

高效液相色谱 – 串联质谱法同时测定茶叶中 290 种农药残留组分

贾 玮^{1,2}, 黄峻榕^{1*}, 凌 云², 冯 峰², 郑月明², 储晓刚^{2*}

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘要: 建立了茶叶中 290 种农药的多残留分析方法。前处理采用改进的 QuEChERS 方法, 样品经乙腈提取, 氯化钠和无水硫酸镁盐析后, 经 N-丙基乙二胺 (PSA)、石墨化炭黑和无水硫酸镁混合型固相分散净化, 提取液过滤膜后经 Thermo Accucore aQ 色谱柱 (100 mm × 2.1 mm, 2.6 μm) 进行高效液相色谱分离, 以电喷雾电离串联质谱多反应监测模式 (MRM) 进行检测, 外标法定量。结果表明: 290 种农药在 1.0 ~ 200 μg · L⁻¹ 范围内具有较好的线性关系, 相关系数均大于 0.99。3 个添加水平 (MRL、2MRL、4MRL) 下, 290 种农药的加标回收率为 67% ~ 119%; 定量下限 (LOQ, S/N ≥ 10) 均小于 10.0 μg · kg⁻¹, 低于各国规定的限量要求。该方法样品前处理简单、分析时间短、灵敏、可靠, 适用于茶叶中多种农药残留的检测。

关键词: 高效液相色谱 – 串联质谱; QuEChERS; 农药残留; 茶叶

中图分类号: O657.63; TQ460.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2013)01-0009-14

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2013.01.002

Determination of 290 Pesticide Residues in Tea by High Performance Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry

JIA Wei^{1,2}, HUANG Jun-rong^{1*}, LING Yun², FENG Feng², ZHENG Yue-ming², CHU Xiao-gang^{2*}

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China)

Abstract: A simple and rapid method was developed for the simultaneous determination of 290 pesticide residues in tea. The sample was prepared by the modified QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) method, extracted with acetonitrile, followed by liquid – liquid partitioning formed by adding sodium chloride and anhydrous magnesium sulfate. The extract was separated on a Thermo Accucore aQ (100 mm × 2.1 mm, 2.6 μm) column, detected by high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry under multiple reaction monitoring mode and quantified by the external standard method. The calibration curves of 290 pesticide residues were linear in the range of 1.0 – 200 μg · L⁻¹ with correlation coefficients more than 0.99. The recoveries for all compounds in tea at the fortified levels of 1MRL, 2MRL and 4MRL were 67% – 119%. The limits of quantitation (LOQs, S/N ≥ 10) for 290 pesticides were less than 10.0 μg · kg⁻¹. The established method was successfully used for the screening and determination of real samples (such as green tea, black tea, oolong tea and pu'er tea) bought at supermarket. The method was simple, rapid and reliable, and could meet the requirement for simultaneous determination of 290 pesticide residues in tea.

Key words: high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry; QuEChERS; pesticide residues; tea

茶叶是不可缺少的健康饮品,也是我国的重要出口农产品,欧洲、日本是我国茶叶的重要进口国。茶叶进出口国在制定茶叶标准时需综合考虑茶叶食品安全和商品进出口两个方面。欧盟和日本作为农产品进口国,制定的许多农药最大残留标准都非常严格。国际食品法典委员会 (CAC)、欧盟、日本规

收稿日期: 2012-09-04; 修回日期: 2012-10-04

基金项目: 国家科技支撑计划课题资助项目 (2011BAK10B04); 国家质检总局公益性行业科研专项经费资助项目 (201310167-2)

* 通讯作者: 储晓刚, 博士, 研究员, 研究方向: 食品安全, Tel: 010-85778904, E-mail: xgangchu@163.com

黄峻榕, 博士, 副教授, 研究方向: 食品添加剂, Tel: 029-86168663, E-mail: huangjunrong2000@163.com

定茶叶中最高农药残留限量(MRL)分别为0.10~50.0、0.01~30.0、0.01~30.0 mg/kg,没有明确规定残留限量的均默认为0.01 mg/kg^[1]。

