

# GC-MS/MS 结合柱中反吹系统快速分析食品中 262 种农药残留物

## GCMSMS-391

**摘要：** 本文采用岛津公司的三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪，配备 BEIS 离子源及长寿命灯丝，结合岛津新一代柱中反吹系统，建立了油麦菜中 262 种农药残留物同时测定的快速分析方法，10 min 即可完成分析，采集 0.1-1000  $\mu\text{g/L}$  浓度的基质标液，在指定浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，其中 258 种相关系数在 0.995 以上，6 针峰面积的 RSD 小于 10%。

**关键词：** GC-MS/MS 柱中反吹 快速分析 农药残留

### 技术特点：

- ❖ 采用岛津新一代柱中反吹系统，实现 10 min 内 262 种农药残留物快速分析，分析效率大大提高。
- ❖ BEIS 离子源和长寿命灯丝相结合，实现高灵敏度分析。

食品中农药残留的分析既能保障人类健康安全，又能监督农作物用药过程的规范性，还可评估农药残留环境中的污染情况。农药残留的检测方法发展迅速，GC-MS/MS 高灵敏度的检测手段可同时分析数百种农药残留，已经广泛应用于农残检测中，由于多种农药的相互干扰以及基质对农药的干扰，通常检测时间较长，当样品量大、任务繁重时，需要快速方法作为补充。

本方法使用配备了 BEIS 源及长寿命灯丝的三重四极杆气质联用仪，配置岛津新反吹系统，安装两根细内径色谱柱（10 m $\times$ 0.18 mm $\times$ 0.18  $\mu\text{m}$ ），建立了 10 min 分析 262 种农残的快速方法，反吹功能使无需检测的高沸点化合物在进入第二段色谱柱前从分流出口吹出，减少了色谱柱及 MS 端的污染，提高了系统的耐用性。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色 谱 柱 : SH-I-5Sil MS, 10 m $\times$ 0.18mm $\times$ 0.18  $\mu\text{m}$  (2 根)  
柱 温 程 序 : 60  $^{\circ}\text{C}$  (1 min) \_ 120  $^{\circ}\text{C}$  /min \_ 150  $^{\circ}\text{C}$  \_ 25  $^{\circ}\text{C}$  /min \_ 300  $^{\circ}\text{C}$  (4 min)  
(含后运行老化程序 1.75 min)

进 样 口 温 度 : 250  $^{\circ}\text{C}$

离 子 化 方 式 : EI

载 气 : 氦气

离 子 源 温 度 : 230  $^{\circ}\text{C}$

进 样 方 式 : 不分流进样

色 谱 质 谱 接 口 温 度 : 280  $^{\circ}\text{C}$

进 样 量 : 1  $\mu\text{L}$

检 测 器 电 压 : 调谐电压 +0.4 kV

控 制 模 式 : 压力

采 集 模 式 : MRM, 离子对信息见表 1

流 量 : 1.31 mL/min

## ■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

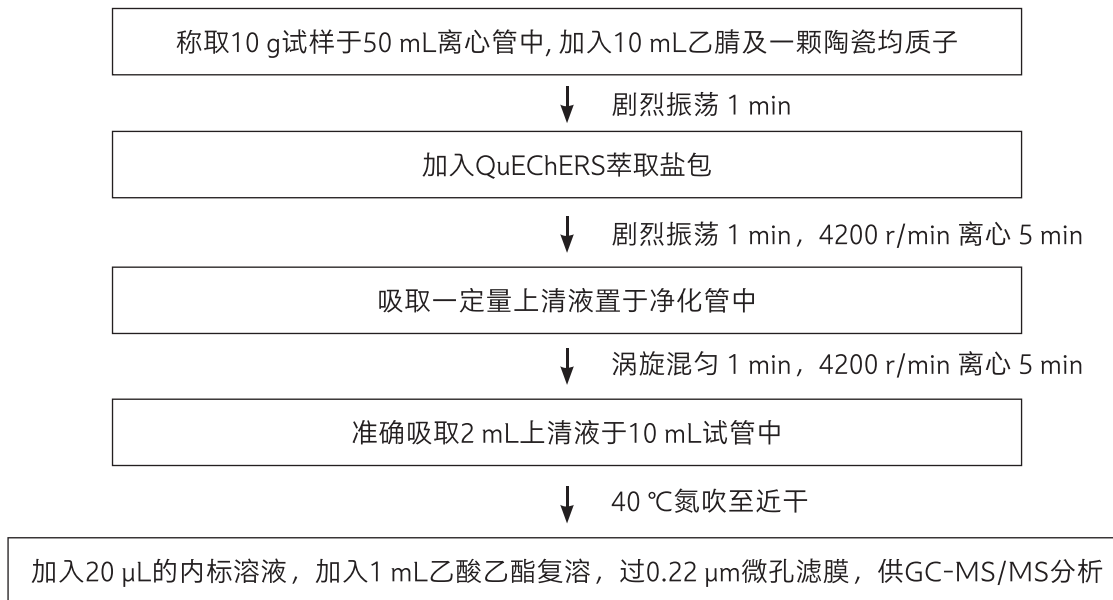


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 反吹设置

#### 3.1.1 反吹流路

反吹是指在检测到目标成分后使载气逆流，将色谱柱内残留的成分从进样口侧（分流口）排出的分析方法。所以反吹方法分为两个阶段（如图 1 所示），第一个阶段，初始阶段，与常规气路流动方向一致，氦气从进样口端进入第一根色谱柱，再流入第二根色谱柱，进入检测器；第二个阶段，反吹阶段，色谱柱的气流方向发生了变化，第一根色谱柱气体流向进样口方向，第二根色谱柱的气流方向不变。而气流方向的控制，是由进样口压力 P1 和反吹装置 AFT 压力 P2 的大小变化来控制的，在“初始阶段”进样，当待测目标组分都到达第二根色谱柱后，即可增加 P2，降低 P1，使第一根色谱柱的气流方向改变，进入“反吹阶段”，从而将不需要检测的大量基质和高沸点化合物反向吹回，从分流出口流出。因此，反吹方式不需要像常规模式等待所有基质和高沸点化合物都从检测器流出，因此可以有效减少分析时间，提高分析效率；并且，检测器和第二根色谱柱的污染有效减少，有利于延长使用寿命。

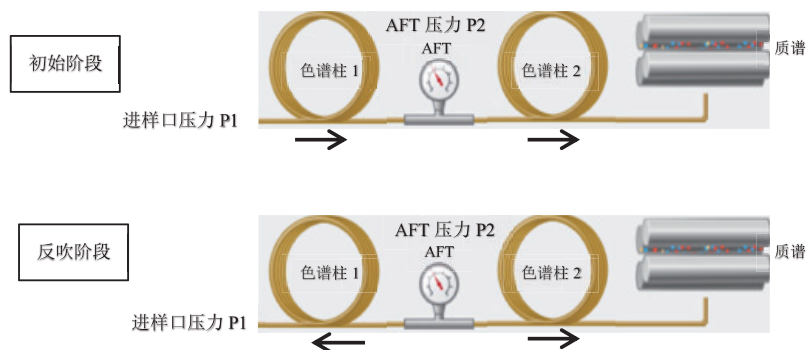


图 2 反吹方法的两个阶段

### 3.1.2 反吹方法残留实验

反吹条件下采集数据之后，使用残留实验确认系统是否会残留污染物，判断方法可行性，以反吹方法采集 C9-C40(10 PPM)，如图 3 中黑色谱图，C33 之后的组分在反吹过程中切掉，采集结束后，以不反吹的方法采集仪器空白，如图 3 中粉色谱图，由对比图可以看出，该反吹方法可以将 C33 之后的组分清除干净，在系统中无残留。

