322.0>202.0	10	322.0>294.0	322.0>174.0	4
22	久效磷	6923-22-4	10.366	127.1>109.0	12	127.1>95.0	127.1>79.0	16
23	甲拌磷*	298-02-2	10.462	260.0>75.0	8	260.0>231.0	260.0>47.0	4
24	alpha-六六六	319-84-6	10.568	218.9>182.9	8	218.9>144.9	218.9>109.0	20
25	六氯苯	118-74-1	10.621	283.8>248.8	24	283.8>213.8	283.8>176.9	28
26	甲基乙拌磷	640-15-3	10.715	125.0>47.0	14	125.0>79.0	125.0>62.0	10
27	氯硝胺	99-30-9	10.840	206.0>176.0	10	206.0>160.0	206.0>124.0	16
28	乐果	60-51-5	10.840	125.0>79.0	8	125.0>47.0	125.0>62.0	14
29	克百威	1563-66-2	10.956	164.1>149.1	8	164.1>131.1	164.1>103.1	18
30	西玛津	122-34-9	10.997	201.1>173.1	6	201.1>186.1	201.1>138.1	6
31	莠去津	1912-24-9	11.081	215.1>58.0	14	215.1>200.1	215.1>173.1	6
32	beta-六六六	319-85-7	11.092	218.9>182.9	8	218.9>144.9	218.9>109.0	20
33	异噁草酮	81777-89-1	11.123	204.1>107.0	20	204.1>78.0	204.1>68.0	26
34	五氯硝基苯	82-68-8	11.134	294.8>236.8	16	294.8>264.8	294.8>142.9	12
35	扑灭津	139-40-2	11.144	229.1>187.1	6	229.1>58.0	229.1>214.1	14
36	gamma-六六六	58-89-9	11.238	218.9>182.9	8	218.9>144.9	218.9>109.0	20
37	胺丙畏	31218-83-4	11.322	236.1>194.0	6	236.1>166.0	236.1>88.0	16
38	地虫硫磷	944-22-9	11.406	246.0>109.1	18	246.0>137.1	246.0>81.0	6
39	炔苯酰草胺	23950-58-5	11.416	172.9>144.9	16	172.9>74.0	172.9>109.0	28
40	二嗪磷	333-41-5	11.469	304.1>179.1	10	304.1>162.1	304.1>137.1	8
41	磷胺-1	13171-21-6	11.542	264.1>127.1	14	264.1>193.1	264.1>72.1	8