茶叶中农药残留的常用检测方法包括酶联免疫分析法(ELISA)^[2]、气相色谱法(GC)^[3-4]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[5-7]、液相色谱法(HPLC)^[8]、液相色谱-质谱法(LC-MS)^[9-14]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[11-14]等。ELISA、GC和HPLC的方法灵敏度较低,选择性和特异性较差,不适于多种农残痕量分析的要求。GC-MS和LC-MS虽然方法灵敏度和特异性较高,但由于难以完全阐明化合物的结构裂解信息,定性准确度方面尚有欠缺,容易产生假阳性结果。而液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)因具有灵敏、准确和快速等特点,适用于分析基质复杂、背景干扰严重的痕量化合物,同时可在碰撞诱导解离模式下,得到其碎片离子的分子质量,从而进一步对化合物的结构和裂解规律加以确证,定性准确性高。目前,尚未有应用LC-MS/MS法单针进样同时分析茶叶中200多种农药的文献报道。

茶叶与其他植物源性食品相比,富含茶多酚类和色素类化合物,经不同工艺加工的茶叶产品成分也有很大差异。在农药残留测定时,不同的成分造成的干扰也会有所不同。因而其农残检测净化方式多采用传统方法,但这些前处理技术过程复杂,步骤繁琐,试剂用量大,检测成本高,干扰较大且不能满足大批量样品多组分快速测定要求。且针对四类茶叶样品,同时采用3个版本的QuEChERS前处理技术(2003 Original, AOAC 2007.12008 CEN 15662)进行比较并优化尚未见报道^[15-17]。

本研究采用高效液相色谱-串联质谱联用技术,针对四类茶叶样品,同时对3个版本的QuEChERS前处理技术进行比较,并优化了色谱质谱条件,以改进的QuEChERS方法为前处理手段,建立了茶叶中290种农药残留的定性确证和定量测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TSQ Quantum Ultra 高效液相色谱-串联四极杆质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);高速组织捣碎机(美的);Avanti J-26×PI 型高速冷冻离心机(美国 Beckman Coulter 公司);Vortex. Genie2T 旋涡混合器(美国 Scientific Industries);振荡器(日本 Yamata SA31);超声波清洗器(江苏昆山超声仪器有限公司);微孔滤膜(0.20 μm, 美国 Pall 公司);真空氮气吹干仪(美国 Caliper 公司)。

甲醇、乙腈(HPLC级,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);C₁₈吸附剂、N-丙基乙二胺吸附剂(PSA, 粒径范围40~60 μm, 平均孔径100 Å, 美国安捷伦科技有限公司);石墨化炭黑(GCB, 粒径范围40~120 μm, 美国 Supelco 公司);无水硫酸钠、无水硫酸镁、氯化钠、无水醋酸钠(优级纯, 上海国药集团),500℃灼烧4h,置于干燥器中备用;倍半水合柠檬酸二钠、二水合柠檬酸钠(优级纯, 美国 Sigma 公司);乙酸、甲酸、甲酸铵、甲苯(色谱纯, 美国 Sigma 公司)。实验用水均为高纯水(经 Milli-Q 超纯水器纯化)。

290种农药标准品均购于 Dr. Ehrenstorfer 公司。

标准溶液的配制:分别准确称适量的农药标准品,用甲醇制成1000.0 mg/L单一标准储备液,于-24℃冰箱中保存,根据需要用甲醇水混合溶液(1:1)稀释配制成相应浓度的混合标准工作溶液。

基质匹配标准溶液:移取10份各5 mL的空白样品提取液于15 mL样品瓶中,以真空氮气吹干仪吹至近干,分别加入1000 μg/L的农药混合标准溶液10、20、50、100、200、500、1000、2000、4000、5000 μL于样品瓶中,各补加甲醇至5 mL,再加5 mL 8 mmol/L 甲酸铵水溶液,配制成1.0、2.0、5.0、10、20、50、100、200、400、500 μg/L相应的基质匹配标准溶液。基质匹配标准工作溶液现用现配。

1.2 色谱质谱条件

1.2.1 色谱条件 色谱柱:Accucore aQ 柱(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm)、Accucore C₁₈ 预柱(10 mm×2.1 mm, 2.6 μm)均为美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品。柱温:35℃;流动相A为0.1%甲酸-4 mmol/L 甲酸铵水溶液,流动相B为0.1%甲酸-4 mmol/L 甲酸铵甲醇溶液。梯度洗脱程序:0~1 min, 100% A;1~35 min, 100%~0% A;35~40 min, 0% A;40~40.1 min, 0%~100% A;40.1~45 min,

100% A; 流速为 300 $\mu\text{L}/\text{min}$; 碰撞气: 高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$), 碰撞气压力: 0.2 Pa; 进样量: 10 μL 。