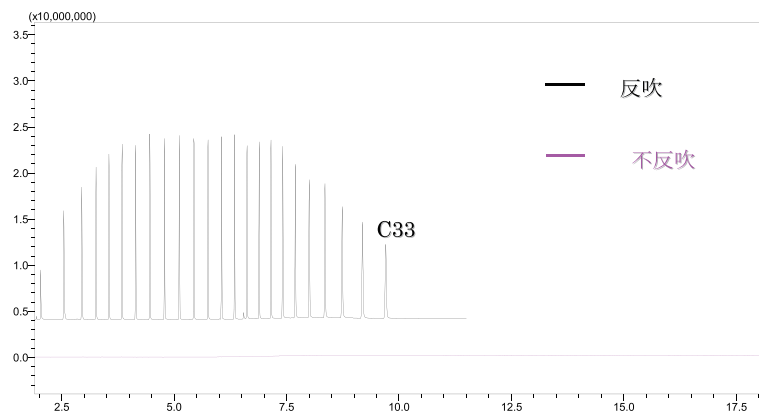


图 3 反吹残留实验

### 3.2 MRM 参数

使用岛津 Smart Pesticides Database 农残数据库方法文件，采集正构烷烃数据，结合数据库文件，建立 MRM 方法，MRM 采集参数如下表所示。

表 1. MRM 采集参数

序号	农药名称	保留时间 /min	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	亚砷磷	2.295	168.00>142.00	6	168.00>110.00	9
2	硫草敌	2.438	161.00>100.00	5	100.00>72.00	5
3	甲胺磷	2.545	141.00>95.00	5	141.00>79.00	15
4	敌敌畏	2.566	184.90>93.00	10	109.00>79.00	5
5	敌草腈	2.881	171.00>100.00	25	171.00>136.10	15
6	联苯	2.978	154.10>128.10	22	154.10>115.10	24
7	乙酰甲胺磷	3.118	136.00>42.00	5	136.00>94.00	10
8	土菌灵	3.201	211.10>183.00	10	183.00>140.00	15
9	3- 羟基克百威	3.198	180.00>162.00	10	180.00>137.00	10
10	虫螨畏	3.329	240.00>208.00	4	207.90>180.10	5
11	氯苯甲醚	3.371	206.00>141.00	20	206.00>191.00	12
12	异丙威	3.468	121.00>77.10	20	136.00>121.10	10
13	禾草敌	3.492	187.10>126.10	6	126.20>55.10	10
14	庚烯磷	3.613	124.00>89.00	15	124.00>63.00	35
15	氧乐果	3.691	155.90>110.00	5	109.90>79.00	15

16	虫线磷	3.717	143.00>79.00	10	175.00>79.00	10
17	仲丁威	3.719	121.00>103.10	15	121.00>77.00	20
18	残杀威	3.731	110.00>63.00	25	110.00>64.00	15
19	四氯硝基苯	3.748	260.90>203.00	10	214.90>179.00	10
20	甲基内吸磷	3.78	142.00>78.90	10	112.00>79.00	5
21	二苯胺	3.788	169.10>66.00	24	167.10>139.10	28
22	灭线磷	3.821	157.90>114.00	5	157.90>97.00	15
23	环草敌	3.831	154.10>72.10	5	154.10>83.10	5
24	氯苯胺灵	3.866	153.00>90.00	25	127.10>65.00	22
25	乙丁烯氟灵	3.882	275.90>202.10	15	315.90>275.90	10
26	脱乙基莠去津	3.914	172.00>94.00	15	187.00>172.00	5
27	百治磷	3.946	127.00>109.00	15	127.00>95.00	15
28	乙丁氟灵	3.952	292.00>264.00	5	292.00>206.00	10
29	2,6-二氯苯甲酰胺	3.963	189.00>173.00	5	173.00>145.00	15
30	久效磷	3.983	127.10>109.00	10	127.10>95.00	15
31	治螟磷	3.997	237.80>145.90	10	201.80>145.90	10
32	甲拌磷	4.052	260.00>75.00	5	230.90>128.90	25
33	$\alpha$ -六六六	4.113	218.90>183.00	5	216.90>181.00	5
34	阿特拉通	4.158	211.00>139.10	18	211.00>169.10	5
35	六氯苯	4.177	283.80>213.90	30	283.80>248.80	15
36	乐果	4.195	125.00>47.00	14	86.90>46.00	15
37	氯硝胺	4.193	160.10>124.10	10	206.10>176.00	10
38	西玛津	4.205	201.10>173.10	5	201.10>186.20	5
39	克百威	4.218	164.20>131.10	15	164.20>149.10	10
40	莠去津	4.242	214.90>58.10	10	214.90>200.20	5
41	绿谷隆	4.262	214.00>61.00	10	126.00>99.00	15
42	扑灭津	4.27	214.20>172.20	10	229.10>58.10	10
43	异噁草酮	4.282	125.00>89.00	15	204.10>107.10	20
44	$\beta$ -六六六	4.3	181.00>145.00	15	216.90>181.00	5
45	敌噁磷	4.336	197.00>141.00	12	270.00>141.00	22
46	胺丙畏	4.337	236.10>194.00	6	138.00>64.00	15
47	环丙氟灵	4.346	317.90>199.00	15	317.90>54.80	10
48	特丁津	4.349	228.90>173.10	5	214.00>71.10	18
49	$\gamma$ -六六六	4.353	181.00>145.00	15	216.90>181.00	5
50	特丁硫磷	4.363	230.90>129.00	20	230.90>175.00	10

51	炔苯酰草胺	4.373	175.00>147.00	15	173.00>145.00	15
52	五氯硝基苯	4.389	295.00>237.00	20	236.90>142.90	30
53	地虫硫磷	4.403	245.90>137.00	5	136.90>109.00	5
54	噁霉胺	4.424	198.00>118.00	35	198.00>183.10	15
55	二嗪磷	4.426	137.10>84.00	10	137.10>54.00	20
56	甲基对氧磷	4.486	229.90>136.10	5	229.90>106.10	15
57	δ-六六六	4.52	217.00>181.10	5	181.10>145.10	15
58	氯唑磷	4.537	161.00>119.10	5	161.00>146.00	5
59	乙嘧硫磷	4.546	181.00>153.10	5	168.00>153.10	5
60	野麦畏	4.551	268.00>184.10	20	142.90>83.00	15
61	丁基嘧啶磷	4.584	260.80>137.20	15	233.90>110.10	15
62	异稻瘟净	4.609	203.90>91.00	5	121.90>121.00	15
63	抗蚜威	4.629	238.00>166.20	10	166.00>55.10	20
64	安硫磷	4.644	170.00>93.00	5	224.00>125.00	18
65	烯虫乙酯	4.672	139.00>111.10	5	139.00>55.10	20
66	敌草净	4.703	213.00>58.10	10	213.00>171.20	5
67	五氯苯胺	4.705	262.80>192.00	20	264.90>194.00	20
68	敌稗	4.725	161.00>99.00	30	161.00>90.00	25
69	马拉氧磷	4.787	126.90>99.00	5	268.00>126.90	10
70	除线磷	4.733	278.90>222.90	15	222.90>204.90	15
71	噻草酮	4.748	198.00>82.00	15	198.00>55.00	30
72	乙草胺	4.785	222.90>132.20	20	222.90>147.20	5
73	乙烯菌核利	4.797	187.00>124.00	20	197.90>145.00	15
74	甲基毒死蜱	4.811	285.90>92.90	20	287.90>92.90	20
75	甲基对硫磷	4.81	262.90>109.00	10	125.00>47.00	12
76	氟甲腈	4.846	388.00>333.00	15	388.00>281.00	35
77	甲基立枯磷	4.849	265.00>93.00	25	265.00>250.00	15
78	莠灭净	4.855	227.00>58.10	10	227.00>170.10	10
79	甲草胺	4.862	188.10>160.20	10	160.00>132.10	10
80	扑草净	4.878	226.00>184.20	10	199.00>184.10	5
81	对氧磷	4.89	108.90>91.00	5	148.90>119.00	5
82	七氯	4.892	273.70>236.90	15	271.70>236.90	15
83	甲霜灵	4.895	234.00>146.10	20	249.20>190.10	8
84	灭草环	4.917	187.10>159.10	10	173.10>145.00	15
85	皮蝇磷	4.918	286.90>272.00	15	285.00>269.90	15