42	嘧霉胺	53112-28-0	11.552	198.1>183.1	14	198.1>158.1	198.1>118.1	18
43	氯唑磷	42509-80-8	11.715	257.0>162.0	8	257.0>119.0	257.0>146.0	18
44	乙嘧硫磷	38260-54-7	11.796	292.1>181.1	8	292.1>153.1	292.1>125.0	20
45	delta-六六六	319-86-8	11.816	218.9>182.9	10	218.9>144.9	218.9>109.0	20
46	野麦畏	2303-17-5	11.826	268.1>226.0	14	268.1>184.0	268.1>125.0	20
47	噻丙磷	96182-53-5	11.928	318.1>152.1	14	318.1>234.1	318.1>110.1	12
48	抗蚜威	23103-98-2	11.958	238.1>166.1	12	238.1>72.0	238.1>96.0	24
49	异稻瘟净	26087-47-8	11.979	204.0>91.0	8	204.0>122.0	204.0>171.0	12
50	安果	2540-82-1	12.110	224.0>125.0	18	224.0>155.0	224.0>109.0	12
51	磷胺-2	13171-21-6	12.252	264.1>127.1	14	264.1>193.1	264.1>72.1	8
52	除线磷	97-17-6	12.273	279.0>222.9	14	279.0>250.9	279.0>204.9	8
53	敌稗	709-98-8	12.344	160.9>99.0	24	160.9>90.0	160.9>126.0	22
54	乙草胺	34256-82-1	12.374	223.1>132.1	22	223.1>147.1	223.1>174.1	10
55	甲基毒死蜱	5598-13-0	12.394	285.9>93.0	22	285.9>270.9	285.9>240.9	14
56	噻草酮	21087-64-9	12.415	198.1>82.0	14	198.1>110.1	198.1>153.1	10
57	乙烯菌核利	50471-44-8	12.486	285.0>212.0	12	285.0>178.0	285.0>241.0	14
58	甲基立枯磷	57018-04-9	12.546	264.9>249.9	14	264.9>93.0	264.9>219.9	24
59	甲草胺	15972-60-8	12.557	188.1>160.1	10	188.1>132.1	188.1>117.1	18
60	莠灭净	834-12-8	12.704	227.1>170.1	14	227.1>185.1	227.1>58.0	6
61	甲霜灵	57837-19-1	12.704	249.2>190.1	8	249.2>146.1	249.2>217.1	22
62	皮蝇磷	299-84-3	12.733	284.9>269.9	16	284.9>93.0	284.9>239.9	24
63	扑草净	7287-19-6	12.763	241.2>199.1	6	241.2>58.0	241.2>184.1	14
64	甲基嘧啶磷	29232-93-7	12.968	305.1>180.1	8	305.1>290.1	305.1>125.0	12
65	去草净	886-50-0	13.007	241.2>185.1	6	241.2>170.1	241.2>111.0	14
66	杀螟硫磷*	122-14-5	13.026	277.0>260.0	6	277.0>109.1	277.0>228.0	14
67	灭草松	26225-79-6	13.065	286.1>207.1	8	286.1>161.1	286.1>179.1	18
68	除草定	314-40-9	13.134	204.9>187.9	14	204.9>162.0	204.9>132.0	14
69	马拉硫磷*	121-75-5	13.202	173.1>99.0	14	173.1>127.0	173.1>145.0	6
70	异丙甲草胺	51218-45-2	13.290	238.1>162.1	12	238.1>133.1	238.1>77.0	26
71	毒死蜱*	2921-88-2	13.329	313.9>257.9	14	313.9>285.9	313.9>193.9	8
72	禾草丹	28249-77-6	13.359	257.1>100.0	8	257.1>72.0	257.1>224.0	20
73	艾氏剂	309-00-2	13.368	262.9>193.0	28	262.9>203.0	262.9>191.0	26
74	倍硫磷	55-38-9	13.417	278.0>109.0	20	278.0>125.0	278.0>169.0	20
75	对硫磷*	56-38-2	13.486	291.1>109.0	14	291.1>137.0	291.1>81.0	6
76	氧异柳磷	31120-85-1	13.515	229.1>201.0	10	229.1>121.0	229.1>93.0	26
77	三唑酮*	43121-43-3	13.544	208.1>181.0	10	208.1>127.0	208.1>111.0	14
78	氟醚唑	112281-77-3	13.554	336.0>218.0	14	336.0>204.0	336.0>164.0	28
79	水胺硫磷	24353-61-5	13.563	289.1>136.0	14	289.1>113.0	289.1>108.0	6
80	三氯杀螨醇	115-32-2	13.629	250.0>139.0	14	250.0>215.0	250.0>111.0	8
81	溴硫磷	2104-96-3	13.751	330.9>315.9	14	330.9>285.9	330.9>93.0	28
82	噻唑磷-1	98886-44-3	13.798	283.0>195.0	8	283.0>103.0	283.0>139.0	18
83	噻唑磷-2	98886-44-3	13.845	283.0>195.0	8	283.0>103.0	283.0>139.0	18
84	甲基异柳磷	99675-03-3	13.845	199.0>121.0	14	241.1>121.1	-	22
85	二甲戊乐灵*	40487-42-1	13.967	252.1>162.1	10	252.1>191.1	252.1>208.1	8

