

农产品中多种农药残留的气相色谱 – 质谱联用法测定

郭永泽, 张玉婷, 李娜, 刘磊, 邵辉, 李辉, 程奕

(天津市农业科学院中心实验室, 天津 300381)

摘要: 建立了同时检测大白菜、苹果、大豆和豆沙中 211 种农药残留的气相色谱 – 质谱联用法。农药经乙腈 – 水溶液匀质提取, C_{18} 固相萃取柱净化和 PSA 固相萃取柱净化, 洗脱液浓缩后用丙酮 – 正己烷 (1:1) 溶解, 经 HP-5MS 石英毛细管柱分离后, 用气相色谱 – 质谱联用仪采用选择离子扫描方式测定, 外标法定量。结果表明 211 种农药在 0.05~0.5 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.975~0.998, 其定量下限为 0.002~0.020 mg/kg, 在 0.1 mg/kg 加标水平下, 211 种农药在大白菜、苹果、大豆和豆沙中的平均回收率为 67%~117%, 相对标准偏差为 1.1%~23.8%。该方法操作简单、净化效果好、灵敏度高, 适用于蔬菜、水果等农产品中多种农药残留的测定。

关键词: 农产品; 农药多残留; 气相色谱 – 质谱联用; 固相萃取

中图分类号: O657.63 F767.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2010)12-1186-10

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.12.013

Multi-residue Determination of Pesticides in Agricultural Products by Gas Chromatography – Mass Spectrometry

GUO Yong-ze, ZHANG Yu-ting, LINa, LU Lei, SHAO Hui, LI Hui, CHENG Yi

(Tianjin Academy of Agricultural Sciences Central Laboratory, Tianjin 300381, China)

Abstract A gas chromatography – mass spectrometric (GC – MS) method was established for the simultaneous detection of 211 pesticides residues including 11 pyrethroid insecticides, 52 organophosphorus pesticides, 18 organochlorine pesticides, 11 carbamate pesticides, 8 other pesticides, 59 herbicides, 2 plant growth regulators, 40 fungicides and 10 acaricides in leeks, apples, soybeans and bean paste. The drugs were extracted by mixture of acetonitrile and water, purified by C_{18} solid-phase extraction column and PSA solid-phase extraction column. After separated by the HP-5MS quartz capillary column, the samples were detected by GC – MS under selected ion mode with the external standard method. All kinds of pesticides showed good linear relationship in the concentration range of 0.05 mg/L to 0.5 mg/L with correlation coefficients (r) of 0.975–0.998. The limits of quantitation (LOQ, $S/N = 10$) for 211 kinds of pesticides were in the range of 0.002–0.02 mg/kg respectively. The average recoveries of 211 pesticides residues at the spiked level of 0.1 mg/kg from leeks, apples, soybeans and bean paste matrices ranged from 67% to 117% with relative standard deviations (RSDs) of 1.1%–23.8%. The method showed simple procedures, good sensitivity and accuracy, and could be used for monitoring the multiple pesticide residues in agricultural products such as vegetables and fruits.

Key words agricultural products; pesticide residues; gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS); solid phase extraction (SPE)

我国加入世贸组织后, 有关国家和地区针对食品卫生安全标准设置的技术性贸易壁垒成为农产品参与国际竞争的最大障碍。2006年5月29日日本颁布的《食品中残留农药肯定列表制度》监测的农

收稿日期: 2010-07-21 修回日期: 2010-08-10

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术研究计划资助项目 (07JC2DJC03500); 天津市农业科技成果转化与推广项目 (05031300803110); 国家科技重大专项子课题 (2009ZX090502-027); 天津市农业科学院院长基金资助项目 (09001)

第一作者: 郭永泽 (1971-), 男, 河北赵县人, 副研究员, 硕士

通讯作者: 程奕, Tel: 022-23678678 E-mail: cychengy99@126.com

药等农用化学品有 700 多种, 而不在列表中的农用化学品的最大残留限量 (MRL) 值一律按 0.01 mg/kg 执行。日本是我国农产品的第一大出口市场, “肯定列表制度” 中农药残留限量新标准的实施进一步提高了技术门槛, 对我国对日出口农产品影响重大^[1-2], 因此, 发展快速、可靠和灵敏的农药残留分析技术是控制农药污染、保障食品安全和解决国际贸易争端的基础。

目前农药多残留的检测采用加速溶剂萃取^[3-4]、振荡提取^[5]、匀浆^[6-9]等提取方式, 以及分散基质固相萃取^[6-7, 10-11]、固相萃取^[8]、凝胶渗透色谱 (GPC)^[4]等净化手段, 利用气相色谱^[5]、液相色谱^[12]、气相色谱-质谱^[9, 13-16]、液相色谱-质谱^[17]等仪器进行检测。本文建立了检测水果、蔬菜、含油脂类和腌渍类农产品中 211 种农药残留的 GC-MS 方法。其中包括拟除虫菊酯类杀虫剂 11 种, 有机磷类杀虫剂 52 种, 有机氯类杀虫剂 18 种, 氨基甲酸酯类杀虫剂 11 种, 其他杀虫剂 8 种, 除草剂 59 种, 植物生长调节剂 2 种, 杀菌剂 40 种, 杀螨剂 10 种。本方法可同时满足进、出口农产品中多种农药残留检测的需要。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890/5973N 气相色谱-质谱联用仪, 配有电子轰击源 (EI); 十万分之一电子天平 (瑞士梅特勒公司); 固相萃取仪 (日本 GL Sciences); 高速分散机 (德国 IKA-WERKE); DSY-II 型自动快速浓缩仪 (北京金科精华苑技术研究所); MMV-1000W 分液漏斗振荡器 (东京理化株式会社); Laborota 4000 efficient 旋转蒸发仪 (德国 Heidolph); Milli-Q 高纯水仪 (美国 Millipore 公司)。预处理小柱: C₁₈ 柱 (500 mg/3 mL)、PSA 柱 (500 mg/3 mL)、石墨化碳柱 (300 mg/3 mL) 和 SAX 固相萃取填料均购自美国 Varian 公司。

所有农药标准品均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司, 纯度均不低于 95%; 乙腈、丙酮、正己烷 (色谱纯, Fisher 公司); 氯化钠、正十烷 (分析纯, 购自天津光复试剂厂)。洗脱液 A: 丙酮-正己烷 (1:1, 体积比); 洗脱液 B: 丙酮-正己烷 (2:8, 体积比); 定容液: 丙酮-正己烷 (50:50, 体积比); 食盐饱和的磷酸缓冲溶液 (2 mol/L, pH = 7.5)。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 标准储备液的配制 准确称取各农药标准样品 0.01 g (准确至 0.000 01 g) 于 50 mL 容量瓶中, 用丙酮-正己烷 (1:1) 溶解并定容至刻度, 配成 200 mg/L 的标准储备溶液。

1.2.2 混合标准溶液的配制 标准溶液 A: 取各种农药的标准储备液 10 μ L 于试管中, 氮气吹干, 丙酮定容至 2 mL, 配成 1 mg/L 的标准溶液。标准溶液 B: 取标准溶液 A 1.0 mL 于试管中, 加入 1.0 mL 丙酮, 配成 0.5 mg/L 的标准溶液。标准溶液 C: 取标准溶液 B 0.1 mL 于试管中, 加入 0.9 mL 丙酮, 配制成 0.05 mg/L 的标准溶液。

1.3 GC-MS 条件

色谱条件: 进样口温度: 60 $^{\circ}$ C, 保持 0.1 min, 以 150 $^{\circ}$ C/min 升至 260 $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 再以 40 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C, 保持 5 min; 进样方式: 脉冲不分流; 进样体积: 2 μ L; 色谱柱: HP-5MS (30 mm $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m); 柱温: 60 $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 120 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 再以 1.5 $^{\circ}$ C/min 升至 225 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 最后以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C, 保持 10 min, 共运行 102.75 min; 载气: 氦气; 柱流速: 1 mL/min。