86	砒吸磷	4.954	169.10>125.10	9	169.10>109.00	15
87	特丁净	4.982	241.10>170.20	15	185.00>170.10	5
88	甲基嘧啶磷	5.007	290.00>125.00	20	232.90>151.00	5
89	杀螟硫磷	5.007	277.00>260.00	5	277.00>109.00	20
90	除草定	5.038	205.00>188.00	15	207.00>190.00	15
91	乙氧呋草黄	5.021	206.90>161.10	5	161.00>105.10	10
92	异丙净	5.069	255.10>222.10	10	255.10>180.10	20
93	烯虫炔酯	5.071	149.00>93.00	5	149.00>77.00	15
94	马拉硫磷	5.072	172.90>99.00	15	126.90>99.00	5
95	甲拌磷砒	5.083	153.00>125.00	6	124.90>96.90	5
96	禾草丹	5.093	100.00>72.00	5	124.90>89.00	15
97	甲拌磷亚砒	5.134	96.90>64.90	20	199.00>142.90	10
98	异丙甲草胺	5.141	238.00>162.20	10	162.20>133.20	15
99	倍硫磷	5.151	278.00>169.00	15	278.00>109.00	15
100	艾氏剂	5.157	254.90>220.00	20	262.90>192.90	35
101	毒死蜱	5.163	196.90>169.00	15	198.90>171.00	15
102	对硫磷	5.174	290.90>109.00	10	291.10>137.00	6
103	三唑酮	5.19	208.00>111.00	20	208.00>181.10	5
104	氧异柳磷	5.218	229.00>121.00	25	229.00>200.90	10
105	氯酞酸甲酯	5.21	300.90>223.90	25	298.90>221.90	25
106	四氟醚唑	5.214	336.00>203.80	30	336.00>217.90	20
107	水胺硫磷	5.22	135.90>69.00	30	135.90>108.00	15
108	菌核净	5.237	243.00>215.00	5	243.00>187.00	5
109	毒壤磷	5.272	296.80>268.90	10	298.80>270.90	10
110	溴硫磷	5.31	328.80>313.80	15	330.80>315.80	15
111	嘧啶磷	5.312	318.10>166.10	10	318.10>182.00	10
112	氰烯菌酯	5.357	216.00>197.00	15	216.00>187.00	15
113	噁菌环胺	5.362	224.10>197.10	22	224.20>208.20	20
114	甲基异柳磷	5.362	241.10>199.10	10	199.00>121.00	10
115	(E)- 毒虫畏	5.38	266.90>159.10	15	322.80>266.80	10
116	氟虫腈硫醚	5.406	420.00>350.90	10	351.00>254.90	20
117	二甲戊灵	5.41	251.80>162.20	10	251.80>161.10	15
118	戊菌唑	5.424	248.00>157.10	25	248.00>192.10	15
119	特丁硫磷砒	5.426	198.90>96.90	20	125.00>96.90	21
120	草除灵	5.429	199.00>170.00	10	170.00>134.00	15

121	氟吡菌酰胺	5.464	172.90>94.90	30	172.90>74.90	50
122	硫环磷	5.482	255.00>140.00	22	255.00>227.00	6
123	氟虫腓	5.469	366.80>212.80	25	368.80>214.80	25
124	(Z)-毒虫畏	5.473	266.90>159.10	15	322.80>266.80	10
125	异柳磷	5.472	212.90>121.10	10	212.90>185.10	5
126	地胺磷	5.5	106.00>64.00	9	269.00>140.00	21
127	氟丁酰草胺	5.477	176.10>91.10	10	221.00>193.10	5
128	烯虫酯	5.504	191.20>135.10	8	111.10>83.00	12
129	喹硫磷	5.502	146.00>91.00	30	146.00>118.00	10
130	腐霉利	5.547	284.80>96.00	10	282.80>96.00	10
131	氟吡甲禾灵	5.59	316.00>91.00	20	375.00>316.00	10
132	杀扑磷	5.616	144.90>85.00	5	144.90>58.10	15
133	乙基溴硫磷	5.625	358.70>302.80	15	302.80>284.70	15
134	反式氯丹	5.629	372.80>265.80	15	271.70>236.90	15
135	苯硫威	5.638	160.10>72.10	10	160.10>106.10	12
136	2,4'-滴滴伊	5.648	246.00>176.20	30	248.00>176.20	30
137	多效唑	5.662	236.00>125.10	10	236.00>167.00	10
138	丁虫腓	5.667	421.00>402.90	12	403.00>367.90	15
139	杀虫畏	5.686	328.90>109.00	15	330.90>109.00	15
140	噻菌胺	5.707	222.20>207.20	15	223.20>222.20	10
141	丁草胺	5.706	188.10>160.20	10	236.90>160.20	5
142	氟除草醚	5.728	303.00>273.00	15	301.00>271.00	10
143	$\alpha$ -硫丹	5.729	194.90>125.00	20	194.90>159.00	5
144	灭菌磷	5.742	130.00>102.10	10	148.00>130.10	10
145	格螨酯	5.74	141.00>51.00	35	141.00>76.90	5
146	顺式氯丹	5.744	372.90>265.90	20	271.90>236.90	15
147	杀螨酯	5.775	175.00>111.00	10	111.00>75.00	15
148	三氟硝草醚	5.776	190.00>126.10	10	190.00>75.00	20
149	抑草磷	5.777	285.90>202.00	15	200.00>92.00	10
150	溴苯烯磷	5.786	266.90>159.10	15	268.90>161.10	15
151	氟酰胺	5.786	280.90>173.00	10	173.00>95.00	26
152	敌草胺	5.793	128.00>72.10	5	128.00>100.10	10
153	2甲4氯异辛酯	5.803	200.00>141.00	5	200.00>77.10	35
154	己唑醇	5.812	231.00>175.00	10	256.00>82.10	10
155	抑霉唑	5.854	214.90>173.00	5	215.00>159.00	6

