

LC-MS/MS 法同时测定蔬菜中 23 种农药残留

LCMSMS-1001

摘要：使用岛津 LCMS-8045RX 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱仪建立了蔬菜中 23 种农药残留的测定方法。使用基质加标样品进行了方法的线性、精密度和加标回收率考察。结果显示，该方法线性范围宽，标准曲线相关系数均大于 0.995，低、中、高三个浓度水平下 23 种农药回收率在 80%~120% 之间，6 针重复进样峰面积精密度在 15% 以内，满足日常检验需求。该方法补充了国标 GB 23200.121-2026《植物源性食品中 352 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》中增补的 23 项农药残留检测的新要求，供相关人员参考。

关键词：液质联用仪 23 种农药 植物源性食品

技术特点：

- ❖ 一针进样同时完成正负离子模式下的 23 种农药分析。
- ❖ 全新的 RX 离子源提升了样品离子化的稳定性，源位置可扩展至 +4 mm 减少接口的污染。

2021 年农业农村部发布了 GB 23200.121-2021《植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》，农药品种及限定标准数达到了国际标准近 2 倍，为进一步拓展检测广度与深度，农村部于 2026 年 2 月发布《植物源性食品中 352 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》（GB 23200.121—2026）。

新版标准在继承 2021 版技术框架基础上，新增 21 种农药母体及 2 种典型代谢物，检测目标物总数达 352 种农药及其 398 种相关化合物（含代谢物），显著提升了对新型农药、手性农药及极性代谢物的覆盖能力，适用的植物源性食品包括食用菌、水果、蔬菜、糖料、粮食、油料作物、茶叶、坚果和香辛料、植物

油类 10 大类农产品，全面覆盖各类植物源性食品。

标准中使用的 QuEChERS 前处理方法针对同一个样品可同时用于 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 检测，大大简化了前处理过程，缩短时间，提高了分析效率。

岛津公司于 2021 年即同步推出面向 GB 23200.121-2021 的农药及其代谢物残留测定方法包及整体解决方案。

本文立足于 2026 年新国标，依据相关法规与标准，使用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045RX 联用平台，建立了针对 23 种新增农残检测项目的 LC-MS/MS 分析方法。该方法作为此前整体解决方案的补充，供相关行业工作者提供参考和借鉴。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045RX 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-40	自动进样器：	SIL-40C XS
输液泵：	LC-40D XS x2	柱温箱：	CTO-40C
质谱检测器：	LCMS-8045RX	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.128

1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack GIST C18-AQ HP(100 mm×2.1 mm I.D., 1.9 μm)
P/N: 227-30807-02, 岛津（上海）实验器材有限公司

流动相：A相为 2 mmol/L 甲酸铵 -0.01% 甲酸水溶液；
B相为 2 mmol/L 甲酸铵 -0.01% 甲酸甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C

进样量：2 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B相初始浓度为 3%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	泵 A 浓度	泵 B 浓度
1.00	97	3
1.50	85	15
2.50	50	50
18.00	30	70
23.00	2	98
27.00	2	98
27.10	97	3
30.00	97	3

质谱条件：

离子源：ESI (±)	DL 温度：150°C
雾化气流速：4.0 L/min	加热模块温度：400°C
加热气流速：20.0 L/min	接口温度：300°C
干燥气流速：5.0 L/min	源位置：+4 mm
接口 & 聚焦电压：4 kV & 2 kV	扫描模式：多反应监测 (MRM)

表 2 MRM 参数

No.	中文名	英文名	电离方式	保留时间 (min)	前体离子	定量离子	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias	定性离子	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
1	环氧虫啉	cyclozaprid	+	4.340	323.0	126.0	-16	-22	-26	289.0	-13	-14	-28
2	氟吡呋喃酮	flupyradifurone	+	4.620	289.0	126.0	-14	-20	-24	99.0	-14	-44	-20
3	8-羟基灭草松	8-hydroxybentazone	-	4.355	255.0	108.0	17	27	18	106.0	17	25	19
4	灭草松	bentazone	-	4.602	239.1	197.0	11	26	22	132.1	11	19	19
5	噻酮磺隆	thiencarbazone-methyl	+	4.713	391.0	359.0	-14	-10	-24	130.0	-14	-15	-22
6	单嘧磺隆	monosulfuron	+	5.240	338.1	136.1	-17	-19	-27	110.0	-12	-21	-21