86	(E)-毒虫畏	470-90-6	13.976	323.0>267.0	16	323.0>295.0	323.0>159.0	6
87	噁菌环胺	121552-61-2	13.995	224.1>208.1	16	224.1>197.1	224.1>131.1	22
88	氟虫腓	120068-37-3	14.070	366.9>212.9	30	366.9>254.9	366.9>331.9	22
89	戊菌唑	66246-88-6	14.098	248.1>192.1	14	248.1>157.1	248.1>206.1	26
90	环氧七氯	1024-57-3	14.126	352.8>262.9	14	352.8>281.9	352.8>316.9	12
91	硫环磷	947-02-4	14.126	255.0>227.0	6	255.0>140.0	-	22
92	异丙胺磷	25311-71-1	14.145	213.1>121.1	14	213.1>185.1	213.1>93.1	6
93	(Z)-毒虫畏	470-90-6	14.173	323.0>267.0	16	323.0>295.0	323.0>159.0	6
94	噻硫磷	13593-03-8	14.295	157.1>129.0	14	157.1>93.0	157.1>102.0	10
95	腐霉利	32809-16-8	14.361	283.0>96.0	10	283.0>255.0	283.0>68.0	12
96	三唑醇-1	55219-65-3	14.370	168.1>70.0	10	168.1>112.1	168.1>150.1	4
97	三唑醇-2	55219-65-3	14.519	168.1>70.0	10	168.1>112.1	168.1>150.1	4
98	乙基溴硫磷	4824-78-6	14.546	358.9>302.9	16	358.9>330.9	358.9>238.9	10
99	杀扑磷*	950-37-8	14.564	145.0>85.0	8	145.0>58.0	145.0>71.0	14
100	反-氯丹	5103-74-2	14.582	372.8>336.8	10	372.8>263.9	372.8>265.9	28
101	丙虫磷	7292-16-2	14.618	304.1>140.1	26	304.1>220.1	304.1>262.1	14
102	o,p'-DDE	3424-82-6	14.636	246.0>176.0	30	246.0>211.0	246.0>220.0	22
103	杀虫威	22248-79-9	14.681	328.9>109.0	20	328.9>313.9	328.9>79.0	18
104	多效唑	76738-62-0	14.717	236.1>125.0	14	236.1>167.0	236.1>132.0	10
105	丁草胺	23184-66-9	14.744	188.1>160.1	12	188.1>146.1	188.1>132.1	14
106	乙拌磷砒	2497-06-5	14.753	213.0>153.1	6	213.0>125.0	213.0>97.0	12
107	苯硫威	62850-32-2	14.771	160.1>72.0	10	160.1>106.1	160.1>55.0	12
108	alpha-硫丹	959-98-8	14.844	338.9>160.0	18	338.9>266.9	338.9>195.9	8
109	噁菌胺	110235-47-7	14.853	223.1>222.1	10	222.1>221.1	-	6
110	抑草磷	36335-67-8	14.889	286.1>202.1	14	286.1>185.0	286.1>258.1	30
111	苯线磷	22224-92-6	14.979	303.1>195.1	8	303.1>154.1	303.1>122.0	18
112	萘丙酰草胺	15299-99-7	14.997	128.1>72.0	6	128.1>57.0	128.1>100.0	12
113	氟酰胺	66332-96-5	15.051	173.0>145.0	14	173.0>95.0	173.0>125.0	26
114	杀螨脂	80-33-1	15.060	301.9>175.0	8	301.9>111.0	301.9>75.0	24
115	己唑醇	79983-71-4	15.087	214.0>172.0	20	214.0>159.0	214.0>187.0	20
116	抑霉唑	35554-44-0	15.087	215.0>173.0	6	215.0>159.0	215.0>145.0	6
117	丙硫磷	34643-46-4	15.096	309.0>238.9	14	309.0>280.9	309.0>220.9	10
118	咯菌腈	131341-86-1	15.114	248.0>182.0	14	248.0>154.0	248.0>127.0	20
119	稻瘟灵	50512-35-1	15.141	290.1>118.0	14	290.1>204.1	290.1>162.0	6
120	丙草胺	51218-49-6	15.141	262.1>202.1	10	262.1>174.1	262.1>145.1	18
121	丙溴磷	41198-08-7	15.186	336.9>266.9	14	336.9>308.9	336.9>294.9	6
122	p,p'-DDE	72-55-9	15.258	246.0>176.0	30	246.0>211.0	246.0>220.0	22
123	噁草酮	19666-30-9	15.276	258.0>175.0	8	258.0>112.0	258.0>147.0	28
124	脱叶磷	78-48-8	15.313	258.0>202.0	4	258.0>147.0	258.0>113.0	10
125	杀螨特-1	140-57-8	15.313	185.0>63.0	14	185.0>59.0	185.0>123.0	8
126	狄氏剂	60-57-1	15.349	276.9>241.0	8	276.9>170.0	276.9>172.0	38
127	腈菌唑	88671-89-0	15.358	179.1>125.0	14	179.1>152.0	179.1>90.0	8
128	o,p'-DDD	53-19-0	15.385	235.0>165.0	24	235.0>199.0	235.0>99.0	14
129	乙氧氟草醚	42874-03-3	15.394	361.0>300.0	14	361.0>252.0	361.0>317.0	20