156	丙硫磷	5.827	308.90>238.90	15	266.90>239.00	5
157	稻瘟灵	5.828	162.10>85.00	20	162.10>134.00	5
158	丙溴磷	5.849	338.80>268.70	15	207.90>63.00	30
159	咯菌腈	5.859	248.00>154.10	20	248.00>182.10	10
160	丙草胺	5.863	262.00>202.00	5	162.10>132.20	20
161	脱叶磷	5.868	202.00>147.00	5	169.00>57.10	5
162	4,4'-滴滴伊	5.874	315.80>246.00	15	246.10>176.20	30
163	噁草酮	5.885	258.00>175.00	8	302.00>175.00	14
164	2,4-滴滴辛酯	5.913	220.00>162.00	12	220.00>98.10	30
165	乙氧氟草醚	5.916	252.00>196.00	20	252.00>146.00	30
166	狄氏剂	5.922	277.00>241.00	5	262.90>193.00	35
167	腈菌唑	5.938	179.00>125.10	10	179.00>90.00	30
168	氟虫腈砒	5.941	384.80>256.80	20	382.80>254.90	20
169	2,4'-滴滴滴	5.948	237.00>165.20	20	235.00>165.20	20
170	乙嘧酚磺酸酯	5.966	272.90>193.10	5	272.90>108.00	15
171	醚菌酯	5.958	116.00>63.00	30	116.00>89.00	15
172	抑草蓬	6.004	171.00>99.00	20	169.00>97.00	20
173	噁唑磷	6.011	177.10>130.00	10	161.00>105.00	10
174	环氟菌胺	6.023	412.10>295.10	8	294.10>237.10	6
175	吡氟禾草灵	6.027	281.90>91.00	20	281.90>238.00	20
176	除草醚	6.041	202.00>139.10	20	282.90>253.00	10
177	虫螨腈	6.055	246.90>227.00	15	136.90>102.00	15
178	异狄氏剂	6.089	262.80>193.00	35	276.90>170.00	38
179	乙酯杀螨醇	6.112	251.10>139.10	15	139.10>111.00	10
180	丙酯杀螨醇	6.112	251.10>139.10	15	139.10>111.00	15
181	丰索磷	6.159	291.80>156.00	15	291.80>108.80	15
182	丙炔噁草酮	6.15	340.00>150.10	24	340.00>296.00	6
183	β-硫丹	6.154	194.90>124.90	25	206.90>172.00	15
184	倍硫磷亚砒	6.167	278.00>169.00	15	278.00>109.00	15
185	烯唑醇	6.178	267.90>232.10	10	269.90>232.00	10
186	4,4'-滴滴滴	6.19	234.90>165.10	20	236.90>165.20	20
187	倍硫磷砒	6.195	309.90>105.00	10	135.90>92.00	10
188	苯草醚	6.202	212.10>182.20	10	264.10>194.20	15
189	乙硫磷	6.215	230.90>129.00	20	230.90>175.00	10
190	2,4'-滴滴涕	6.22	235.00>165.20	20	237.00>165.20	20

191	三唑磷	6.31	257.00>162.00	8	161.20>134.20	5
192	噁霜灵	6.23	163.00>132.10	5	163.00>117.10	25
193	异狄氏剂醛	6.293	278.90>209.00	25	249.90>214.90	30
194	草枯醚	6.367	316.60>286.60	15	235.90>172.90	25
195	伐灭磷	6.372	218.00>109.00	15	218.00>79.00	30
196	三硫磷	6.382	341.90>157.00	14	157.00>45.00	18
197	辛酰溴苯腈	6.395	276.90>87.90	30	127.00>109.20	3
198	苯霜灵	6.404	148.00>77.00	35	148.00>105.10	20
199	喹氧灵	6.424	237.00>208.10	30	271.90>237.10	10
200	肟菌酯	6.426	116.00>89.00	15	131.00>89.00	30
201	敌瘟磷	6.43	172.90>109.00	5	201.00>109.00	10
202	4,4'-滴滴涕	6.466	235.00>165.20	20	237.00>165.20	20
203	硫丹硫酸酯	6.467	386.80>252.90	16	273.80>238.90	15
204	氟吡菌胺	6.495	346.90>171.80	30	208.90>181.90	15
205	环嗪酮	6.55	171.00>71.10	10	171.00>85.10	10
206	禾草灵	6.566	253.00>162.10	15	339.90>252.90	10
207	戊唑醇	6.573	250.00>125.00	20	250.00>153.00	10
208	增效醚	6.605	176.10>103.10	25	176.10>131.10	15
209	异菌脲	6.742	314.00>245.00	12	314.00>56.00	22
210	哒嗪硫磷	6.789	340.00>199.00	5	204.00>203.10	5
211	异狄氏剂酮	6.82	316.80>280.70	5	316.80>100.80	10
212	联苯菊酯	6.829	181.20>165.20	25	181.20>166.20	10
213	亚胺硫磷	6.833	160.00>77.10	20	160.00>133.10	10
214	溴螨酯	6.838	185.00>157.00	15	183.00>155.00	15
215	苯硫磷	6.844	169.00>77.10	25	169.00>141.10	5
216	啶草磷	6.875	320.00>122.00	10	140.00>98.10	10
217	甲氰菊酯	6.881	207.90>181.00	5	264.90>210.00	10
218	乙螨唑	6.9	141.00>63.10	30	141.00>113.00	15
219	茚草酮	6.964	139.00>111.00	14	139.00>75.00	26
220	吡螨胺	6.912	332.90>171.00	15	275.90>171.10	10
221	咪唑菌酮	6.933	268.00>180.20	20	238.00>237.20	10
222	甲羧除草醚	6.955	340.90>309.90	10	189.10>126.00	20
223	莎稗磷	6.982	225.90>157.00	10	225.90>184.00	5
224	三氯杀螨砜	7.041	226.90>199.00	15	158.90>131.00	10
225	伏杀硫磷	7.109	182.00>111.00	15	182.00>102.10	15

226	吡丙醚	7.12	136.10>96.00	15	136.10>78.10	20
227	溴苯磷	7.129	171.00>77.10	15	154.90>77.10	15
228	苯噻酰草胺	7.191	192.00>136.10	15	192.00>109.10	30
229	灭蚁灵	7.232	273.80>238.80	15	271.80>236.80	15
230	氟丙菊酯	7.274	288.90>92.80	10	207.80>181.10	10
231	氯苯嘧啶醇	7.318	219.00>107.10	10	251.00>139.10	10
232	吡菌磷	7.325	221.00>193.10	10	232.00>204.10	10
233	益棉磷	7.367	160.00>77.10	20	132.00>77.10	15
234	吡蚜灵	7.592	147.20>117.10	20	147.20>132.20	10
235	氟啶唑	7.627	340.00>298.00	15	108.00>57.00	15
236	蝇毒磷	7.63	361.90>109.00	15	210.00>182.00	10
237	三苯基氢氧化锡	7.76	351.00>196.90	25	351.00>119.90	35
238	腈苯唑	7.78	128.90>102.10	15	197.90>129.00	5
239	啶酰菌胺	7.938	140.00>112.00	10	140.00>76.00	25
240	醚菊酯	8.015	163.00>135.10	10	163.00>107.10	20
241	氟吗啉	8.03	284.60>164.70	10	164.70>76.90	20
242	烯肟菌酯	8.966	190.00>102.00	35	145.00>102.00	30
243	亚胺唑	9.289	125.00>99.00	20	125.00>89.00	20
244	噻草酸甲酯	9.531	403.00>84.00	10	403.00>56.00	20
245	烯肟菌胺	9.67	132.00>104.00	10	132.00>77.00	20
246	速灭磷	3.086	127.00>109.00	10	127.00>95.00	15
247	磷胺	4.730/4.787	127.00>109.00	10	127.00>95.00	15
248	三氯杀螨醇	5.2	250.00>139.00	15	250.00>215.00	5
249	噻唑磷	5.322	195.00>103.00	5	195.00>60.00	20
250	三唑醇	5.506/5.551	128.00>65.00	25	168.00>70.00	10
251	环丙唑醇	6.064	222.00>125.10	15	222.00>82.00	12
252	虫螨磷	6.148/6.237	324.80>268.90	10	296.80>268.90	5
253	氟环唑	6.574/6.574	192.00>138.10	10	192.00>111.00	25
254	胺菊酯	6.784/6.831	164.00>107.10	10	164.00>77.10	25
255	氯氟氰菊酯	7.14	197.00>141.00	10	197.00>161.00	5
256	氯菊酯	7.521/7.572	183.10>168.10	14	183.10>153.00	14
257	氟氯氰菊酯	7.755	226.00>206.00	15	198.90>170.10	25
258	氯氰菊酯	7.521/7.572	183.10>168.10	14	183.10>153.00	14
259	氟氰戊菊酯	7.976	156.90>107.10	15	198.90>157.00	10
260	氟戊菊酯	8.328/8.430	167.00>125.10	5	224.90>119.00	15