7	氨基草酮	amicarbazone	+	6.280	242.2/259.2	143.1	-26	-9	-15	143.1	-26	-9	-15
8	吡嘧草胺	pyroxsulam	+	6.380	434.9	195.0	-16	-27	-20	194.1	-16	-36	-20
9	氟酮草胺	triafamone	+	7.170	407.0	245.0	-12	-25	-19	160.0	-12	-45	-18
10	甲酰氨基 噻磺隆	foramsulfuron	+	6.940	453.1	182.0	-14	-22	-19	272.0	-13	-14	-21
11	胺苯磺隆	ethametsulfu- ron-methyl	+	7.860	411.1	196.1	-20	-16	-21	168.1	-20	-28	-17
12	氟氯吡啶酯	halauxifen-methyl	+	11.820	345.0	285.0	-10	-22	-22	250.0	-10	-33	-19
13	氟噻 唑吡乙酮	oxathiapiprolin	+	13.990	540.0	500.0	-26	-25	-32	163.0	-26	-52	-28
14	脱硫 丙硫菌唑	prothio- conazole-desthio	+	14.420	312.0/314.0	70.1	-16	-23	-27	70.1	-16	-22	-27
15	氟醚菌酰胺	fluopimomide	+	14.824	417.0	207.0	-15	-30	-15	399.0	-15	-18	-15
16	茚草酮	indanofan	+	15.005	341.1	175.1	-17	-15	-17	187.1	-17	-12	-19
17	四氯虫酰胺	tetrachlorantra- niliprole	+	14.777	537.9 /535.9	319.7	-20	-15	-24	317.7	-20	-18	-24
18	杀虫畏	tetrachlorvinphos	+	15.901	366.9	127.2	-11	-16	-27	205.9	-11	-36	-22
19	环溴虫酰胺	cyclaniliprole	+	16.955	603.9 /601.9	285.9	-30	-19	-22	283.9	-30	-19	-22
20	异丙酯草醚	pyribambenz- isopropyl	+	21.335	424.0	364.0	-12	-15	-28	185.0	-12	-30	-22
21	氯啶菌酯	triclopyricarbe	+	21.417	393.0 /391.0	194.1	-11	-10	-11	194.1	-11	-10	-11
22	羟基 - 灭螨醌	acequinocyl-hy- droxy	+	24.975	343.0	189.0	-13	-21	-20	171.0	-24	-31	-20
23	灭螨醌	acequinocyl	+	25.331									

1.3 标准品及样品制备

混合标准储备溶液（50 mg/L）：购于上海安谱实验科技股份有限公司。避光 -18 °C 及以下条件保存，有效期 12 个月。

基质匹配标准工作曲线：选择黄瓜空白样品按照国标方法进行前处理，得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为 0.002、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 和 0.5 mg/L 的基质匹配标准工作溶液，供液相色谱 - 质谱联用仪测定。以农药定量用子离子的质量色谱图峰面积为纵坐标，相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

样品制备：参照国标规定，对黄瓜样品进行前处理。称取 10 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈及 1 颗陶瓷均质子，剧烈震荡 1 min，加入 4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠，剧烈震荡 1 min 后 4200 r/min 离心 5 min。定量吸取上清液至内含除水剂和净化材料的塑料离心管中（每毫升提取液使用 150 mg 无水硫酸镁、25 mg PSA）；对于颜色较深的试样，离心管中另加入 GCB（每毫升提取液使用 2.5 mg），涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min，吸取上清液过有机相微孔滤膜，用于上机测定。（农残前处理提取包 P/N: PRC-KIT-001-01，岛津（上海）实验器材有限公司）