1.2.2 质谱条件 电喷雾离子化, 正负离子模式自动切换, 鞘气压力: 275 kPa, 辅助气流速 3 L/min, 毛细管电压: 正离子模式 3 000 V, 负离子模式 2 500 V, Tube lens 补偿电压: 152 V, Skimmer 电压: 20 V。毛细管温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 雾化温度(辅助气): 295 $^{\circ}\text{C}$, 扫描速度: 0.2 s, 扫描方式: 动态多反应监测(EZ MRM)。质谱分析参数见表 1。

1.3 样品前处理方法

分别取试样于食品捣碎机粉碎, 过 0.3 mm 筛, 混匀。称取粉碎混匀试样各 10 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 具塞离心管中, 加入 20 mL 水浸泡 30 min, 加入 20 mL 1% 乙酸-乙腈混合溶液、2.0 g 氯化钠涡旋混合 30 s 后加入 6.0 g 无水硫酸镁、1.5 g 无水醋酸钠, 涡旋 30 s, 振荡提取 5 min, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 取上层溶液 10 mL 于预先加有 75 mg GCB、400 mg PSA 及 1.2 g 无水硫酸镁的离心管中, 高速涡旋 30 s, 加入 0.7 mL 甲苯, 高速涡旋 30 s, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 上层溶液经 0.20 μm 有机系微孔膜过滤, 取 200 μL 滤液至进样瓶中, 加入 300 μL 乙腈及 500 μL 8 mmol/L 甲酸铵溶液。供高效液相色谱-串联四极杆质谱联用仪测定。

2 结果与讨论

2.1 农药品种的筛选

根据世界各国和我国茶叶中农药的最高残留限量标准^[1], 本研究组对 400 种农药残留的检测条件进行了优化, 在实验中发现: 没有找到母离子(如双甲脒、DMSA)、子离子(如百草枯、四氟菊酯)和仪器响应过低(如噁唑脒、拿草特)的农药有 90 多种, 加标回收率小于 70% 或大于 130% 的农药(如噁唑隆、除啉禾灵)有 10 种。最终确定对 290 种农药残留进行测定。

2.2 质谱条件的确定

用仪器自带的针泵以流动注射方式将样品通过三通与流动相混合后, 分别在电喷雾离子源正离子电离(ESI^+)模式和负离子电离(ESI^-)模式下对 290 种农药的单一标准溶液进行母离子全扫描, 选择母离子响应较高的模式, 再对其子离子全扫描, 每个化合物选择 2 对响应值较高的特征离子对作为定量及定性离子对进行 MRM 参数优化, 优化的质谱参数见表 1。其中双特松与敌敌畏, 二丙烯草胺与咯嗪酮, 氯苯胺、灵敌草、净辛噻酮、西草净及辛噻酮等相对分子质量相同, 保留时间一致, 相互间易产生干扰, 所以这些化合物需再加入 1 对定性离子对予以区别。

2.3 色谱条件的优化

2.3.1 色谱柱的选择 色谱柱采用 Thermo Scientific Accucore 2.6 μm 填料, 在加快分析速度、提高色谱柱分离度的同时, 还能增加峰容量, 改善复杂基质中化合物的分离, 同时消除了使用小颗粒填料所造成的高反压问题。本文考察了 Accucore 系列中 RP-MS、 C_{18} 和 aQ 3 种不同选择性的 HPLC 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 2.6 μm)对上述 290 种农药的分离效果。结果表明采用 Accucore aQ 色谱柱可获得最理想的分离效果。

2.3.2 流动相的优化 由于电喷雾质谱的电离是在溶液状态, 因此流动相的组成和添加剂除了影响分析物的保留时间和峰形外, 还会影响到分析物的离子化效率, 从而影响到目标化合物的检测灵敏度。本实验分别以甲醇-水、乙腈-水作为流动相考察 290 种农药的分离度、峰形及响应值, 以对硫磷(Parathion)、杀螟松(Fenitrothion)、乐果(Dimethoate)、八甲磷(Schradan)、二氧威(Dioxacarb)和苯噻草胺(Mefenacet)为例, 发现以甲醇-水为流动相的离子化效率明显好于乙腈-水流动相。实验发现加入甲酸和甲酸