130	乙噻酚磺酸酯	41483-43-6	15.402	273.1>193.1	8	273.1>150.1	273.1>108.1	8
131	醚菌酯	143390-89-0	15.428	206.1>116.1	6	206.1>131.1	206.1>59.0	14
132	萎锈灵	5234-68-4	15.446	235.1>143.0	12	235.1>87.0	143.0>87.0	24
133	环唑醇-1	94361-06-5	15.645	222.1>125.1	24	222.1>82.0	222.1>153.1	12
134	环唑醇-2	94361-06-5	15.671	222.1>125.1	24	222.1>82.0	222.1>153.1	12
135	虫螨磷-1	60238-56-4	15.680	256.9>239.0	14	256.9>193.0	256.9>165.0	22
136	除草醚	1836-75-5	15.731	282.9>162.0	24	282.9>253.0	282.9>202.0	12
137	异狄氏剂	72-20-8	15.740	262.9>191.0	30	262.9>193.0	262.9>228.0	28
138	虫螨磷-2	60238-56-4	15.861	324.9>268.9	14	324.9>296.9	324.9>205.0	8
139	乙酯杀螨醇	510-15-6	15.887	251.0>139.0	14	251.0>111.0	251.0>75.0	28
140	beta-硫丹	33213-65-9	15.965	338.9>160.0	18	338.9>266.9	338.9>195.9	8
141	烯唑醇	83657-24-3	15.974	268.0>232.0	12	268.0>149.0	268.0>136.0	24
142	噁霜灵	77732-09-3	16.035	163.1>132.1	8	163.1>117.1	163.1>105.1	24
143	p,p'-DDD	72-54-8	16.052	235.0>165.0	24	235.0>199.0	235.0>99.0	14
144	乙硫磷	563-12-2	16.052	230.9>174.9	14	230.9>184.9	230.9>129.0	12
145	o,p'-DDT	789-02-6	16.087	235.0>165.0	24	235.0>199.0	235.0>149.0	16
146	虫螨磷-3	60238-56-4	16.087	324.9>268.9	14	324.9>296.9	324.9>205.0	8
147	三唑磷	24017-47-8	16.343	257.0>162.0	8	257.0>134.0	257.0>119.0	22
148	硫丙磷	35400-43-2	16.351	322.0>156.0	8	322.0>97.0	322.0>139.0	24
149	苯霜灵	71626-11-4	16.493	148.1>105.1	16	148.1>133.1	148.1>79.1	14
150	三硫磷	786-19-6	16.551	341.9>157.0	14	341.9>143.0	341.9>199.0	18
151	肟菌酯	141517-21-7	16.584	222.1>190.1	4	222.1>162.1	222.1>130.1	10
152	敌瘟磷	17109-49-8	16.601	310.0>173.0	14	310.0>109.0	310.0>201.0	26
153	丙环唑-1	60207-90-1	16.626	259.0>69.0	14	259.0>191.0	259.0>173.0	8
154	啶氧灵	124495-18-7	16.650	237.1>208.1	28	237.1>182.1	237.1>190.1	28
155	丙环唑-2	60207-90-1	16.734	259.0>69.0	14	259.0>191.0	259.0>173.0	8
156	p,p'-DDT	50-29-3	16.750	235.0>165.0	24	235.0>199.0	235.0>149.0	16
157	环嗪酮	51235-04-2	16.867	171.1>71.0	16	171.1>85.0	171.1>101.1	16
158	戊唑醇	107534-96-3	17.016	250.1>125.1	22	250.1>153.1	250.1>70.0	12
159	禾草灵	51338-27-3	17.033	340.0>253.0	14	340.0>281.0	340.0>120.0	10
160	增效醚	51-03-6	17.155	176.1>131.1	12	176.1>117.1	176.1>103.1	20
161	氟环唑	106325-08-0	17.275	192.0>138.0	14	192.0>111.0	192.0>165.0	26
162	哒嗪硫磷	119-12-0	17.475	340.0>199.1	8	340.0>109.1	340.0>125.1	22
163	异菌脲	36734-19-7	17.499	314.0>245.0	12	314.0>56.0	314.0>271.0	22
164	胺菊酯-1	7696-12-0	17.555	164.1>107.1	14	164.1>135.1	164.1>77.0	8
165	联苯菊酯	82657-04-3	17.643	181.1>166.1	12	181.1>153.1	181.1>179.1	8
166	苯硫磷	2104-64-5	17.667	169.1>140.9	8	169.1>77.0	169.1>158.9	22
167	溴螨酯	18181-80-1	17.690	340.9>182.9	18	340.9>184.9	340.9>157.0	20
168	啶草磷	24151-93-7	17.698	320.1>122.1	14	320.1>82.0	320.1>55.0	26
169	胺菊酯-2	7696-12-0	17.714	164.1>107.1	14	164.1>135.1	164.1>77.0	8
170	乙螨唑	153233-91-1	17.794	359.1>187.1	14	359.1>340.1	359.1>330.1	12
171	甲氰菊酯	39515-41-8	17.834	265.1>210.1	12	265.1>172.1	265.1>89.0	14
172	咪唑菌酮	161326-34-7	17.858	268.1>180.1	16	268.1>77.0	268.1>92.0	28