261	氟胺氰菊酯	8.414/8.438	250.00>200.00	20	250.00>55.00	20
262	溴氰菊酯	8.613	252.90>93.00	15	250.70>172.00	5
内标	环氧七氯 B	5.452	352.80>262.90	15	354.80>264.90	15

### 3.3 基质匹配标准溶液色谱图

以油麦菜为基质，制备农药基质标准溶液，262 个农药残留物标准溶液 TIC 谱图如下所示。

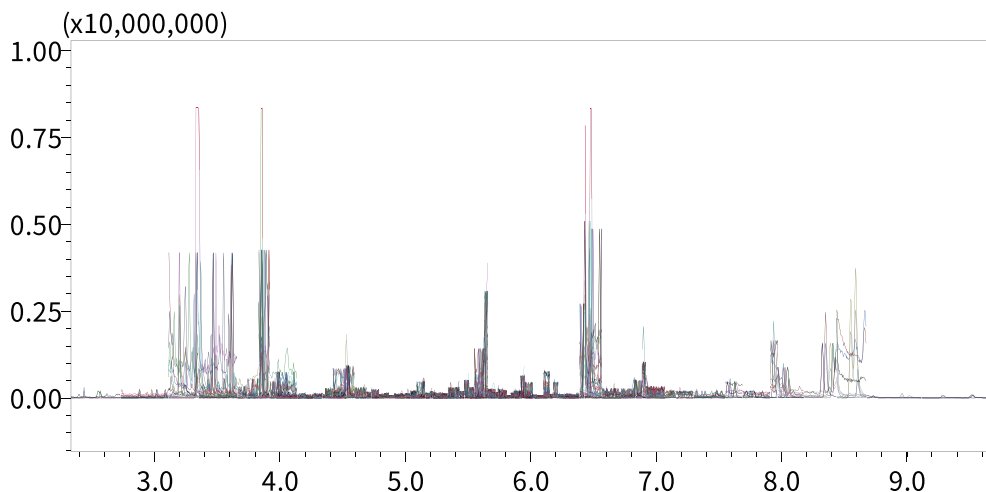
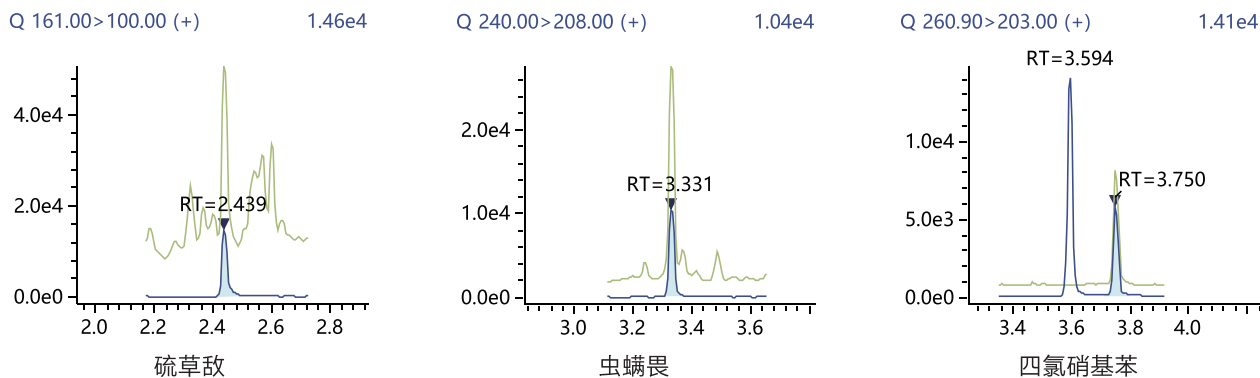


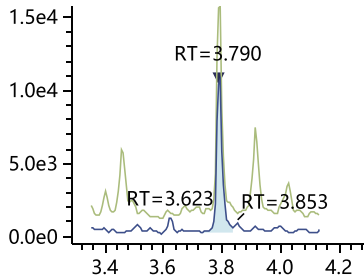
图 4 油麦菜基质中 262 个农药残留物基质混合标准溶液谱图 (20 µg/L)

### 3.3 标准曲线、检测限和重复性

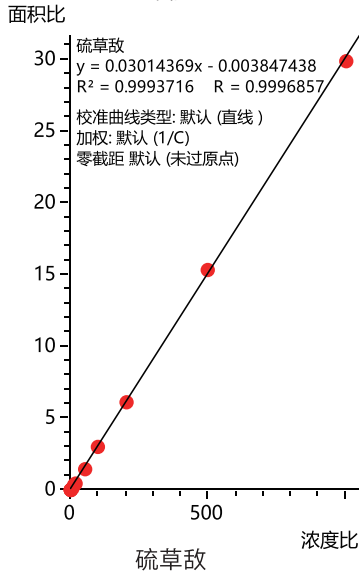
称取 10 g 空白油麦菜样品（精确到 0.01 g），按照 2 的方法处理，加入一定量的多农药标准混合液，制备多浓度基质标准工作溶液，系列浓度为 0.1、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200、500、1000 µg/L，根据仪器性能和检测需要选择不少于 5 个浓度点，以目标农药与内标浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。以各农药可检测到的最低浓度数据，按 3 倍信噪比（峰至峰）计算最低检测限（LOD）。峰面积的重复性以各农药定量限浓度的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差（RSD）。因篇幅所限，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 3 所示。各化合物标准曲线的相关系数、最低检出限（LOD）及峰面积的 RSD 值见表 2。