质谱条件: EI 源; 电子能量 70 eV; 反应气: 氦气; 源温: 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 扫描范围: m/z 50~500^[7]。

1.4 样品前处理

1.4.1 蔬菜水果类 提取: 称取样品 10 g (精确至 0.1 g) 于 250 mL 烧杯中, 加入 40 mL 乙腈和 10 mL 水, 均质 2 min, 5 mL 乙腈洗刀头, 抽滤, 15 mL 乙腈分 3 次洗残渣, 添加 1 mL 水, 待净化。

净化: 以 10 mL 乙腈和 10 mL 纯水预淋 C₁₈ 柱, 将上述滤液过柱, 以 9 mL 乙腈, 3 mL 水淋洗, 将洗脱液收集于分液漏斗中, 加 5 mL 食盐饱和的 2 mol/L 磷酸缓冲溶液和 6.5 g 食盐, 振荡 3 min, 静置 10 min。取乙腈层, 在 38 $^{\circ}$ C 下浓缩。将浓缩液进行 2 次净化, 用 5 mL 洗脱液 A 预淋 PSA 柱 (苹果用石墨柱与 PSA 柱串联), 然后用洗脱液 B 和 A 各 30 mL 依次洗脱, 收集洗脱液。加入 50 μ L 正十烷, 在

38℃下蒸干,定容液 2 mL 定容,供 GC-MS 测定。

1.4.2 含油脂样品类 提取:精确称取样品 10 g(精确至 0.1 g)于 250 mL 烧杯中,加入 40 mL 乙腈,10 mL 水,1 g SAX 粉,均质 2 min,5 mL 乙腈洗刀头,抽滤,15 mL 乙腈分 3 次清洗残渣,加 1 mL 水,待净化。

净化:用正己烷-乙腈(1:5)液液分配,取乙腈层;再用正己烷-乙腈(3:8)液液分配,分别取正己烷层和乙腈层;正己烷层蒸干,过经乙腈和水预淋的 C_{18} 柱,用乙腈淋洗,淋洗液与上述乙腈层合并,在 38℃下蒸干。将浓缩液进行 2 次净化(同“1.4.1”)。

1.4.3 腌渍加工食品样品 提取:精确称取样品 10 g(精确至 0.1 g)于 250 mL 烧杯中,加入乙腈 30 mL 和 85% 磷酸 0.5 mL,均质 2 min,5 mL 乙腈洗刀头,抽滤并加入少量硅藻土助滤,15 mL 乙腈分 3 次清洗残渣,加水 6 mL,净化步骤同“1.4.1”。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

农产品种类多样复杂,主体样品处理技术对不同类样品的适用性降低。按照农产品的基质性质将其分为果蔬类、油脂类和腌渍加工品 3 类,在主体前处理技术基础上进一步优化提取、净化步骤。

2.1.1 果蔬类样品 提取溶剂配比的选择:蔬菜水果的干扰检测杂质相对较少,水分含量较高(质量分数一般为 90%)。提取时增加乙腈的比例,实验发现,乙腈、水的比例为 3:1 时提取效果最好,既能保证较好的提取回收率,又能减少极性杂质的提取量,容易净化。经提取、抽滤、洗涤的样品,分别计算乙腈、水的用量,在过 C_{18} 柱净化前将乙腈和水的比例调至 3:1,保证净化液的极性和净化效果。

色素的去除:部分品种叶绿素等色素含量较高,如菠菜、油菜、小白菜、胡萝卜等。色素对检测干扰很大,必须去除,常用脱色剂有活性炭、石墨等,而活性炭对测定组分吸附性较高,一般不用,可采用过石墨柱或提取时加入石墨粉进行脱色。

2.1.2 油脂类样品 大豆、花生、芝麻等含有大量的脂溶性杂质,对检测干扰严重,导致回收率很低。本实验对样品前处理方法进行了优化,确定选用强阴离子交换剂 SAX 填料并结合液-液萃取进行净化处理。提取时加入 SAX 粉吸附油脂,然后经不同配比的正己烷-乙腈液液分配,取乙腈层,再用正己烷反萃取,最后经 C_{18} 柱净化。图 1 为添加 0.1 mg/kg 的黄豆样品提取离子色谱图,由图中可以看出,经净化处理后, α 、 p' -滴滴涕、 p 、 p' -滴滴涕、克百威的峰形更尖锐,响应值增加。

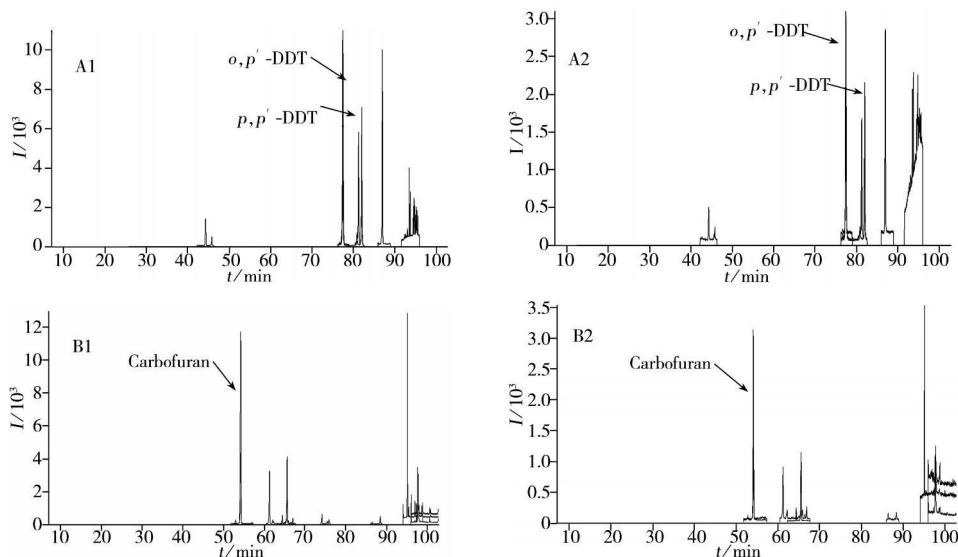


图 1 滴滴涕(A)与克百威(B)净化后与净化前的提取离子色谱图

Fig. 1 Extraction ion chromatograms of DDT(A) and carbofuran(B) after and before clean-up

A1, B1: after clean-up A2, B2: before clean-up

2.1.3 腌渍加工食品 该类样品含有大量的糖或盐分及添加剂等杂质,且样品的粘性增加,影响样品提取过滤处理。抽滤时添加少量助滤剂,提取时加入少许磷酸,可起到钝化杂质的作用。

2.2 仪器条件的选择

选用低流失、弱极性、通用性强的 HP-5MS毛细管柱, 通过改变初始温度和升温速率, 使具有相同特征离子的农药达到最佳分离效果。

采用全扫描模式得到混合标准溶液的总离子流色谱图, 确定各农药的保留时间和选择离子。然后根据保留时间将特征离子分组, 每组采集离子数应少于 30个, 建立分段采集方法, 以提高方法的灵敏度。特征离子和分组情况见表 1~2 总离子流图见图 2

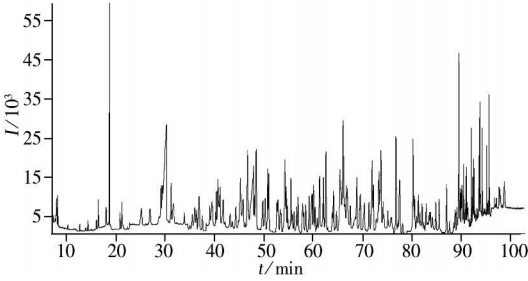


图 2 0.1 mg/L 农药混合标准溶液的选择离子扫描总离子流色谱图
Fig.2 Total ion chromatogram of 0.1 mg/L pesticides mixture standard under selected ion monitor mode