173	吡螨胺	119168-77-3	17.921	333.1>171.1	20	333.1>276.1	333.1>145.1	8
174	氟萘禾草灵	42576-02-3	17.983	340.9>309.9	10	340.9>280.9	340.9>188.9	12
175	三氯杀螨砜	116-29-0	18.175	355.9>228.9	12	355.9>159.0	355.9>127.0	18
176	伏杀硫磷	2310-17-0	18.283	182.0>111.0	14	182.0>138.0	182.0>102.0	8
177	溴苯磷	21609-90-5	18.290	376.9>361.9	24	376.9>268.9	376.9>297.9	36
178	吡丙醚	95737-68-1	18.452	136.1>78.0	20	136.1>96.0	136.1>108.0	14
179	氯氟氰菊酯-1	68085-85-8	18.452	197.0>161.0	8	197.0>141.0	197.0>91.0	12
180	苯噻草胺	73250-68-7	18.529	192.0>136.0	14	192.0>109.0	192.0>77.0	24
181	氟丙菊酯-1	101007-06-1	18.590	289.1>93.0	14	289.1>77.0	289.1>121.1	26
182	氯氟氰菊酯-2	68085-85-8	18.621	197.0>161.0	8	197.0>141.0	197.0>91.0	12
183	氟丙菊酯-2	101007-06-1	18.801	289.1>93.0	14	289.1>77.0	289.1>121.1	26
184	定菌磷	13457-18-6	18.801	221.1>193.1	12	221.1>149.1	221.1>177.1	14
185	氯苯嘧啶醇	60168-88-9	18.824	251.0>139.0	14	251.0>111.0	251.0>93.0	26
186	乙基谷硫磷	2642-71-9	18.950	160.1>132.1	4	160.1>77.0	160.1>105.0	18
187	吡唑硫磷	77458-01-6	19.092	360.1>194.0	14	360.1>139.0	360.1>97.0	14
188	氯菊酯-1	52645-53-1	19.419	183.1>168.1	14	183.1>165.1	183.1>153.1	14
189	蝇毒磷	56-72-4	19.534	362.0>109.0	16	362.0>226.0	-	14
190	氯菊酯-2	52645-53-1	19.548	183.1>168.1	14	183.1>165.1	183.1>153.1	14
191	氟啶唑	136426-54-5	19.555	340.0>298.0	20	340.0>313.0	340.0>108.0	14
192	哒螨灵	96489-71-3	19.576	147.1>117.1	22	147.1>132.1	147.1>119.1	14
193	敌恶磷	78-34-2	19.591	271.0>153.0	8	271.0>125.0	271.0>97.0	14
194	腈苯唑	114369-43-6	19.941	198.1>129.1	10	198.1>102.1	198.1>78.0	24
195	氟氯氰菊酯-1	68359-37-5	19.955	226.1>206.1	14	226.1>199.1	226.1>151.1	6
196	氟氯氰菊酯-2	68359-37-5	20.055	226.1>206.1	14	226.1>199.1	226.1>151.1	6
197	氟氯氰菊酯-3	68359-37-5	20.112	226.1>206.1	14	226.1>199.1	226.1>151.1	6
198	氟氯氰菊酯-4	68359-37-5	20.160	226.1>206.1	14	226.1>199.1	226.1>151.1	6
199	氯氰菊酯-1*	52315-07-8	20.278	181.1>152.1	22	181.1>127.1	181.1>77.0	22
200	啶酰菌胺	188425-85-6	20.340	342.1>140.1	14	342.1>112.1	342.1>204.1	28
201	氯氰菊酯-2*	52315-07-8	20.381	181.1>152.1	22	181.1>127.1	181.1>77.0	22
202	氯氰菊酯-3*	52315-07-8	20.430	181.1>152.1	22	181.1>127.1	181.1>77.0	22
203	氟氰戊菊酯-1	70124-77-5	20.443	199.1>157.1	10	199.1>107.1	199.1>171.1	22
204	氯氰菊酯-4*	52315-07-8	20.478	181.1>152.1	22	181.1>127.1	181.1>77.0	22
205	氟氰戊菊酯-2	70124-77-5	20.637	199.1>157.1	10	199.1>107.1	199.1>171.1	22
206	氰戊菊酯-1*	51630-58-1	21.152	419.1>225.1	6	419.1>167.1	419.1>125.1	12
207	氟胺氰菊酯-1	69409-94-5	21.266	250.1>55.0	20	250.1>200.0	250.1>208.0	20
208	氟胺氰菊酯-2	69409-94-5	21.333	250.1>55.0	20	250.1>200.0	250.1>208.0	20
209	氰戊菊酯-2*	51630-58-1	21.353	419.1>225.1	6	419.1>167.1	419.1>125.1	12
210	苯醚甲环唑-1	119446-68-3	21.600	323.0>265.0	14	323.0>202.0	323.0>209.0	28
211	苯醚甲环唑-2	119446-68-3	21.656	323.0>265.0	14	323.0>202.0	323.0>209.0	28
212	溴氰菊酯-1*	52918-63-5	21.698	252.9>93.0	20	252.9>171.9	252.9>77.0	8
213	溴氰菊酯-2*	52918-63-5	21.901	252.9>93.0	20	252.9>171.9	252.9>77.0	8
214	内吸磷	8065-48-3	10.799	88.0>60.0	5	89.0>60.0	-	5
215	草灭特	1134-23-2	9.885	83.0>55.0	10	154.0>83.0	154>55	10
216	杀虫脒	6164-98-3	10.088	196.0>181.0	10	181.0>140.0	196>154	15