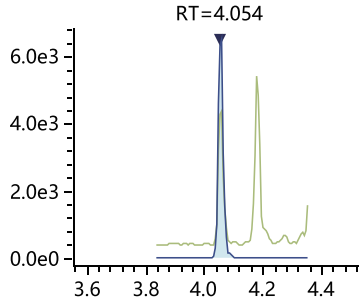
Q 169.10>66.00 (+) 1.07e4



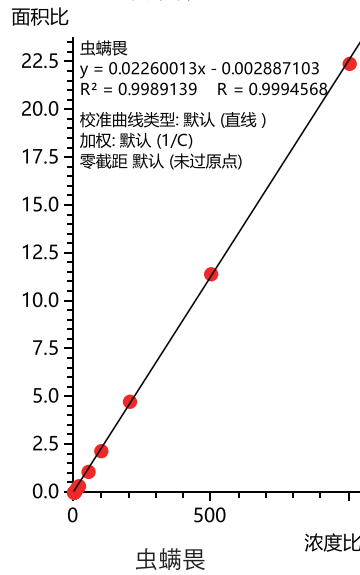
二苯胺



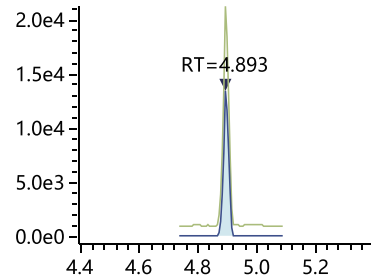
Q 260.00>75.00 (+) 6.54e3



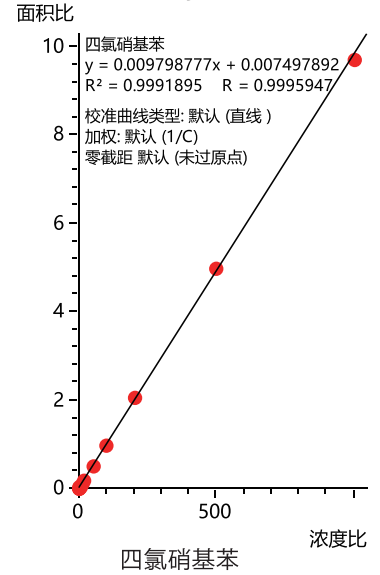
甲拌磷



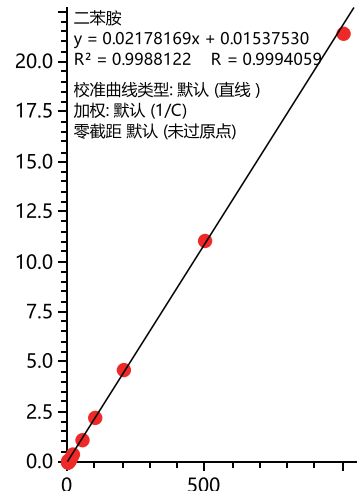
Q 273.70>236.90 (+) 1.34e4



七氯

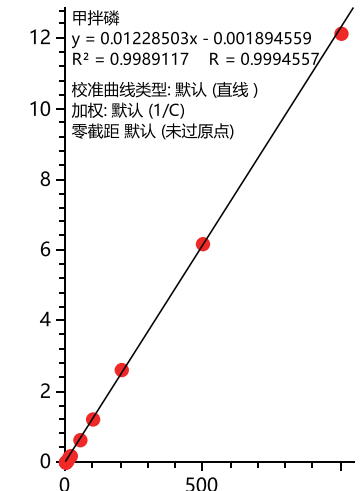


面积比



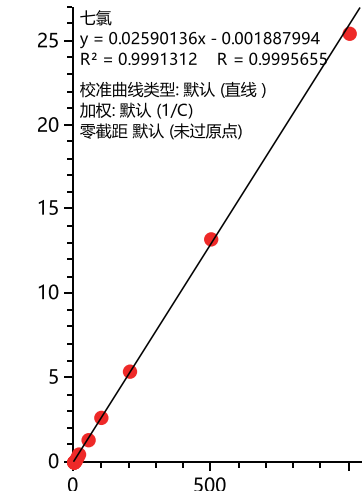
二苯胺

面积比



甲拌磷

面积比



七氯

图 5 油麦菜基质中 262 个农药的质量色谱图及标准曲线 (部分组分)

表 2. 油麦菜基质中各农药标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及精密度 RSD (%)

序号	化合物名称	相关系数 R	RSD% (n=6)	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	序号	化合物名称	相关系数 R	RSD% (n=6)	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )
1	亚砷磷	0.9980	9.87	0.26	132	杀扑磷	0.9996	7.97	1.80
2	硫草敌	0.9997	2.52	0.01	133	乙基溴硫磷	0.9995	3.17	0.02
3	甲胺磷	0.9986	6.01	0.04	134	反式氯丹	0.9994	12.72	0.08
4	敌敌畏	0.9995	5.65	0.04	135	苯硫威	0.9990	1.13	0.04
5	敌草腈	0.9985	2.72	0.02	136	2,4'-滴滴伊	0.9992	2.88	0.03
6	联苯	0.9996	4.45	0.02	137	多效唑	0.9973	2.10	0.04
7	乙酰甲胺磷	0.9990	6.88	0.02	138	丁虫腈	0.9997	9.69	0.15
8	土菌灵	0.9988	8.89	0.15	139	杀虫畏	0.9991	6.69	0.06
9	3-羟基克百威	0.9981	6.96	0.05	140	噁菌胺	0.9997	8.58	2.65
10	虫螨畏	0.9995	2.09	0.02	141	丁草胺	0.9996	8.69	2.98
11	氯苯甲醚	0.9993	6.78	0.01	142	氟除草醚	0.9985	2.79	0.08
12	异丙威	0.9983	3.03	0.59	143	$\alpha$ -硫丹	0.9976	9.92	1.73
13	禾草敌	0.9993	3.39	0.04	144	灭菌磷	0.9994	4.20	0.20
14	庚烯磷	0.9988	4.22	0.04	145	格螨酯	0.9993	3.16	0.86
15	氧乐果	0.9988	9.99	0.25	146	顺式氯丹	0.9989	9.90	0.08
16	虫线磷	0.9991	2.03	0.12	147	杀螨酯	0.9971	4.26	0.09
17	仲丁威	0.9990	4.90	2.26	148	三氟硝草醚	0.9981	9.21	0.07
18	残杀威	0.9985	3.81	0.08	149	抑草磷	0.9996	4.17	0.33
19	四氯硝基苯	0.9996	1.96	0.05	150	溴苯烯磷	0.9976	6.19	0.05
20	甲基内吸磷	0.9994	4.21	0.12	151	氟酰胺	0.9993	5.59	0.07
21	二苯胺	0.9994	6.93	0.03	152	敌草胺	0.9966	5.23	14.93
22	灭线磷	0.9995	1.75	0.74	153	2甲4氯异辛酯	0.9991	8.25	0.39
23	环草敌	0.9995	2.11	0.74	154	己唑醇	0.9993	7.98	2.52
24	氯苯胺灵	0.9976	9.79	5.68	155	抑霉唑	0.9986	8.60	0.03
25	乙丁烯氟灵	0.9994	3.93	0.04	156	丙硫磷	0.9992	9.93	0.05
26	脱乙基莠去津	0.9998	5.91	0.09	157	稻瘟灵	0.9995	5.64	0.20
27	百治磷	0.9994	7.10	0.07	158	丙溴磷	0.9990	8.47	0.06
28	乙丁氟灵	0.9993	4.58	0.04	159	咯菌腈	0.9980	4.77	0.01
29	2,6-二氯苯甲酰胺	0.9996	1.07	0.06	160	丙草胺	0.9991	7.44	0.14
30	久效磷	0.9994	8.34	1.72	161	脱叶磷	0.9981	6.74	0.21
31	治螟磷	0.9991	7.09	0.04	162	4,4'-滴滴伊	0.9993	5.66	0.05
32	甲拌磷	0.9995	4.36	0.06	163	噁草酮	0.9989	4.99	0.21