表 1 各农药的定量离子(Q₁)、定性离子(Q₂, Q₃)、定量下限(LOQ)以及回收率和精密度(n=5)
Table 1 Quantitative and qualitative ions, LOQ, recovery and precision(n=5)

No.	Compound	Retention time t/min	Q ₁	Q ₂	Q ₃	LOQ w/(mg·kg ⁻¹)			Cecery cabbage		Apple		Soybean		Bean paste	
						Fruit and vegetable	Lipid sample	Preserved	Recovery R/%	RSD s _r /%	Recovery R/%	RSD s _r /%	Recovery R/%	RSD s _r /%	Recovery R/%	RSD s _r /%
1	DDVP(敌敌畏)	16.5	109	185		0.010	0.012	0.013	92	9.2	109	7.6	113	7.9	92	5.8
2	Methamidophos(甲胺磷)	17.4	94	141	95	0.002	0.006	0.007	95	11.0	90	10.7	77	11.2	95	5.0
3	Allidochlor(草毒死)	18.0	56	138	132	0.013	0.016	0.017	106	10.6	96	10.7	97	3.0	88	5.3
4	Flufenoxuron(氟虫脲)	20.4	141	157	113	0.020	0.020	0.020	96	11.0	102	7.2	92	10.9	96	5.4
5	Mevinphos(速灭磷)	25.0	127	164		0.017	0.018	0.016	94	1.5	109	7.8	76	1.3	93	5.3
6	Prophan(苯胺灵)	26.9	93	120		0.010	0.011	0.015	100	8.3	86	8.5	94	8.2	92	3.3
7	Methacrifos(虫螨畏)	29.1	125	208		0.008	0.011	0.015	93	1.8	103	10.6	94	5.3	89	5.8
8	Molinate(禾大壮)	31.1	126	55	83	0.012	0.015	0.015	96	10.5	96	6.5	89	1.2	89	7.2
9	Isoprocarb(异丙威)	31.5	121	136		0.01	0.017	0.015	93	4.8	87	9.2	93	3.0	90	6.0
10	Xmc(灭除威)	33.1	122	107	77	0.015	0.014	0.018	71	8.6	90	7.0	79	11.1	85	5.9
11	Tecnazene(四氯硝基苯)	33.9	203	261		0.017	0.016	0.017	98	3.1	104	6.2	89	7.2	90	11.2
12	Propachlor(毒草胺)	35.4	176	196		0.015	0.017	0.016	92	4.8	101	11.0	85	2.6	86	6.9
13	Fenobucarb(丁苯威)	35.8	121	150		0.007	0.008	0.010	90	5.1	84	6.1	87	5.4	86	5.2
14	Propoxur(残杀威)	36.1	110	152		0.017	0.017	0.018	93	2.5	87	9.0	81	8.9	84	6.2
15	Diphenylamine(二苯胺)	36.8	169	168	77	0.013	0.020	0.015	84	3.4	92	6.3	87	3.4	87	5.3
16	Ethoprophos(灭克磷)	37.5	158	242		0.007	0.010	0.012	89	9.5	101	11.0	86	2.8	82	5.6
17	Ethalfuralin(乙丁烯氟灵)	39.0	55	276	316	0.004	0.008	0.010	88	7.2	96	10.7	91	7.2	96	6.9
18	Salithion(蔬果磷)	39.3	216	183	78	0.006	0.008	0.009	97	6.7	106	10.7	82	2.9	79	5.5
19	Chlorpropham(氯苯胺磷)	39.5	127	213	129	0.004	0.008	0.008	95	2.4	91	5.7	84	8.2	88	4.7
20	Trifluralin(氟乐灵)	40.3	306	264		0.002	0.004	0.006	95	3.9	109	5.5	87	2.0	83	6.3
21	Bendicarb(虫威)	40.5	151	166		0.020	0.020	0.020	98	2.2	86	7.9	92	8.2	102	6.6
22	Benfluralin(氟草胺)	40.7	292	276	264	0.003	0.006	0.007	93	7.8	106	5.6	87	2.4	83	6.4
23	Cadusafos(硫线磷)	40.8	159	158		0.007	0.007	0.009	92	5.0	94	10.3	78	4.8	85	7.8
24	α-BHC(α-六六六)	41.0	181	219	111	0.020	0.018	0.020	96	6.7	86	8.5	95	5.8	97	19.7
25	Phorate(甲拌磷)	41.1	121	260		0.017	0.018	0.017	94	3.0	105	11.3	85	8.0	88	5.8
26	Pencyaron(戊菌隆)	41.1	125	127		0.012	0.012	0.014	101	10.8	94	5.7	79	9.0	96	9.5
27	Promecarb(猛杀威)	41.6	135	150	91	0.009	0.010	0.012	95	2.5	90	8.0	88	6.6	88	5.3
28	Dicloran(氯硝胺)	43.1	124	206	176	0.015	0.017	0.017	92	5.4	108	11.9	88	8.2	77	4.9
29	Dinethoate(乐果)	43.5	125	143	229	0.020	0.017	0.020	96	5.3	104	6.5	93	18.1	84	9.4
30	β-BHC(β-六六六)	44.2	219	181	183	0.015	0.014	0.020	103	10.8	92	8.3	96	4.7	94	7.8
31	Furilazole(解草啞)	44.3	220	262		0.005	0.007	0.01	95	2.8	99	5.5	96	6.0	91	4.1
32	Quintozene(五氯硝基苯)	44.3	237	295		0.013	0.015	0.015	95	3.3	101	7.1	91	3.3	88	6.9
33	Carbofuran(克百威)	44.7	164	149	221	0.017	0.017	0.016	96	3.2	89	9.1	92	8.9	96	6.3
34	Sinazine(西玛津)	45.0	201	186		0.012	0.011	0.015	99	4.7	106	10.2	80	6.5	91	5.5
35	Chlormazone(异草酮)	45.2	125	204		0.005	0.008	0.009	93	3.8	100	10.2	82	2.7	90	5.7
36	γ-BHC(γ-六六六)	45.3	219	181	183	0.015	0.015	0.016	116	10.8	90	10.2	76	4.6	79	5.2
37	Dinethipin(噻节因)	45.4	54	118		0.020	0.013	0.018	87	5.6	91	5.7	93	10.6	90	12.2

(续表 1)