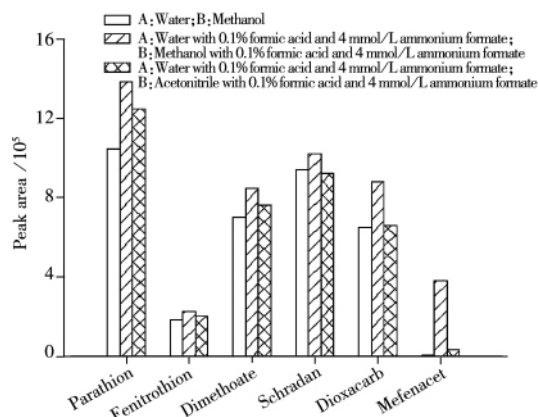


图1 不同流动相体系下 6 种农药的色谱峰响应值
Fig. 1 Chromatographic response of 6 pesticides in different mobile phases

铵可提高目标化合物的响应值(见图 1), 而加入乙酸铵响应值降低, 因此确定以 0.1% 甲酸-4 mmol/L 甲酸铵水溶液和 0.1% 甲酸-4 mmol/L 甲酸铵甲醇溶液为流动相。图 2 为按“1.3”方法进行前处理后乌龙茶混合标准溶液的总离子流色谱图。