■ 结果讨论

2.1 MRM 色谱图

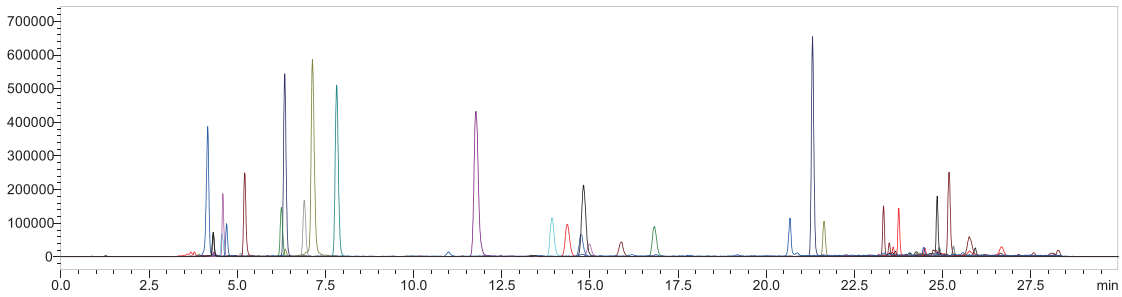
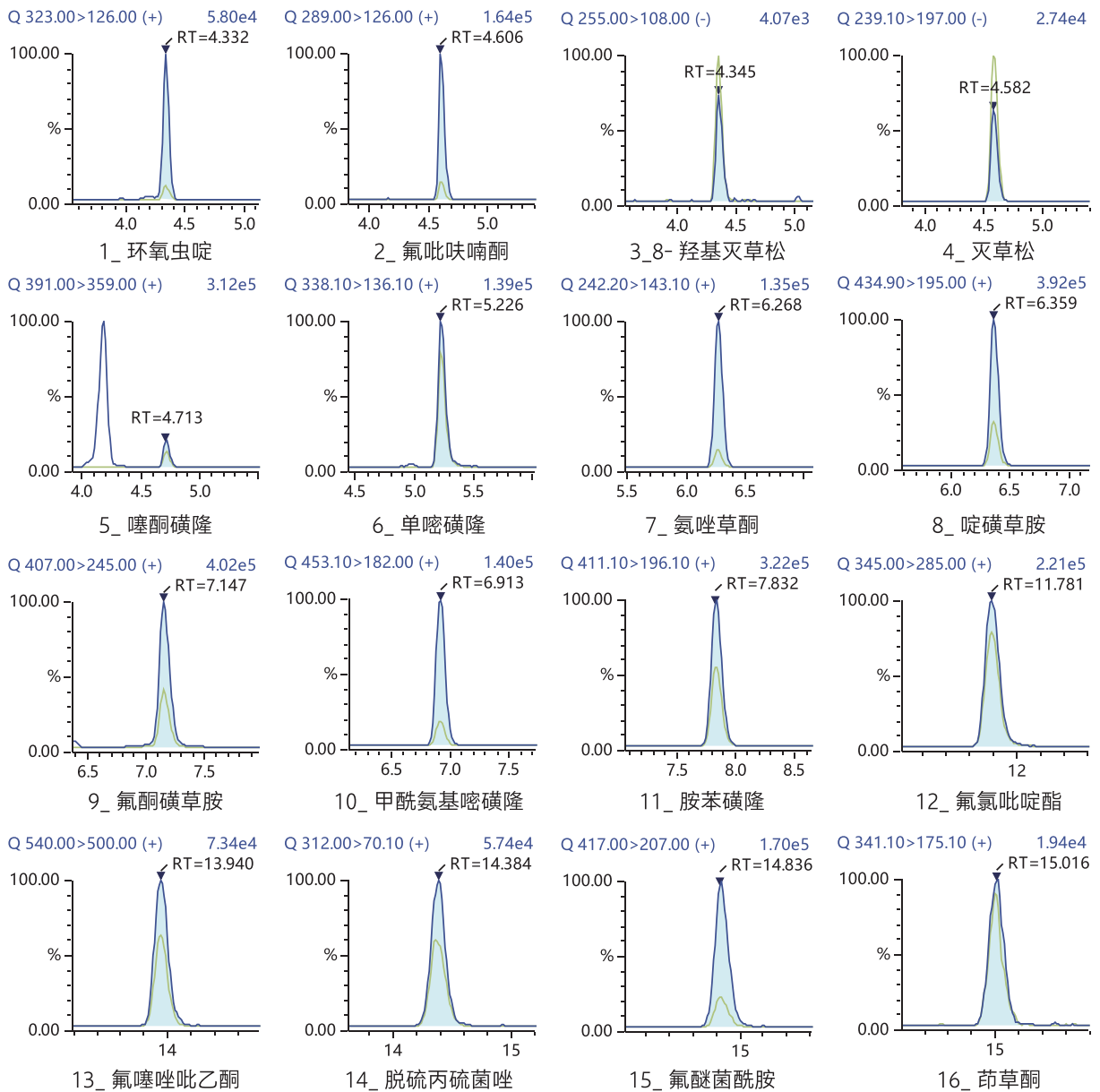