217	内吸磷	8065-48-3	10.799	88.0>60.0	5	89.0>60.0	-	5
218	氯谷隆	1746-81-2	11.060	126.0>99.0	15	214.0>61.0	214>126	10
219	五氯苯胺	527-20-8	12.131	262.8>191.9	21	264.8>193.9	264.8>191.9	21
220	甲拌磷亚砷	2588-03-6	13.192	153.0>97.0	12	199.0>171.1	153.0>125.10	6
221	甲拌磷砷	2588-04-7	13.319	153.0>97.0	12	153.0>125.0	199.0>143.0	6
222	乙霉威	87130-20-9	13.339	267.1>225.1	8	267.1>168.1	225.1>197.1	18
223	乙基虫螨磷	23505-41-1	13.742	304.0>168.0	10	318.0>166.0	304.0>152.0	15
224	特丁硫磷砷	56070-16-7	14.060	153.0>97.0	21	199.0>97.0	125.00>96.90	21
225	苯胺磷砷	31972-44-8	17.483	320.0>292.0	10	320.0>214.0	292>214	15
226	吡氟禾草灵	69806-50-4	15.723	282.0>91.1	18	282.0>238.1	383.0>282.1	18
227	苯草醚	74070-46-5	16.130	212.0>182.1	15	264.0>194.1	212.0>155.1	18
228	地胺磷	950-10-7	14.323	196.0>140.0	12	256.0>170.1	196.0>168.0	21
229	对氧磷	311-45-5	12.948	109.0>81.0	12	109.0>91.0	109.00>53.10	6
230	阿特拉通	1610-17-9	10.861	211.0>169.2	6	211.0>154.1	211.0>139.1	15
231	异丙净	4147-51-7	13.271	255.0>222.2	9	255.0>180.2	255.0>138.1	18
232	甲氧丙净	841-06-5	15.489	256.0>170.1	21	256.0>212.1	256.0>158.1	15
233	异丙草胺	86763-47-5	12.694	162.0>120.1	18	162.0>147.1	162.0>91.1	18
234	毒壤磷	327-98-0	13.667	297.0>269.0	15	299.0>271.0	297.0>222.9	15
235	苯胺	62-53-3	3.727	93.0>66.0	10	93.0>65.0	-	20
236	溴苯烯磷	33399-00-7	14.988	267.0>159.0	15	269.0>161.0	267.0>81.0	21
237	环丙氟灵	26399-36-0	11.259	318.0>199.1	18	318.0>55.1	318.0>283.9	18
238	八甲磷	152-16-9	10.893	243.0>153.1	12	199.0>135.1	199.0>92.1	18
239	氟丁酰草胺	113614-08-7	14.286	176.0>91.1	15	221.0>193.0	176.0>70.1	12
240	巴毒磷	7700-17-6	14.473	193.0>127.0	9	127.0>109.0	105.0>77.1	15
241	敌草净	1014-69-3	12.303	213.0>171.1	6	213.0>58.1	198.0>108.1	18
242	硫草敌	2941-55-1	5.443	100.0>72.1	6	161.0>100.1	161.0>72.1	9
243	三氟硝草醚	15457-05-3	15.006	190.0>126.0	12	190.0>75.0	190.0>132.0	21
244	特丁津	5915-41-3	11.343	214.0>71.1	18	229.0>173.1	214.0>104.0	6
245	虫线磷	297-97-2	9.490	143.0>79.1	12	175.0>79.1	143.0>52.0	12
246	甲基对硫磷*	298-00-0	12.536	263.0>109.0	14	263.0>136.0	263.0>246.0	8

注：标*为12种待筛查目标农药。

2.2 蔬菜基质加标中部分农药灵敏度考察

基质加标溶液 (5 μg/L)MRM 总离子流图如图 3 所示, 部分农药组分的质量色谱图如图 4。

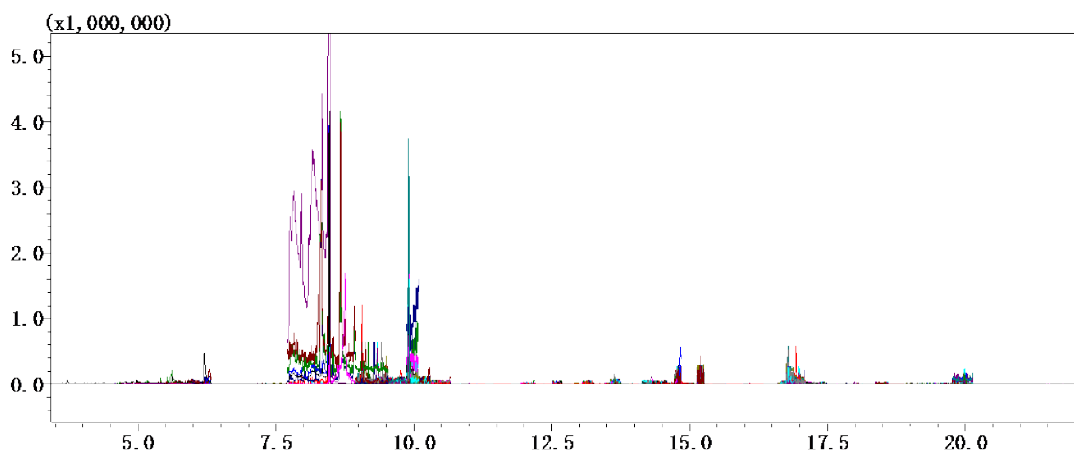


图3 混标基质溶液MRM总离子流谱图(5 μg/L)