33	$\alpha$ -六六六	0.9995	3.43	0.03	164	2,4-滴异辛酯	0.9993	2.32	0.07
34	阿特拉通	0.9996	9.36	0.33	165	乙氧氟草醚	0.9995	4.76	0.78
35	六氯苯	0.9994	3.69	0.01	166	狄氏剂	0.9994	10.00	0.16
36	乐果	0.9991	3.00	0.09	167	腈菌唑	0.9994	2.38	0.05
37	氯硝胺	0.9992	4.37	0.09	168	氟虫腈砒	0.9982	3.05	0.02
38	西玛津	0.9996	5.91	0.06	169	2,4'-滴滴滴	0.9986	2.79	0.04
39	克百威	0.9980	5.39	0.73	170	乙嘧酚磺酸酯	0.9995	6.43	0.10
40	莠去津	0.9993	5.48	0.06	171	醚菌酯	0.9972	6.14	0.10
41	绿谷隆	0.9995	8.74	0.03	172	抑草蓬	0.9966	9.19	1.77
42	扑灭津	0.9981	4.50	0.09	173	噁唑磷	0.9952	9.62	0.85
43	异噁草酮	0.9988	3.91	0.04	174	环氟菌胺	0.9997	4.28	0.05
44	$\beta$ -六六六	0.9996	5.71	0.18	175	吡氟禾草灵	0.9987	2.72	0.04
45	敌噁磷	0.9973	9.20	1.41	176	除草醚	0.9994	7.52	0.46
46	胺丙畏	0.9992	3.46	0.09	177	虫螨腈	0.9989	9.47	0.80
47	环丙氟灵	0.9993	6.71	0.06	178	异狄氏剂	0.9994	3.35	0.81
48	特丁津	0.9987	5.72	0.25	179	乙酯杀螨醇	0.9989	3.04	0.02
49	$\gamma$ -六六六	0.9989	6.45	0.08	180	丙酯杀螨醇	0.9989	2.58	0.01
50	特丁硫磷	0.9995	2.02	0.16	181	丰索磷	0.9955	9.93	0.18
51	炔苯酰草胺	0.9992	4.91	0.77	182	丙炔噁草酮	0.9992	8.89	0.30
52	五氯硝基苯	0.9995	2.02	0.26	183	$\beta$ -硫丹	0.9984	5.95	0.95
53	地虫硫磷	0.9990	3.47	0.03	184	倍硫磷亚砒	0.9973	7.55	1.47
54	噁霉胺	0.9991	3.71	0.01	185	烯唑醇	0.9979	0.97	0.05
55	二嗪磷	0.9989	3.96	0.06	186	4,4'-滴滴滴	0.9981	1.90	0.06
56	甲基对氧磷	0.9988	7.07	0.03	187	倍硫磷砒	0.9989	8.54	0.05
57	$\delta$ -六六六	0.9983	7.93	0.01	188	苯草醚	0.9991	2.25	0.85
58	氯唑磷	0.9998	9.74	2.88	189	乙硫磷	0.9994	3.80	0.41
59	乙嘧硫磷	0.9988	2.98	0.01	190	2,4'-滴滴涕	0.9982	9.30	0.07
60	野麦畏	0.9995	3.20	0.08	191	三唑磷	0.9995	3.15	0.24
61	丁基噻啶磷	0.9988	4.55	0.06	192	噁霜灵	0.9984	3.49	0.01
62	异稻瘟净	0.9992	1.45	0.02	193	异狄氏剂醛	0.9998	8.61	1.52
63	抗蚜威	0.9990	2.74	0.05	194	草枯醚	0.9994	5.94	0.17
64	安硫磷	0.9998	5.35	0.05	195	伐灭磷	0.9995	3.22	0.14
65	烯虫乙酯	0.9962	3.04	0.11	196	三硫磷	0.9990	4.97	0.02
66	敌草净	0.9995	3.43	1.99	197	辛酰溴苯腈	0.9981	8.08	0.91
67	五氯苯胺	0.9994	4.76	0.31	198	苯霜灵	0.9975	9.62	4.32

68	敌稗	0.9997	4.26	0.07	199	喹氧灵	0.9993	2.83	0.10
69	马拉氧磷	0.9994	4.33	16.44	200	肟菌酯	0.9993	3.02	1.80
70	除线磷	0.9989	3.72	0.07	201	敌瘟磷	0.9996	4.21	0.02
71	噻草酮	0.9995	4.41	0.15	202	4,4'-滴滴涕	0.9994	9.31	0.13
72	乙草胺	0.9991	3.39	0.20	203	硫丹硫酸酯	0.9997	6.45	0.04
73	乙烯菌核利	0.9988	6.14	0.12	204	氟吡菌胺	0.9996	1.31	0.05
74	甲基毒死蜱	0.9992	4.42	0.03	205	环嗪酮	0.9995	5.05	0.76
75	甲基对硫磷	0.9996	8.79	0.88	206	禾草灵	0.9991	3.22	0.06
76	氟甲腈	0.9988	2.03	0.01	207	戊唑醇	0.9954	2.26	0.05
77	甲基立枯磷	0.9990	7.20	0.05	208	增效醚	0.9995	2.79	0.32
78	莠灭净	0.9981	2.73	0.01	209	异菌脲	0.9965	6.31	0.05
79	甲草胺	0.9991	4.06	0.91	210	哒嗪硫磷	0.9996	5.28	0.09
80	扑草净	0.9992	4.20	0.32	211	异狄氏剂酮	0.9984	9.72	0.20
81	对氧磷	0.9997	3.11	0.09	212	联苯菊酯	0.9994	2.00	0.35
82	七氯	0.9996	4.24	0.01	213	亚胺硫磷	0.9988	3.55	0.41
83	甲霜灵	0.9985	5.54	0.01	214	溴螨酯	0.9991	2.21	0.88
84	灭草环	0.9996	8.83	6.30	215	苯硫磷	0.9984	4.11	0.31
85	皮蝇磷	0.9991	6.61	0.06	216	哌草磷	0.9996	7.23	0.14
86	砒吸磷	0.9953	9.16	4.59	217	甲氰菊酯	0.9996	2.82	0.99
87	特丁净	0.9996	5.31	0.27	218	乙螨唑	0.9998	8.77	2.11
88	甲基嘧啶磷	0.9989	3.73	0.02	219	茚草酮	0.9993	4.59	9.55
89	杀螟硫磷	0.9995	6.74	0.26	220	吡螨胺	0.9996	4.45	0.05
90	除草定	0.9994	3.47	0.92	221	咪唑菌酮	0.9993	2.74	0.06
91	乙氧呋草黄	0.9995	2.29	1.55	222	甲羧除草醚	0.9984	3.89	0.17
92	异丙净	0.9992	2.33	0.03	223	莎稗磷	0.9995	6.69	0.26
93	烯虫炔酯	0.9986	5.67	16.30	224	三氯杀螨砒	0.9996	5.97	0.94
94	马拉硫磷	0.9987	3.01	0.11	225	伏杀硫磷	0.9997	5.82	2.45
95	甲拌磷砒	0.9997	8.98	0.30	226	吡丙醚	0.9996	3.35	0.26
96	禾草丹	0.9986	1.64	0.34	227	溴苯磷	0.9996	2.54	0.27
97	甲拌磷亚砒	0.9988	4.08	0.39	228	苯噻酰草胺	0.9988	6.08	0.22
98	异丙甲草胺	0.9985	3.17	0.01	229	灭蚁灵	0.9990	4.97	0.02
99	倍硫磷	0.9986	7.81	0.05	230	氟丙菊酯	0.9995	6.89	0.20
100	艾氏剂	0.9978	7.95	0.20	231	氯苯嘧啶醇	0.9993	3.35	0.78
101	毒死蜱	0.9962	1.66	0.03	232	吡菌磷	0.9993	3.04	0.25
102	对硫磷	0.9994	5.26	0.28	233	益棉磷	0.9997	3.47	0.34