No.	Compound	Retention time <i>t</i> /min	<i>Q</i> ₁	<i>Q</i> ₂	<i>Q</i> ₃	LOQ <i>w</i> /(mg•kg ⁻¹)			Celery cabbage		Apple		Soybean		Bean paste	
						Fruit and vegetable	Lipid sample	Preserved	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%
38	Atrazine(莠去津)	45.6	200	215		0.011	0.015	0.017	91	5.8	101	10.7	86	2.5	96	4.0
39	Terbufos(特丁硫磷)	46.6	231	57	288	0.003	0.005	0.008	97	2.8	97	11.9	84	5.5	80	7.2
40	Fonofos(地虫硫磷)	46.7	137	246		0.008	0.007	0.100	92	6.4	93	9.4	89	9.3	88	5.3
41	Cyanophos(杀螟腈)	46.8	243	180	109	0.003	0.004	0.006	93	3.0	101	10.1	85	6.9	100	5.1
42	Propyzamide(炔苯酰草胺)	47.8	173	147	145	0.015	0.012	0.018	93	3.8	96	6.2	91	7.6	81	3.2
43	Phosphamidon(磷胺)	48.1	127	264		0.020	0.020	0.020	92	3.9	95	7.4	86	6.3	81	4.9
44	Pyrimethanil(啉菌胺)	48.3	198	199	200	0.002	0.004	0.005	91	3.4	102	11.0	86	2.2	81	5.6
45	Diazinon(二嗪农)	48.4	179	304		0.005	0.007	0.008	97	8.2	85	8.7	75	6.8	92	6.3
46	Isazophos(氯唑磷)	49.6	119	161		0.020	0.020	0.020	84	6.9	83	10.4	81	2.9	95	4.1
47	Triallate(野麦畏)	49.8	86	268	128	0.015	0.012	0.015	98	1.5	103	9.9	89	7.1	90	10.0
48	Terbacil(特草定)	50.2	161	160	117	0.017	0.013	0.020	97	5.3	96	7.9	80	9.2	87	6.3
49	δ-BHC(δ-六六六)	50.3	183	181		0.020	0.017	0.020	90	10.0	91	9.2	96	4.7	89	15.4
50	Etriflos(氧嘧啶磷)	50.3	292	153		0.002	0.005	0.006	90	2.9	88	11.4	85	2.4	91	3.1
51	Tefluthrin(氟苯腈)	50.7	177	197		0.003	0.005	0.007	91	2.2	98	10.9	90	2.7	87	2.9
52	Benoxacor(解草酮)	50.9	120	259		0.005	0.003	0.007	90	2.6	97	11.3	86	4.4	80	8.4
53	Iprobenphos(异稻瘟净)	50.9	91	204		0.005	0.005	0.009	90	5.1	95	11.1	82	2.6	88	4.6
54	Dinethenamid(二甲吩草胺)	52.6	154	203		0.012	0.010	0.013	89	2.4	95	10.8	83	2.4	88	2.8
55	Dichlobenthion(除线磷)	52.8	279	223		0.004	0.005	0.007	90	2.7	96	11.0	84	3.2	81	6.0
56	Bromobutide(溴丁酰草胺)	53.2	119	120		0.007	0.008	0.010	89	4.5	96	4.1	83	10.9	86	6.3
57	Chlorpyrifosmethyl (甲基毒死蜱)	53.3	286	289		0.002	0.003	0.008	88	6.6	98	10.3	85	3.1	83	5.7
58	Acetochlor(乙草胺)	53.4	146	223	162	0.007	0.010	0.007	87	3.1	89	8.1	87	3.5	81	5.4
59	Tolclofomethyl(甲基立枯磷)	54.2	265	267	250	0.002	0.006	0.006	89	3.4	96	10.9	82	3.5	89	8.0
60	Vinclozolin(乙烯菌核利)	54.2	285	198		0.006	0.110	0.013	92	3.4	97	10.6	82	5.0	83	5.3
61	Methytparathion(甲基对硫磷)	54.2	263	246	125	0.008	0.010	0.013	106	14.2	92	9.2	108	6.3	97	5.2
62	Aldicarb(甲草胺)	54.5	160	269	188	0.004	0.007	0.008	96	3.4	102	10.6	85	5.0	84	6.1
63	Siniconazole(硅氟唑)	54.7	121	211	195	0.006	0.008	0.011	94	5.1	91	10.4	90	2.7	86	10.8
64	Fenclorophos(皮蝇磷)	55.9	285	287	125	0.018	0.017	0.020	91	3.1	99	10.4	85	3.7	82	5.5
65	Metakyl(甲霜灵)	55.7	206	160		0.013	0.015	0.015	95	3.7	103	10.9	89	8.8	91	6.0
66	Ametryn(莠灭净)	56.1	227	212		0.005	0.008	0.011	96	4.6	96	5.0	86	4.4	81	5.6
67	Prunetryn(扑草净)	56.6	241	184		0.003	0.011	0.007	95	4.4	100	7.2	87	2.8	83	5.0
68	Dithiopyr(氟硫草定)	56.9	354	306		0.002	0.005	0.005	92	3.1	96	5.2	88	2.8	85	6.2
69	Fenitrothion(杀螟硫磷)	57.7	277	260		0.003	0.005	0.009	96	5.2	103	5.3	89	4.0	85	6.4
70	Pirimphosmethyl(虫螨磷)	57.8	290	276	333	0.004	0.007	0.006	94	3.2	95	9.1	90	1.9	86	5.7
71	Terbutryn(特丁威)	58.0	226	241		0.017	0.018	0.017	106	3.5	113	10.9	79	10.1	87	5.0
72	Dinethionphos-E (甲基毒虫畏)	58.4	295	297		0.003	0.006	0.005	93	3.5	102	5.2	89	3.6	87	6.1
73	Aldrin(艾氏剂)	58.5	66	263		0.007	0.006	0.009	89	9.9	98	11.1	83	1.7	81	7.5
74	Quinoclanine(灭藻醌)	58.5	207	172		0.020	0.017	0.019	98	4.9	103	8.6	96	2.3	88	5.4
75	Espirocarb(戊草丹)	58.6	222	162		0.003	0.007	0.003	88	8.4	91	7.6	87	6.4	88	7.1
76	Metolachlor(异丙甲草胺)	59.1	162	238		0.005	0.005	0.007	95	3.1	103	10.9	93	1.1	87	6.4
77	Malathion(马拉硫磷)	59.5	173	158		0.007	0.008	0.009	91	4.2	113	10.6	90	4.0	88	6.0
78	Thiazopyr(噻草定)	59.6	327	363		0.005	0.005	0.005	90	6.4	99	6.2	90	3.1	86	6.6
79	Chlorpyrifos(毒死蜱)	59.7	314	316		0.005	0.006	0.007	91	3.4	98	6.7	87	3.5	84	5.1
80	Ben thiocarb(禾草丹)	59.7	257	259	125	0.005	0.005	0.007	93	4.3	96	4.9	86	3.4	105	7.0
81	Chlorthalidimethyl(氯酞酸甲酯)	60.0	299	332		0.002	0.005	0.005	93	3.9	97	5.7	91	2.6	88	5.7
82	Fenthion(倍硫磷)	60.3	278	279		0.006	0.006	0.005	94	4.1	103	5.5	86	5.7	83	4.8
83	Parathion(对硫磷)	60.8	291	155	137	0.006	0.007	0.010	94	5.5	94	5.0	103	3.1	97	5.7
84	Fthalide(四氯苯酞)	61.0	243	241	272	0.006	0.007	0.010	95	10.3	92	6.1	86	6.4	91	3.7
85	Dicofol(三氯杀螨醇)	61.2	250	111		0.005	0.008	0.007	93	8.6	99	11.6	80	7.0	86	4.3
86	Triadimenol(三唑酮)	61.3	57	208		0.002	0.005	0.011	97	4.5	94	7.9	92	5.1	83	7.4
87	Cyanazine(草净津)	61.3	225	68	198	0.006	0.009	0.013	95	4.5	103	7.6	96	3.6	92	5.6
88	Dethofencarb(乙霉威)	61.3	267	196		0.005	0.012	0.008	99	5.1	108	9.8	103	3.1	96	6.3
89	Bromophos(溴硫磷)	62.1	331	329	125	0.004	0.003	0.006	95	4.6	97	5.7	91	4.8	88	6.4

(续表 1)