图 1 黄瓜基质中 23 种农药 MS 色谱图 (加标量 0.02 mg/kg)



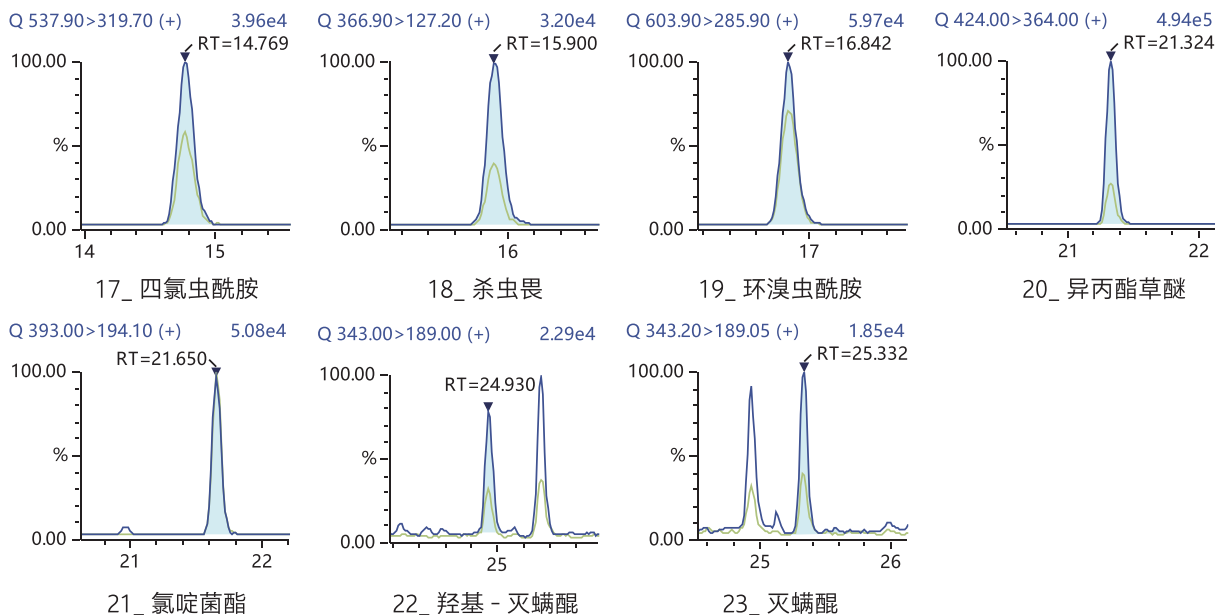


图 2 黄瓜基质中 23 种农药 MRM 色谱图 (加标浓度 0.02 mg/kg)

2.2 线性测定结果

对基质匹配标准品按 1.2 中的分析条件进行分析，外标法制作标准曲线。农药标准曲线结果如表 3 和图 3 所示，23 种农药标准曲线线性相关系数均大于 0.995，曲线各浓度点准确度在 84.32%~115.36% 之间，满足方法学验证要求。