103	三唑酮	0.9991	6.12	0.31	234	吡蚜灵	0.9985	1.68	1.88
104	氧异柳磷	0.9998	5.25	0.27	235	氟啶唑	0.9997	3.81	0.25
105	氯酞酸甲酯	0.9988	4.86	0.02	236	蝇毒磷	0.9995	5.45	0.21
106	四氟醚唑	0.9994	9.10	0.04	237	三苯基氢氧化锡	0.9994	7.15	1.60
107	水胺硫磷	0.9997	9.89	0.53	238	腈苯唑	0.9986	4.75	0.05
108	菌核净	0.9994	6.05	0.36	239	啉酰菌胺	0.9417	2.16	0.05
109	毒壤磷	0.9996	2.58	0.06	240	醚菊酯	0.9975	2.11	0.08
110	溴硫磷	0.9988	3.53	0.08	241	氟吗啉	0.9980	4.59	0.05
111	啉啉磷	0.9992	8.53	0.04	242	烯肟菌酯	0.9999	8.46	1.68
112	氟烯菌酯	0.9992	6.48	0.66	243	亚胺唑	0.9993	7.06	0.30
113	啉菌环胺	0.9991	5.13	0.32	244	噻草酸甲酯	0.9976	7.22	0.02
114	甲基异柳磷	0.9979	2.21	0.25	245	烯肟菌胺	0.9516	1.93	0.05
115	(E)-毒虫畏	0.9997	7.98	0.90	246	速灭磷	0.9912	3.69	0.29
116	氟虫腈硫醚	0.9990	3.49	0.01	247	磷胺	0.9996	5.66	5.24
117	二甲戊灵	0.9995	4.73	0.01	248	三氯杀螨醇	0.9965	7.59	0.01
118	戊菌唑	0.9988	3.43	0.06	249	噻唑磷	0.9996	5.74	0.06
119	特丁硫磷砒	0.9982	3.58	0.71	250	三唑醇	0.9997	2.01	0.20
120	草除灵	0.9975	6.34	0.92	251	环丙唑醇	0.9997	4.22	0.43
121	氟吡菌酰胺	0.9969	2.06	0.05	252	虫螨磷	0.9994	3.85	0.13
122	硫环磷	0.9993	9.29	0.56	253	氟环唑	0.9950	3.37	0.06
123	氟虫腈	0.9990	4.13	0.04	254	胺菊酯	0.9991	4.33	4.83
124	(Z)-毒虫畏	0.9986	5.11	0.08	255	氯氟氰菊酯	0.9997	3.95	0.41
125	异柳磷	0.9991	5.20	0.14	256	氯菊酯	0.9994	5.60	2.71
126	地胺磷	0.9985	6.15	0.65	257	氟氯氰菊酯	0.9997	2.51	0.09
127	氟丁酰草胺	0.9991	3.58	0.26	258	氯氟菊酯	0.9994	1.61	0.29
128	烯虫酯	0.9970	7.16	6.64	259	氟氟戊菊酯	0.9997	1.37	0.06
129	啉硫磷	0.9974	6.29	1.86	260	氟戊菊酯	0.9998	2.29	0.51
130	腐霉利	0.9986	3.29	0.05	261	氟胺氰菊酯	0.9991	5.47	0.37
131	氟吡甲禾灵	0.9993	3.90	0.02	262	溴氟菊酯	0.9915	4.41	0.76

### 3.5 加标回收率

取油菜空白样品，添加农残混合标准溶液，各组分加标，对应上机浓度为 20 μg/L，按照 2 中所述前处理方法处理后上机，72 % 组分的回收率可达到 80~120 %，83% 组分的回收率可达到 70-130 %。

### 3.6 样品检测

采用本方法处理油麦菜样品进行检测，谱图见图 6。

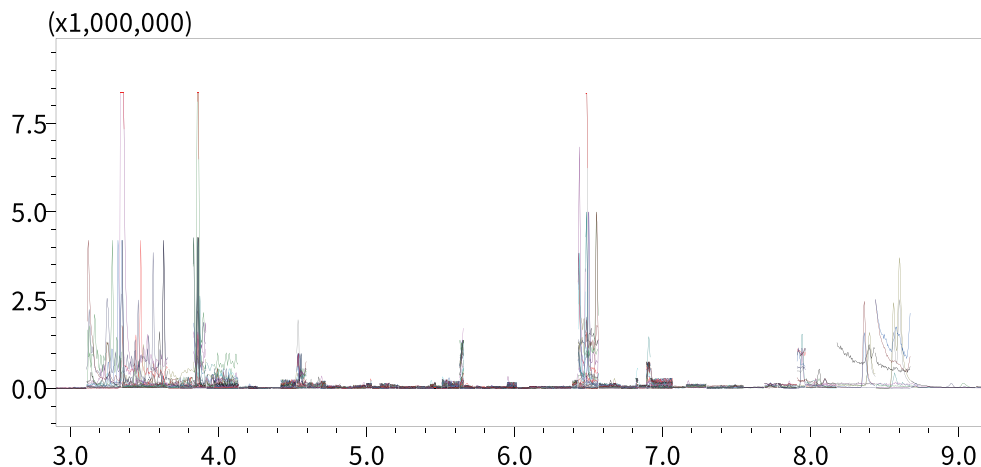


图 6 油麦菜样品 TIC 图

样品中检出的农药对应《GB2763-2026 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中油麦菜中相关农药的最大残留限量对比结果如表 3 所示，结果表明，该样品中，可以用 GCMSMS 检测的农药中，腐霉利、吡唑醚菌酯、苯醚甲环唑超出限量标准。

表 3. 样品检测结果

农药名称	GB 2763-2026 最大残留限量 mg/kg	实际检测值 mg/kg
嘧霉胺	20	N.D.
腐霉利	15	29.50
异菌脲	25	8.26
吡唑醚菌酯	20	111.27
氯氟氰菊酯和高效氯氟氰菊酯	2	N.D.
氟氯氰菊酯和高效氟氯氰菊酯	10	N.D.
氯氰菊酯和高效氯氰菊酯	7	N.D.
氰戊菊酯和 S G 氰戊菊酯	15	N.D.
苯醚甲环唑	10	2406
溴氰菊酯	2	N.D.

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本方法采用配备了 BEIS 源和长寿命灯丝的三重四极杆气质联用仪，结合岛津新一代反吹组件，建立了油麦菜中 262 种农药的快速分析方法，仅需 10 min 即可完成所有组分的检测，大大提高了检测效率。反吹功能使无需检测的高沸点化合物在进入第二段色谱柱前从分流出口吹出，从而使高沸点化合物不通过第二根色谱柱以及检测器，因此减少了色谱柱及 MS 端的污染，提高了系统的耐用性。

岛津应用云