No.	Compound	Retention time <i>t</i> /min	<i>Q</i> ₁	<i>Q</i> ₂	<i>Q</i> ₃	LOQ <i>w</i> /(mg·kg ⁻¹)			Celery cabbage		Apple		Soybean		Bean paste	
						Fruit and vegetable	Lipid sample	Preserved	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%
90	Teraconazole(氟醚唑)	62.1	336	338	101	0.004	0.007	0.008	97	4.8	91	5.4	94	3.1	88	5.7
91	Nitrothal isopropyl(酞菌酯)	62.5	236	194	254	0.005	0.006	0.009	107	4.5	117	13.4	88	2.4	93	6.7
92	Diphenyl(双苯酰草胺)	62.6	72	167	239	0.004	0.004	0.012	96	3.9	103	9.6	92	1.8	83	7.0
93	Fosfiazate(噻唑磷)	62.6	195	283	239	0.002	0.004	0.004	99	3.9	102	5.5	87	3.2	95	6.6
94	Pendimethalin(胺硝草)	63.8	252	281		0.008	0.011	0.006	103	5.1	103	7.4	85	10.2	87	6.7
95	Cyprodinil(啉菌环胺)	64.1	224	225	77	0.008	0.012	0.006	97	4.6	110	5.4	91	10.6	95	6.7
96	α-Chlorofenvinphos(毒虫畏)	64.4	267	269	323	0.012	0.009	0.012	94	4.5	99	10.3	85	9.9	82	5.1
97	Penconazole(戊菌唑)	64.7	248	250	213	0.008	0.008	0.009	94	6.1	104	7.7	90	6.1	88	5.9
98	Dimethateryn(异戊乙净)	65.4	212	240	255	0.010	0.010	0.013	97	3.7	95	5.6	90	2.8	89	4.5
99	Isofenphos(异柳磷)	65.5	213	255		0.004	0.006	0.007	96	4.6	104	11.5	85	9.7	92	5.4
100	Quinalphos(喹硫磷)	66.1	146	298		0.004	0.009	0.004	93	3.4	101	11.2	84	2.5	78	7.0
101	Dimepiperate(呱草丹)	66.1	145	91	119	0.015	0.016	0.014	83	3.2	99	10.8	85	9.3	83	5.9
102	Phenothoate(稻丰散)	66.1	274	246		0.020	0.020	0.017	101	3.5	95	6.7	83	9.8	79	11.2
103	Fipronil(虱虫晴)	66.3	367	369	213	0.002	0.003	0.004	97	4.8	100	5.1	95	9.7	96	8.7
104	Procymidone(腐霉利)	66.4	283	285		0.005	0.004	0.006	95	5.1	84	10.0	86	4.3	92	6.4
105	Allethrin(烯丙菊酯)	66.7	123	136	79	0.020	0.017	0.019	96	4.4	93	6.0	86	6.2	82	9.2
106	Triadimenol(三唑醇)	66.9	112	168	128	0.002	0.003	0.004	100	5.1	88	7.2	92	5.1	86	7.0
107	Chlordane(氯丹)	66.9	373	375	377	0.017	0.013	0.020	93	2.6	105	5.5	92	4.7	93	4.4
108	Methidathion(杀扑磷)	67.5	145	85	302	0.006	0.007	0.010	99	4.1	91	6.4	85	4.8	87	5.0
109	α-Benzothiazolyl(硫丹)	68.2	241	339		0.015	0.012	0.014	93	6.5	92	7.9	97	6.6	81	4.4
110	Paclobutrazol(多效唑)	68.7	236	125		0.005	0.004	0.007	98	5.4	105	8.0	93	2.3	100	10.7
111	Tetrachlorvinphos(杀虫畏)	68.8	329	331	109	0.003	0.003	0.006	96	3.7	103	6.4	86	3.2	86	5.8
112	Propaphos(丙虫磷)	68.9	220	304	262	0.004	0.006	0.004	92	7.8	105	5.6	77	11.3	84	5.6
113	Butachlor(丁草胺)	69.3	176	311		0.003	0.005	0.006	91	8.8	85	10.7	89	4.2	90	8.4
114	Fenothiocarb(苯硫威)	69.5	72	160		0.009	0.010	0.012	96	3.8	104	11.1	80	10.5	83	7.7
115	Butanifos(抑草磷)	70.2	286	258		0.003	0.005	0.003	98	3.7	103	10.7	91	4.1	78	6.5
116	Napropamide(敌草胺)	70.3	72	271	128	0.026	0.018	0.020	92	4.8	107	7.1	88	1.5	86	7.4
117	Prothiofos(丙硫磷)	71.3	309	162		0.004	0.005	0.007	95	4.1	89	6.4	88	2.4	79	4.1
118	Fenathios(克线磷)	71.3	303	260	288	0.017	0.017	0.016	95	6.4	101	5.9	97	2.0	83	4.6
119	Dieldrin(狄氏剂)	71.7	79	263		0.026	0.020	0.020	98	3.7	100	5.8	76	7.9	88	4.8
120	Methionostrobin-E(苯氧菌胺)	71.8	191	196		0.017	0.016	0.015	94	4.8	84	2.8	84	7.1	79	23.8
121	Pretidachlor(丙草胺)	71.8	162	238		0.008	0.008	0.011	91	9.8	89	2.9	90	2.4	80	22.6
122	Isoprotolane(稻瘟灵)	71.9	118	290		0.006	0.005	0.006	93	3.9	104	8.3	95	8.8	85	5.9
123	Profenfos(丙溴磷)	72.0	339	337		0.012	0.014	0.015	100	3.6	102	10.8	91	1.6	104	4.1
124	Flutolanil(氟酰胺)	72.0	173	145		0.004	0.007	0.004	96	5.2	98	10.4	94	5.9	84	6.9
125	<i>p</i> , <i>p'</i> -DDE(<i>p</i> , <i>p'</i> -滴滴伊)	72.2	246	318	316	0.010	0.012	0.011	97	4.4	95	5.6	92	3.7	88	5.7
126	Uniconazole(烯效唑)	72.8	234	236		0.012	0.010	0.014	100	6.5	90	5.2	100	4.1	95	7.9
127	Tribufos(脱叶磷)	73.1	169	258		0.007	0.010	0.008	96	5.5	105	12.4	94	4.6	94	4.9
128	Oxadiazon(草酮)	73.3	258	344		0.010	0.016	0.013	95	5.4	102	5.9	87	2.8	89	4.3
129	Fenpropimethyl(麦草氟草酯)	73.3	105	276		0.002	0.003	0.005	93	2.8	86	10.1	96	2.3	82	6.6
130	Diclobutazole(苄氯三唑醇)	73.5	159	82		0.020	0.020	0.016	77	5.1	96	7.4	85	10.2	83	7.4
131	Buprofezin(噻嗪酮)	73.5	172	83		0.008	0.005	0.012	92	7.0	111	8.4	92	3.3	99	6.9
132	Myclobutanil(腈菌唑)	73.6	179	82		0.020	0.020	0.017	99	4.9	104	5.4	85	3.3	86	5.8
133	Azaconazole(戊环唑)	73.7	217	173		0.017	0.017	0.016	108	10.2	94	8.8	88	4.8	78	7.6
134	Fenilazole(氟硅唑)	73.7	449	429		0.005	0.006	0.007	96	5.1	104	9.3	96	1.7	88	6.2
135	Thifluzamide(噻氟酰胺)	73.8	233	206		0.003	0.004	0.007	94	9.0	93	6.2	72	11.0	87	5.1
136	Bupirimate(乙噻吩磺氨基酯)	74.1	273	316		0.003	0.004	0.004	98	4.6	91	4.7	97	1.7	81	8.5
137	Endrin(异狄氏剂)	74.1	81	263		0.005	0.005	0.007	101	6.9	100	7.4	97	10.0	88	4.3
138	Iprovalicarb(丙森锌)	74.2	134	116	119	0.005	0.006	0.004	92	4.0	98	10.6	86	7.4	82	3.2
139	Oxyfluorfen(乙氧氟草醚)	74.3	252	361	300	0.005	0.007	0.006	104	4.1	99	5.5	101	4.1	84	3.5
140	Kresoxim-methyl(醚菌酯)	74.4	206	131		0.011	0.011	0.012	91	10.5	90	6.1	80	9.0	94	5.3
141	Chlorfenapyr(氟唑虫清)	75.1	59	247		0.009	0.010	0.013	96	4.7	89	8.9	86	1.8	80	3.1
142	Cyflufenamid(环氟菌胺)	75.7	91	118	412	0.005	0.007	0.008	84	8.7	100	5.1	82	10.7	79	6.5
143	Fenoxanil(禾草灵)	75.9	189	139	125	0.020	0.020	0.018	98	3.4	79	11.0	99	17.4	89	1.9
144	Chloropropylate(毒虫威)	76.7	139	251	253	0.007	0.008	0.006	98	4.8	93	6.4	88	2.7	84	3.8