表 3 黄瓜基质加标标准曲线参数

No.	名称	相关系数	准确度 (%)	线性范围 (mg/kg)
1	环氧虫啉	0.9956571	86.35~110.50	0.002~0.5
2	氟吡呋喃酮	0.9966362	88.23~112.66	0.002~0.5
3	8- 羟基灭草松	0.9951008	92.11~115.36	0.002~0.2
4	灭草松	0.9956525	84.32~109.78	0.002~0.2
5	噻酮磺隆	0.9975846	91.12~110.25	0.002~0.5
6	单啞磺隆	0.9962993	87.89~112.86	0.002~0.5
7	氨唑草酮	0.9964722	89.32~109.86	0.002~0.2
8	啞磺草胺	0.9971179	92.19~112.07	0.002~0.5
9	氟酮磺草胺	0.9965214	87.98~112.29	0.002~0.5
10	甲酰氨基啞磺隆	0.9967688	85.88~111.71	0.002~0.5
11	胺苯磺隆	0.9963202	88.22~113.83	0.002~0.5
12	氟氯吡啶酯	0.9982881	89.71~110.86	0.002~0.5
13	氟噻唑吡乙酮	0.9953911	88.79~115.20	0.002~0.5
14	脱硫丙硫菌啞	0.9970239	91.21~111.39	0.002~0.5

15	氟醚菌酰胺	0.9952078	87.34~115.13	0.002~0.5
16	茚草酮	0.9953137	89.81~113.61	0.002~0.5
17	四氯虫酰胺	0.9967719	86.73~111.59	0.002~0.5
18	杀虫畏	0.9962478	87.09~111.81	0.002~0.5
19	环溴虫酰胺	0.9959557	91.65~113.54	0.002~0.5
20	异丙酯草醚	0.9973745	92.29~111.50	0.002~0.5
21	氯啉菌酯	0.9959286	90.33~113.15	0.002~0.2
22	羟基-灭螨醌	0.9962714	86.32~111.57	0.002~0.5
23	灭螨醌	0.9956870	87.38~107.97	0.002~0.5

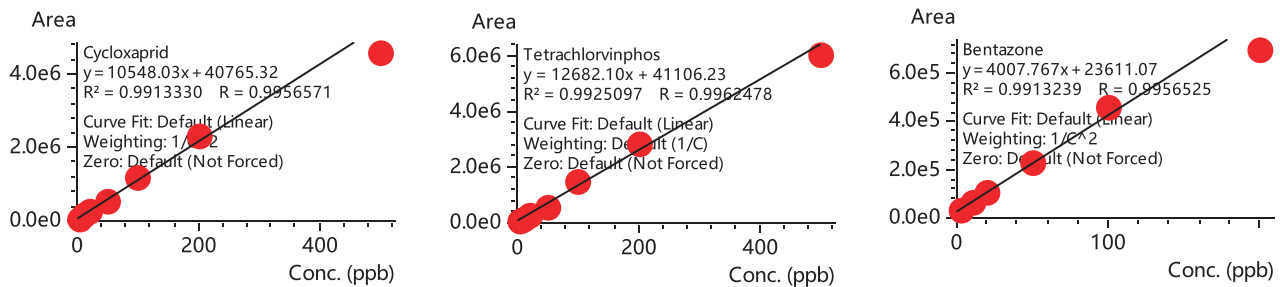


图3 黄瓜基质加标校准曲线图（根据极性大小和正负模式不同，选取了3种农药展示）

2.3 回收率及精密度测定结果

在黄瓜空白样品中加入农药混标，添加量为 0.02 mg/kg、0.05 mg/kg 和 0.1 mg/kg 三个浓度水平，按照 1.3 样品前处理流程分别平行处理 6 份后上机，考察回收率和精密度结果。三个浓度水平下的回收率及峰面积精密度 (n=6) 结果见图 4~ 图 6。结果显示，23 种农药回收率在 80%~120% 之间，峰面积精密度 RSD 在 15% 以内，LCMS-8045RX 测定 23 种农药精密度和准确度良好。