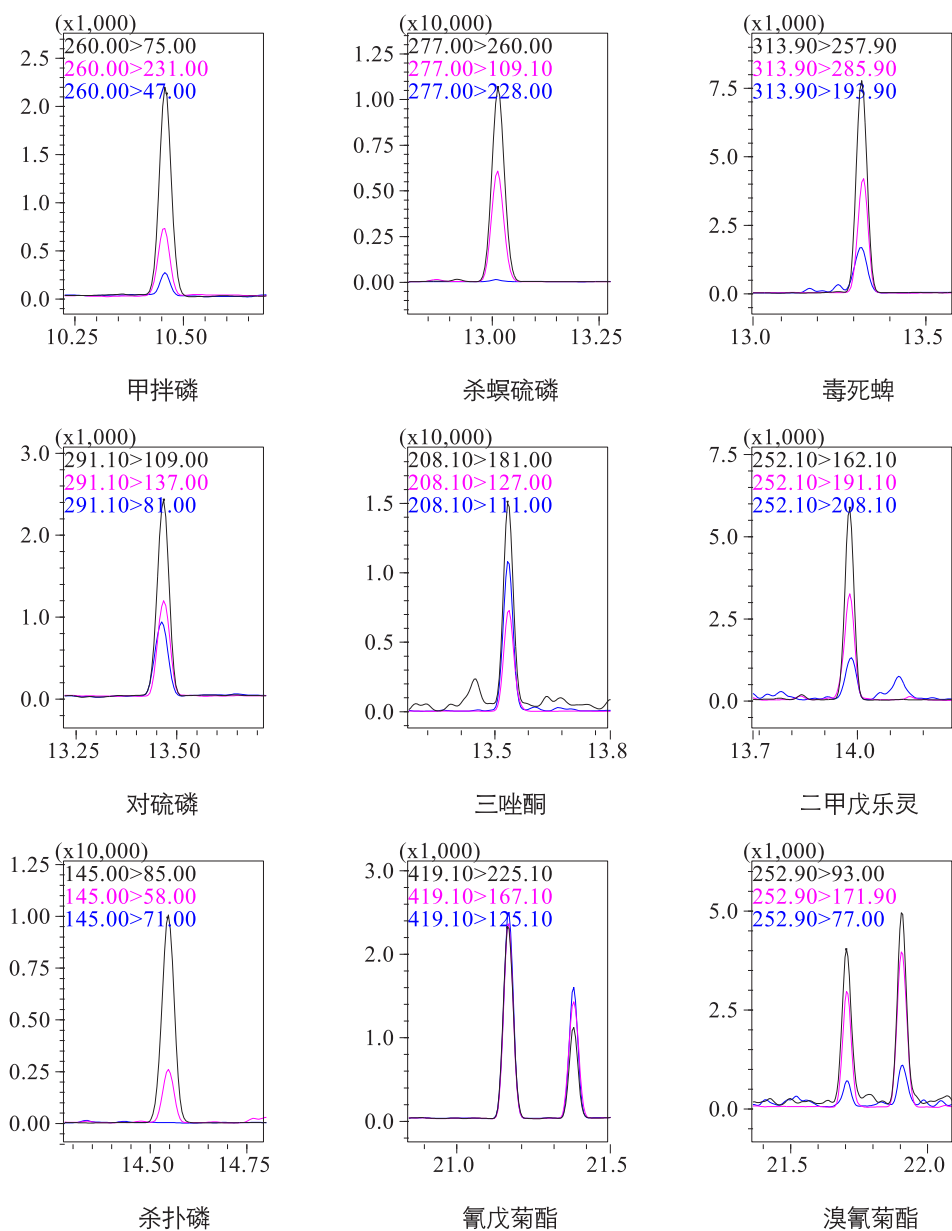


图4 基质加标溶液(5 μg/L)中部分目标农药组分的质量色谱图

表2 基质加标溶液中12种目标农药组分的峰面积和信噪比(5 μg/L)

No.	组分名称	峰面积	信噪比
1	甲拌磷	2715	21.79
2	甲基对硫磷	24894	211.09
3	杀螟硫磷	22267	215.32
4	马拉硫磷	56264	50.95
5	毒死蜱	17475	43.88
6	对硫磷	9241	185.91
7	三唑酮	32174	25.45
8	二甲戊乐灵	11600	353.65
9	杀扑磷	121330	66.97
10	氯氰菊酯-1	14253	15.52
	氯氰菊酯-2	13919	14.98
	氯氰菊酯-3	13258	13.76
	氯氰菊酯-4	12987	12.97
11	氰戊菊酯-1	5002	201.27
	氰戊菊酯-2	2102	106.49
12	溴氰菊酯-1	9149	13.69
	溴氰菊酯-2	10822	11.70

2.3 标准曲线

使用基质空白溶液配制农药混合标准系列，浓度分别为 5、10、20、50、100 μg/L。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作外标曲线。部分农药组分外标曲线如图 5 所示，各组分外标曲线相关系数见表 3。