(续表 1)

No.	Compound	Retention time <i>t</i> /min	<i>Q</i> ₁	<i>Q</i> ₂	<i>Q</i> ₃	LOQ <i>w</i> /(mg·kg ⁻¹)			Celery cabbage		Apple		Soybean		Bean paste	
						Fruit and vegetable	Lipid sample	Preserved	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%
145	Fensulfothion(丰索磷)	77.3	293	308		0.020	0.015	0.020	103	7.1	102	5.4	95	7.6	82	5.3
146	Pyriminobacmethy(啞草醚)	77.3	302	330		0.002	0.004	0.003	85	8.0	104	7.0	92	10.1	86	7.7
147	<i>o</i> , <i>p</i> '-DDT(<i>o</i> , <i>p</i> '-滴滴涕)	77.4	235	237	165	0.002	0.002	0.005	104	10.6	103	5.6	88	9.3	82	5.4
148	<i>p</i> , <i>p</i> '-DDD(<i>p</i> , <i>p</i> '-滴滴滴)	77.4	165	235	237	0.002	0.007	0.007	89	3.9	92	8.4	99	10.5	91	5.5
149	Ethion(乙硫磷)	78.1	153	384		0.005	0.005	0.006	96	5.5	90	5.6	90	2.9	94	5.6
150	Triazophos(三唑磷)	80.3	161	257		0.006	0.007	0.100	102	11.0	108	10.4	92	3.0	81	6.3
151	Mepronil(丙氧灭锈胺)	80.4	119	269		0.002	0.005	0.006	99	5.5	106	7.3	87	3.7	83	6.0
152	Fluacrypyrin(啞螨酯)	80.5	320	352		0.002	0.004	0.004	97	4.9	102	6.3	96	2.9	78	5.0
153	Benalaxyl(苯霜灵)	80.5	148	325		0.017	0.015	0.017	97	5.2	97	9.1	94	1.9	86	9.3
154	Edifenphos(克瘟散)	81.0	173	201		0.020	0.016	0.016	92	9.5	102	5.1	85	8.8	87	5.5
155	Quinoxifen(喹氧灵)	81.3	237	272		0.005	0.013	0.009	97	6.8	95	5.0	84	2.7	85	4.9
156	Hexythiazox(噻螨酮)	81.3	271	309	98	0.008	0.010	0.012	105	7.4	78	9.5	95	7.3	88	6.5
157	Carfentazone ethyl(唑草酮)	81.6	312	340		0.005	0.008	0.007	95	7.2	96	3.3	92	3.2	84	7.0
158	Propiconazole(丙环唑)	81.7	259	173		0.009	0.006	0.007	95	5.9	101	7.6	93	3.8	92	6.3
159	<i>p</i> , <i>p</i> '-DDT(<i>p</i> , <i>p</i> '-滴滴涕)	82.1	235	237		0.010	0.010	0.011	97	4.1	98	3.9	92	6.0	100	3.5
160	Triboxytobin(茚菌酯)	82.9	116	131	222	0.004	0.006	0.007	100	5.1	95	7.1	93	3.0	88	4.8
161	Thenychlor(噻吩草胺)	83.2	288	287		0.007	0.007	0.008	97	5.8	102	9.9	96	3.9	90	6.8
162	Clodinafoppropargyl ester(炔草酯)	83.5	349	266	238	0.008	0.007	0.012	114	8.1	106	11.1	95	5.4	98	5.5
163	Pyraflufen ethyl(氟啉虫酯)	83.8	412	414	349	0.004	0.004	0.006	102	6.6	83	12.6	92	2.2	85	6.1
164	Tebuconazole(戊唑醇)	84.3	125	250		0.012	0.013	0.015	108	5.8	95	5.2	96	4.6	89	6.1
165	Diclofopmethyl(氯甲草)	84.9	253	340	255	0.005	0.005	0.008	100	5.2	95	5.9	91	1.7	84	5.1
166	Pyributicarb(稗草畏)	87.0	108	165	181	0.006	0.007	0.009	98	5.6	101	5.4	86	4.6	80	4.2
167	Pyridaphenthion(吡嗪硫磷)	87.7	340	199		0.008	0.010	0.012	111	5.7	96	5.2	90	8.7	97	5.6
168	EPN(苯硫磷)	88.5	157	323		0.013	0.010	0.014	112	6.2	96	5.5	96	3.5	91	6.4
169	Bromopropylate(溴螨酯)	88.8	341	343		0.005	0.007	0.005	97	5.4	87	4.3	91	3.0	84	5.1
170	Piproporphos(戊草净)	89.1	320	140		0.004	0.003	0.007	103	5.3	104	5.7	93	2.3	84	5.3
171	Picolinafen(吡氟酰草胺)	89.5	238	376	239	0.003	0.004	0.007	81	9.9	104	5.8	86	9.3	86	11.7
172	Bifenthrin(氟氯菊酯)	89.5	181	166		0.004	0.004	0.006	96	4.7	89	6.3	85	2.3	80	6.8
173	Chlorthal-methyl(解毒唑)	89.6	192	194		0.002	0.004	0.004	99	4.8	100	5.4	89	2.6	82	4.8
174	Fenoxycarb(苯氧威)	89.8	116	88	186	0.020	0.018	0.020	100	5.7	108	6.8	84	3.2	76	6.2
175	Etoxaazole(乙螨唑)	90.0	141	204	359	0.008	0.008	0.012	99	4.1	103	5.5	90	3.4	84	4.2
176	Fenpropathrin(甲氰菊酯)	90.2	97	349	265	0.008	0.009	0.010	87	7.3	104	4.6	98	6.6	99	4.4
177	Anilofs(莎稗磷)	90.3	226	184		0.011	0.013	0.011	102	5.2	96	8.9	88	2.5	86	4.4
178	Bifenox(治草醚)	90.5	341	343		0.017	0.018	0.020	101	6.0	89	7.3	93	10.3	91	5.1
179	Tebu fenpyrad(吡螨胺)	90.5	318	333		0.002	0.003	0.004	100	4.4	105	11.7	90	2.8	89	4.4
180	Chlorpropr(氯甲酰草胺)	90.7	120	288		0.007	0.007	0.012	85	7.3	105	6.5	85	9.9	91	5.6
181	Tertradifon(三氯杀螨砜)	90.8	356	354		0.009	0.010	0.010	97	3.2	93	5.7	100	2.4	83	10.6
182	Furathioncarb(呋线威)	91.0	163	135		0.004	0.007	0.007	94	4.2	98	10.4	81	6.1	78	4.8
183	Phosalone(伏杀磷)	91.2	182	184		0.008	0.007	0.007	98	5.4	104	10.9	90	6.8	90	4.8
184	Azinphosmethyl(甲基谷硫磷)	91.3	77	160		0.020	0.016	0.020	104	6.7	74	10.2	96	7.0	96	6.3
185	Cyhalothrin(氯氟氰菊酯)	92.0	181	197		0.012	0.009	0.012	91	3.9	90	8.2	88	4.1	89	4.6
186	Cyhalofop butyl(氯氟草酯)	92.1	256	229		0.004	0.004	0.006	96	3.9	77	8.4	88	8.7	78	3.5
187	Fenaridin(异噻菌醇)	92.3	139	251	330	0.008	0.100	0.011	67	5.6	80	9.3	82	10.4	87	4.6
188	Lactofen(乳氟禾草灵)	92.4	344	223		0.008	0.014	0.008	113	5.8	100	9.7	104	4.7	100	4.8
189	Pyrazophos(吡嗪磷)	92.6	221	232	373	0.008	0.010	0.012	83	5.6	102	10.5	81	10.0	83	4.3
190	Azinathrin(氯酯菊酯)	92.8	93	247	289	0.020	0.020	0.018	104	6.3	100	6.5	88	2.5	79	4.7
191	Pyraclorfen(吡啶硫磷)	93.0	360	362		0.013	0.012	0.016	93	4.2	96	3.9	85	8.4	84	8.9
192	<i>cis</i> -Permethrin(氯菊酯)	93.6	183	165		0.013	0.014	0.014	88	5.1	99	6.5	88	2.5	79	4.7
193	Flugiconazole(氟啶唑)	93.8	340	342	108	0.012	0.013	0.015	100	4.5	94	10.0	81	10.2	87	10.5
194	Pyridaben(吡啶酮)	93.8	147	309	364	0.010	0.014	0.013	105	9.9	94	7.7	101	10.4	97	4.3
195	Prochloraz(咪鲜胺)	94.3	180	310	308	0.012	0.010	0.013	100	3.5	113	12	93	3.6	85	2.9
196	Butafenacil(氟丙啉草酯)	94.3	331	333	180	0.003	0.004	0.006	99	10.8	109	7.0	94	2.5	84	3.7
197	Eto benzanil(乙氧苯草胺)	94.3	179	59	121	0.010	0.014	0.010	91	4.7	97	1.9	90	10.3	89	5.3