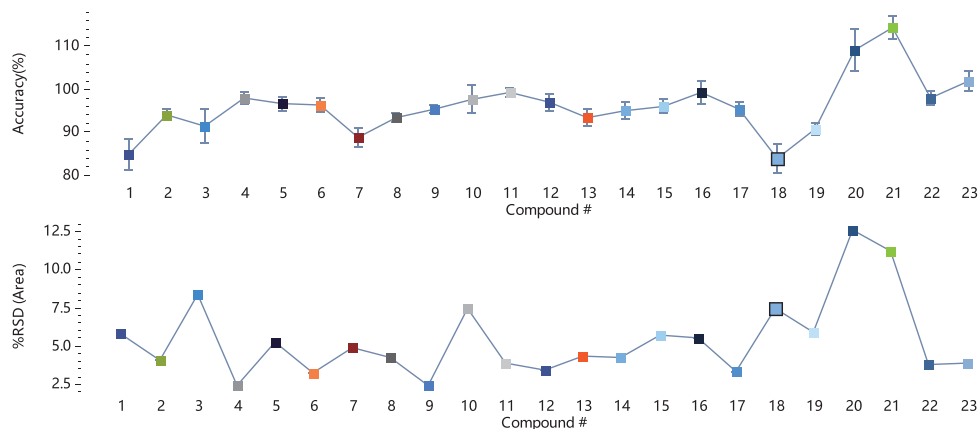


图4 黄瓜基质加标 0.02 mg/kg 回收率和精密度结果

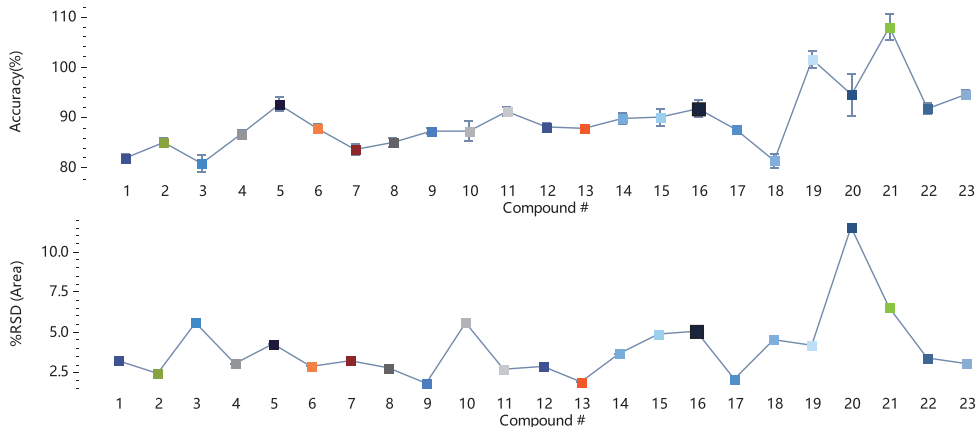


图5 黄瓜基质加标 0.05 mg/kg 回收率和精密度结果

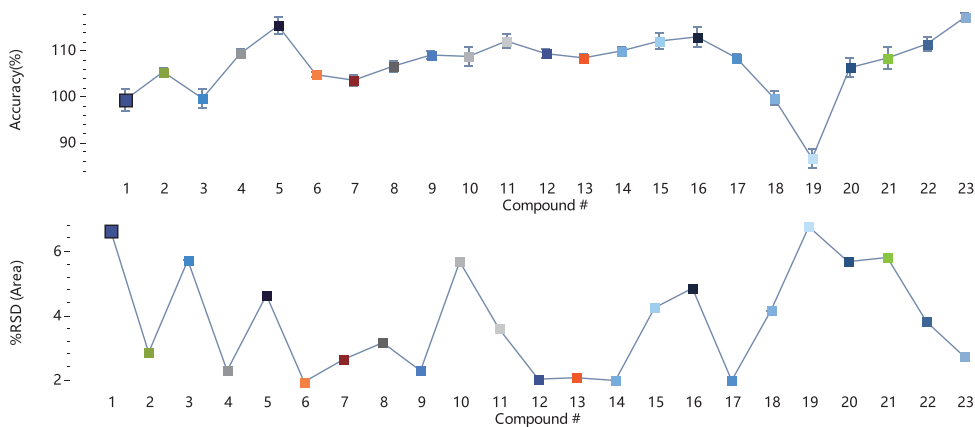
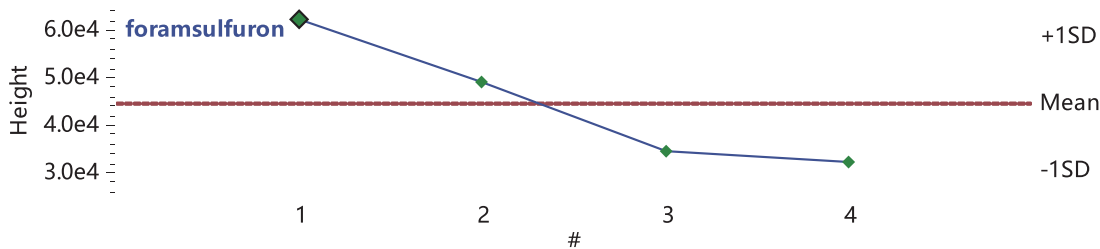


图6 黄瓜基质加标 0.1 mg/kg 回收率和精密度结果

2.4 RX 离子源位置稳定性考察

使用黄瓜基质标准样品，对离子源位置在 +1~+4 mm 范围内的灵敏度进行了考察。结果表明：随着离子源与接口位置的逐渐远离，大部分化合物的峰强度有所下降，但其变化幅度在一个标准偏差范围内（如图7所示），仍可满足分析要求。这得益于全新的RX离子源技术显著提升了样品离子化的稳定性。