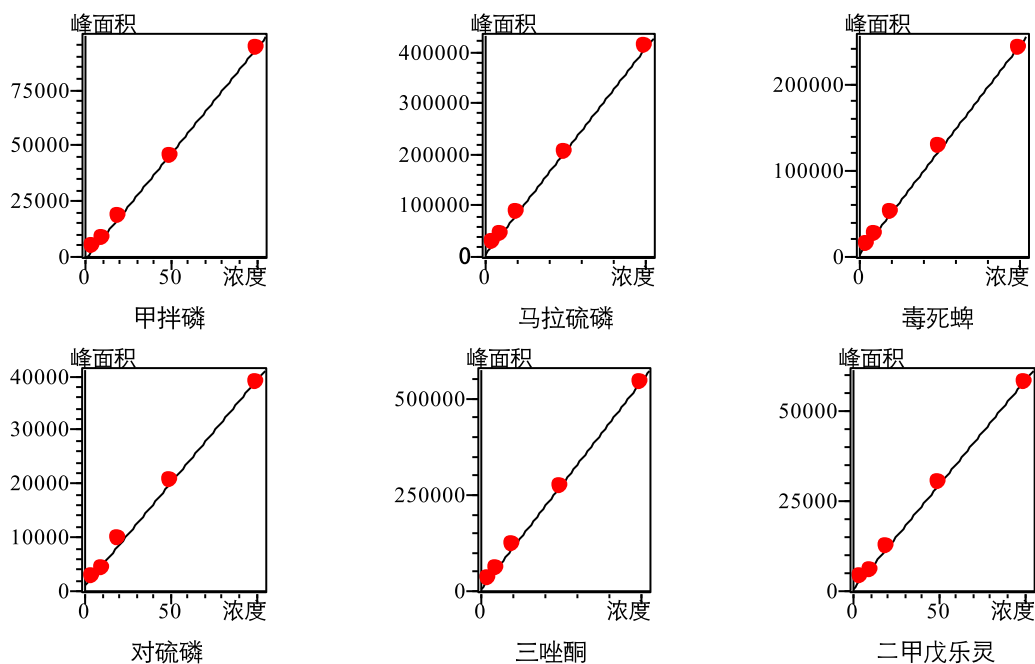


图5 部分目标农药组分标准曲线

2.4 检出限及重复性

根据 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍噪声计算), 10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液重复测定 8 次, 考察仪器重复性。各组分检出限及重复性见表 3 和图 6。

表3 相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数	LOD ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=8)
1	甲拌磷	0.9999	0.0486	7.12
2	甲基对硫磷	0.9963	0.0060	3.47
3	杀螟硫磷	0.9986	0.0022	5.22
4	马拉硫磷	0.9999	0.0038	2.12
5	毒死蜱	0.9995	0.0031	10.69
6	对硫磷	0.9991	0.0131	10.15
7	三唑酮	0.9999	0.0015	4.78
8	二甲戊乐灵	0.9998	0.0206	3.13
9	杀扑磷	0.9951	0.0027	5.58
10	氯氰菊酯-1	0.9959	0.0034	8.07
	氯氰菊酯-2	0.9962	0.0019	7.72
	氯氰菊酯-3	0.9968	2.7495	8.24
	氯氰菊酯-4	0.9957	2.9433	9.91
11	氰戊菊酯-1	0.9958	1.1570	7.72
	氰戊菊酯-2	0.9950	1.1479	7.89
12	溴氰菊酯-1	0.9975	0.2973	6.58
	溴氰菊酯-2	0.9990	0.2610	5.57

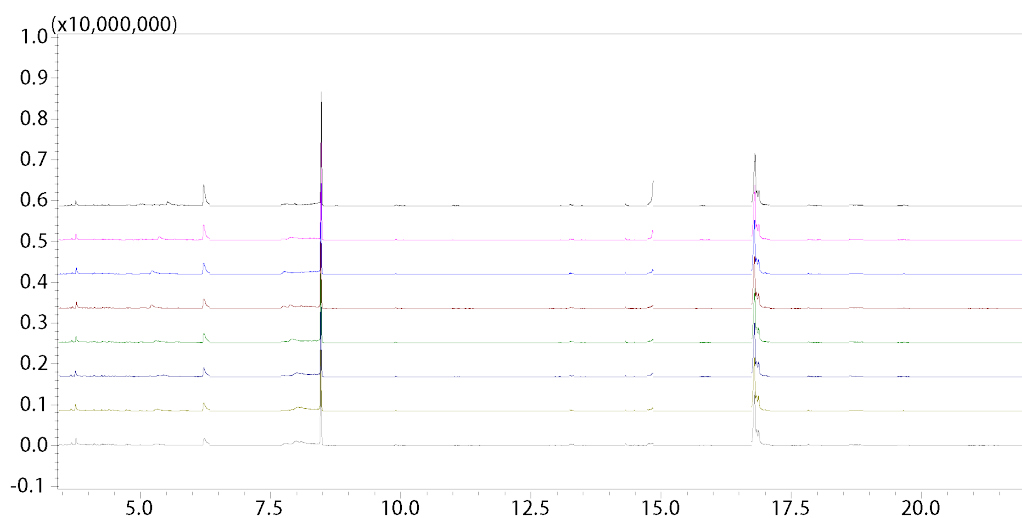


图5 10 $\mu\text{g/L}$ 基质加标溶液重复性(连续进样8针)

■ 结论

在无需标准样品情况下，采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆串联气相色谱质谱仪建立同时筛查蔬菜中 246 种农药残留的分析方法。该方法样品前处理简单，在 5 $\mu\text{g/L}$ 基质加标溶液中，12 种待筛查的目标农药均能被检出，且各组分响应信号高，重现性良好。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合农残多组分的同时定性定量分析。