(续表 1)

No.	Compound	Retention time <i>t</i> /min	<i>Q</i> ₁	<i>Q</i> ₂	<i>Q</i> ₃	LOQ <i>w</i> /(mg·kg ⁻¹)			Cabbage		Apple		Soybean		Bean paste	
						Fruit and vegetable	Lipid sample	Preserved	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%
198	Carbendazim(苯菌唑)	94.3	100	72	188	0.025	0.017	0.020	92	4.2	88	4.9	88	8.6	88	5.1
199	Cyfluthrin(氯氟氰菊酯)	94.6	163	226		0.020	0.020	0.020	95	5.1	90	1.7	84	6.6	100	7.6
200	Cypermethrin(氯氰菊酯)	95.1	163	165		0.020	0.018	0.020	92	7.2	89	2.8	96	1.9	88	5.6
201	Halfenprox(苯醚菊酯)	95.2	263	265		0.003	0.007	0.004	100	4.3	104	8.6	93	2.7	82	3.3
202	Flucythrinate(氟戊菊酯)	95.4	199	451		0.012	0.010	0.013	98	2.6	95	9.3	95	4.6	87	5.7
203	Pyridiflufen(吡啶醚)	96.4	184	186		0.003	0.004	0.005	84	8.9	91	5.1	81	9.4	83	6.7
204	Fenvalerate(氰戊菊酯)	96.7	125	167		0.020	0.020	0.020	96	5.7	83	7.4	86	5.0	90	4.1
205	Flumioxazin(丙炔氟草胺)	96.7	354	79	107	0.020	0.018	0.020	91	4.9	91	10.1	83	10.7	94	9.6
206	Fluralaner(氟啶虫酰胺)	97.0	250	252		0.020	0.020	0.020	102	3.5	90	9.0	102	5.2	97	4.8
207	Difenoconazole(苯醚甲环唑)	97.7	323	265	267	0.017	0.016	0.020	98	7.4	97	7.9	97	2.2	94	8.3
208	Deltamethrin(溴氰菊酯)	97.9	253	181		0.020	0.013	0.020	86	7.6	90	8.2	88	4.1	89	4.6
209	Indoxacarb(二嗪虫)	98.0	218	150	203	0.020	0.020	0.020	108	9.5	88	10.9	97	3.2	95	5.8
210	Flumiclorac-pentyl(氟烯草酸)	98.7	423	308	318	0.020	0.020	0.018	96	5.4	84	10.4	92	11.3	96	3.0
211	Azoxystrobin(唑菌酯)	98.8	344	388		0.009	0.010	0.011	96	5.0	106	6.7	104	5.9	94	3.4

*Q*₁: quantitative ion *Q*₂ and *Q*₃: qualitative ion

表 2 选择离子监测分组表
Table 2 The group of the selected ions

No.	Time <i>t</i> /min	Ion <i>m/z</i>															Dwell time <i>t</i> /ms
1	10.0	56, 94, 95, 109, 113, 115, 127, 132, 138, 141, 157, 164, 185, 191															30
2	22.8	55, 77, 83, 93, 107, 113, 120, 121, 122, 125, 126, 127, 136, 141, 157, 164, 176, 196, 203, 208, 261															30
3	34.6	77, 110, 121, 150, 152, 158, 168, 169, 176, 196, 203, 242, 261															30
4	38.3	55, 78, 91, 111, 121, 125, 127, 129, 135, 150, 151, 158, 159, 166, 181, 183, 213, 216, 219, 260, 264, 276, 292, 306, 316															30
5	42.2	54, 57, 118, 124, 125, 137, 143, 149, 164, 176, 181, 183, 186, 200, 201, 204, 206, 215, 219, 220, 221, 229, 231, 237, 246, 262, 288, 295															30
6	46.3	57, 109, 127, 137, 145, 147, 173, 179, 180, 183, 198, 199, 200, 215, 231, 243, 246, 264, 288, 304, 314															30
7	49.0	86, 91, 117, 119, 120, 128, 153, 160, 161, 177, 181, 183, 197, 204, 259, 268, 292															30
8	51.8	119, 120, 127, 146, 154, 162, 193, 198, 203, 223, 250, 264, 265, 267, 279, 285, 286, 289															30
9	53.8	121, 125, 146, 160, 162, 184, 188, 195, 198, 206, 211, 212, 223, 227, 241, 246, 250, 260, 263, 265, 267, 269, 277, 285, 287, 306, 354															30
10	57.3	66, 162, 172, 207, 222, 226, 238, 241, 260, 263, 276, 277, 290, 295, 297, 306, 333, 354															30
11	58.9	125, 158, 162, 173, 222, 238, 241, 243, 257, 259, 272, 278, 279, 295, 297, 299, 314, 316, 327, 332, 363															30
12	60.5	57, 68, 72, 101, 111, 125, 137, 155, 167, 194, 195, 196, 198, 208, 225, 236, 239, 248, 250, 252, 254, 267, 269, 241, 243, 250, 267, 272, 278, 279, 283, 291, 329, 331, 336, 338															30
13	62.3	77, 77, 167, 194, 195, 196, 198, 208, 225, 236, 239, 248, 250, 252, 254, 267, 269, 281, 283, 323, 329, 331, 336, 338															30
14	65.1	79, 85, 91, 112, 119, 123, 128, 136, 145, 146, 168, 212, 213, 240, 246, 255, 267, 269, 274, 283, 285, 298, 302, 323, 367, 369, 373, 375, 377															30
15	67.6	72, 85, 109, 112, 125, 128, 145, 160, 168, 176, 220, 236, 241, 258, 262, 271, 286, 302, 304, 311, 329, 331, 339, 373, 375, 377															30
16	70.8	79, 118, 145, 162, 169, 173, 191, 196, 234, 236, 238, 246, 258, 260, 263, 288, 290, 303, 309, 316, 318, 337, 339															30
17	72.8	81, 82, 83, 105, 159, 169, 172, 173, 179, 206, 217, 233, 234, 236, 258, 263, 273, 276, 316, 344, 429, 449															30
18	74.0	59, 72, 81, 91, 116, 118, 119, 125, 131, 134, 139, 189, 191, 206, 233, 238, 241, 247, 252, 263, 273, 284, 300, 316, 339, 361, 412, 429, 449															30
19	76.3	139, 153, 165, 235, 237, 241, 251, 253, 293, 302, 308, 330, 339, 384															30