离子源位置可扩展至 +4 mm 的分析条件，能有效减少接口污染，进一步提升检测效率与可靠性。



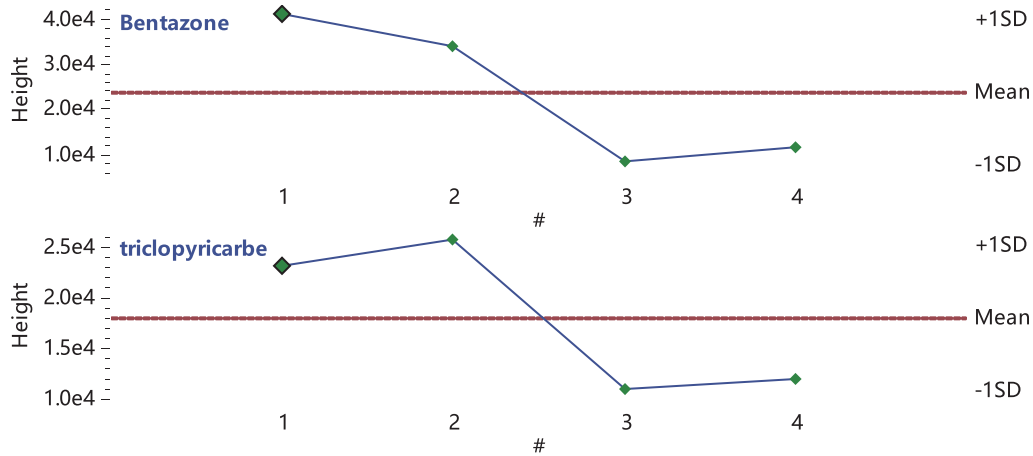


图7 不同离子源位置的 MS 色谱图
(根据极性大小和正负模式不同, 选取了 3 种农药展示, 浓度 0.004 mg/mL)

■ 结论

使用岛津液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045RX 联用建立了蔬菜中 23 种农药同时测定的方法。结果表明, 该方法前处理操作简单、分析速度快、重现性好、准确度高, 能满足国标 GB 23200.121-2026《植物源性食品中 352 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》中要求, 供相关人员参考。

岛津应用云