(续表 2)

No	Time t/min	Ion /u																	Dwell time t/ms
20	79.0	98	116	119	131	148	161	173	201	222	235	237	257	259	269	271	272	309	30
		312	320	325	340	352													
21	82.6	116	125	131	173	222	238	250	253	255	256	259	266	287	288	302	330	340	30
		349	412	414															
22	86.0	108	140	157	165	181	199	238	239	320	323	340	341	343	376				30
23	89.0	77	88	97	116	120	135	140	141	160	163	166	181	182	184	192	194	204	30
		226	238	239	288	318	320	333	341	343	349	354	356	376					
24	91.6	93	139	141	165	181	183	197	221	223	229	232	247	251	256	289	330	344	30
		357	360	362	373	449													
25	93.3	59	72	100	108	121	147	165	179	180	183	188	308	309	310	331	333	340	30
		342	360	362	364														
26	94.1	59	72	100	121	163	165	179	180	184	186	188	199	226	263	265	331		30
		333	451																
27	96.5	79	107	125	150	167	181	184	186	199	203	218	250	252	253	265	267	308	30
		318	323	344	354	388	423	451											

2.3 方法的线性范围与定量下限

以质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 峰面积为纵坐标, 建立方法的标准曲线。211 种农药在 0.05~0.5 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.975~0.998, 以信噪比为 10 确定方法的定量下限, 本方法中各农药的定量下限为 0.002~0.020 mg/kg (见表 1)。

2.4 方法的准确度与精密度

在 0.02~0.1 mg/kg 两个水平做加标回收实验, 每个水平做 5 个平行样品, 同时以空白样品作对照, 按照上述方法进行提取、净化和测定。在 0.1 mg/kg 加标水平下, 各农药在大白菜、苹果、大豆和豆沙 4 种样品中的平均回收率和相对标准偏差 (RSD) 列于表 1。从表 1 可以看出, 4 种样品中 211 种农药的平均回收率在 67%~117% 之间, 相对标准偏差为 1.1%~23.8%。其中回收率在 70%~100% 范围内的农药均占总农药品种的 75% 以上, 符合多残留分析的要求。

3 结 论

本研究根据不同样品的特性对样品前处理技术进行优化, 建立了大白菜、苹果、大豆和豆沙中 211 种农药残留同时检测的气相色谱-质谱联用法。农药经乙腈-水溶液匀质提取, C₁₈ 和 PSA 固相萃取柱净化, HP-5MS 石英毛细管柱分离后, 采用 GC-MS 选择离子扫描方式进行测定。克服了各种基质的干扰, 使 211 种农药在大白菜、苹果、大豆和豆沙中的平均回收率为 67%~117%, 该方法操作简单、净化效果好、灵敏度高, 准确度和精密度均符合多残留分析的要求。

参考文献:

- [1] 周宏琛, 朱涛, 王勇, 闫秋成, 田晓林. “日本肯定列表制度” 农药残留新标准对我国农产品出口的影响 [J]. 现代食品科技, 2006, 22(4): 197-200.
- [2] 刘志辉, 冯基刚, 冯智, 王克谦, 何伯灯. 天津地区输日食品企业应对日本“肯定列表制度” 情况调查研究 [J]. 检验检疫学刊, 2009, 19(3): 52-53.
- [3] 刘磊, 郭永泽, 张玉婷, 邵辉, 李辉, 宋淑荣. ASE-GC 法测定甘草中的有机氯农药残留量 [J]. 药物分析杂志, 2008, 28(11): 1961-1964.
- [4] 中国国家标准局. GB/T 19649-2006 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [5] 徐远金, 李永库. 液相色谱-电喷雾质谱联用法测定蔬菜中 7 种有机磷农药残留量 [J]. 分析测试学报, 2006, 25(4): 36-40.
- [6] 中华人民共和国农业部. NY/T 761-2004 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [7] 董静, 潘玉香, 朱莉萍, 孙军, 潘守奇. 果蔬中 54 种农药残留的 QuEChERS/GC-MS 快速分析 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 66-69.
- [8] 刘永波, 贾立华, 牛淑妍, 张明霞, 陈涛. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法快速检测蔬菜水果中 44 种有机氯和拟除虫菊酯多残留的研究 [J]. 分析化学, 2005, 33(2): 290.

- [9] 中国国家标准局. GB/T 19648-2006 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [10] NGUYEN T D, YU J E, LEE D M, LEE G H. A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry [J]. Food Chem, 2008 110(1): 207-213
- [11] 黄宝勇, 潘灿平, 张微, 王一茹, 曹喆, 江树人. 应用分析保护剂补偿基质效应与气相色谱-质谱快速检测果蔬中农药多残留 [J]. 分析测试学报, 2006 25(3): 11-16
- [12] ITO Y, GOTO T, YAMADA S, MATSUMOTO H, OKA H, TAKAHASHI N, NAKAZAWA H, NAGASE H, ITO Y. Application of dual counter-current chromatography for rapid sample preparation of *n*-methylcarbamate pesticides in vegetable oil and citrus fruit [J]. J Chromatogr A, 2006 1108(1): 20-25
- [13] 王明泰, 牟峻, 吴剑, 李爱军, 周晓. GC/MS 法测定粮谷及油料中 55 种有机磷农药残留量 [J]. 分析试验室, 2006 25(11): 110-118
- [14] 日本标准. JAP-178 GC/MS 农药等同时检测方法 [S].
- [15] 许泓, 林安清, 古珑, 唐丹舟, 寇登民, 成启刚, 吕诗炳. 果蔬中 107 种残留分析农药的气相色谱-质谱检测方法 [J]. 分析测试学报, 2004 23(3): 34-38
- [16] 苏建峰, 胡朝阳, 陈劲星, 陈培贵. 气相色谱-质谱联用快速检测毛豆中 103 种农药多残留 [J]. 分析试验室, 2009 28(6): 84-89
- [17] PLAZA BOLAÑOS P, ROMERO-GONZÁLEZ R, GARRIDO FRENCH A, MARTÍNEZ VIDAL J L. Application of hot low fibre liquid phase microextraction for the multiresidue determination of pesticides in alcoholic beverages by ultrahigh pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2008 1208(1/2): 16-24

《分析测试学报》关于“新仪器、新方法展示专场” 栏目的征稿说明

随着科技的不断进步, 分析技术的进步越来越倚重分析仪器的发展和创新。为促进国内外新型分析仪器的展示与分析方法的交流, 提高我国分析技术研究实力和水平, 《分析测试学报》特新开设了“新仪器、新方法展示专场”栏目。栏目征稿要求及说明如下:

一、征稿内容: 国内外新开发或刚投入市场的分析仪器及其实际应用介绍。具体内容包括: ①仪器装置: 包括设备名称、型号, 仪器照片或仪器结构示意图, 制造厂商等; ②仪器原理简介; ③技术指标; ④应用范围; ⑤实例与应用: 包括特征样品的前处理方法、谱图、分析参数(准确度、精密度、检出限数据及线性范围等)。

二、稿件格式: 标题 3 号黑体, 公司名字小 5 号宋体, 正文 5 号宋体, 一级标题 4 号黑体, 二级标题小 4 号黑体, 表题及图题小 5 号宋体, 表内及图内文字为 6 号宋体。

三、字数要求: 不超过 3000 字/篇, 即不超过本刊 2 个版面。

四、收费要求: 1500 元/版。

五、该栏目文章将同时上传到本刊网站, 供广大读者阅读, 以扩大影响。

六、本刊将定期对该栏目中的新仪器进行汇总、分类, 向广大作者、读者推介, 并将读者对于新仪器的相关意见反馈给仪器厂商。