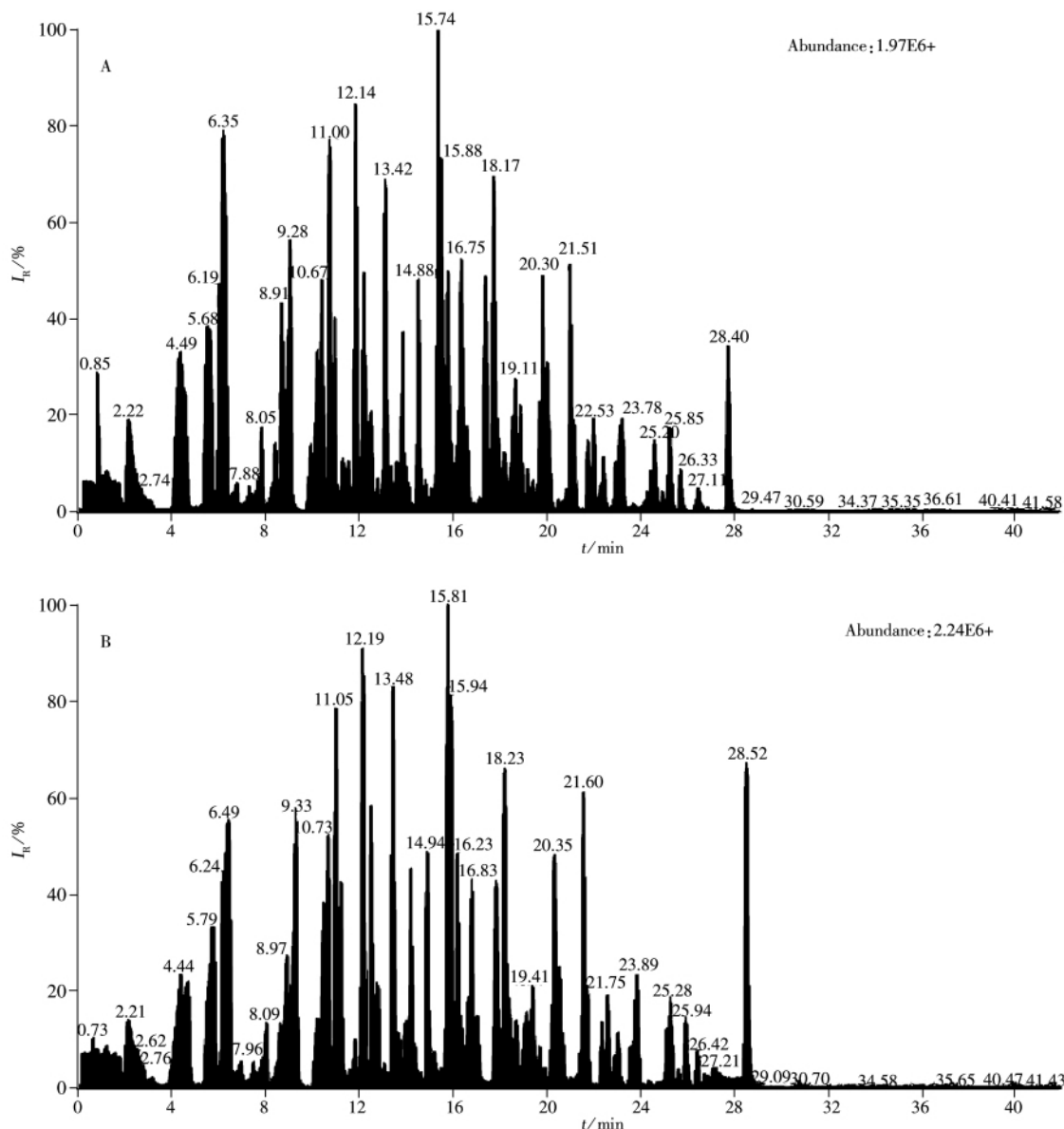


图 2 290 种农药的乌龙茶标准溶液(20 µg/L)的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion current chromatograms of 290 pesticides standard at 20 µg/L prepared in oolong tea

A. standard solution prepared with the solvent(纯溶剂配制的标准溶液); B. matrix-matched standard solution(基质匹配的标准溶液)

2.4 样品前处理条件的优化

2.4.1 提取条件的优化 茶叶为干性样品, 加入乙腈提取前用水浸泡 30 min, 可以增加溶剂的提取效率。加入氯化钠使得水与乙腈分层, 涡旋后再加入无水硫酸镁, 其中氯化钠需先于无水硫酸镁加入溶液, 避免同时加入后无水硫酸钠遇水直接结块, 从而将目标化合物包裹, 影响农药的提取率。无水硫酸镁用于吸取盐析分配后有机层中多余的水分。为研究无水硫酸镁及无水硫酸钠的使用对于农药提取效果的影响, 按照“1.3”的前处理方式分别加入 6.0 g 无水硫酸镁与 6.0 g 无水硫酸钠, 农药添加水平为 10 µg/L, 以苯噻草胺(Mefenacet)、灭线磷(Ethoprophos)、咪唑菌酮(Fenamidone)、苄草隆(Cumyluron)、杀草净(Dipropetryn)和啞菌酯(Azoxystrobin)6 种农药的回收率为考察对象。其中苯噻草胺是除草剂中的噻唑多环化合物, 灭线磷是有机磷类杀虫剂, 咪唑菌酮为含苯胺基的杀菌剂, 苄草隆为含苯甲基除草剂, 杀草净为三嗪类芽前除草剂, 啞菌酯为甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 这些化合物能代表大多数化合物的结构特点。结果发现使用无水硫酸镁的回收率优于无水硫酸钠(见图 3), 因为

在净化步骤中采用的 PSA 属于正相吸附剂,含水量越少净化效果越好,无水硫酸镁的吸水能力更佳,且其粒度更小,在振摇与涡旋的过程中可使样品更加粉碎,并通过与乙腈发生协同作用,提高提取效率^[18]。

由于涉及的农药种类较多,为了保证酸碱不稳定的农药不分解,需要加入缓冲盐体系来保持基质环境的 pH 值。因此,考察了缓冲盐的使用对于农药提取效果的影响,根据 2003 Original、国际官方方法 AOAC 2007.01 与欧洲标准化委员会的标准方法 CEN 151662 进行实验,第一组加入 1.5 g 乙酸钠和在乙腈中加入 1% 乙酸(AOAC 2007.01),第二组加入 0.5 g 倍半水合柠檬酸二钠和 1.0 g 二水合柠檬酸钠(CEN 151662),第三组不加缓冲盐(Original)。农药添加水平为 10 $\mu\text{g/L}$,以对硫磷(Parathion)、杀螟松(Fenitrothion)、乐果(Dimethoate)、八甲磷(Schradan)、二氧威(Dioxacarb)和多菌灵(Carbendazim) 6 种农药的回收率为考察对象。结果发现加入乙酸和乙酸钠后,除多菌灵的回收率变化不大,对硫磷、杀螟松、乐果、八甲磷和二氧威的回收率均有所提高(见图 4)。其原因为采用乙酸和乙酸钠体系可保证样品基质环境的 pH 值为 5.0~5.5,这既可以保证碱不稳定的农药(如对硫磷、杀螟松、乐果)的回收率,也可以保证酸不稳定的农药(如乐果、八甲磷)的回收率,而多菌灵在酸碱溶液中均具有良好的稳定性,所以其回收率变化不大。第一组与第二组均可保证样品基质的 pH 值在整个过程中分别保持在 5.0~5.5 与 4.8,且以上 6 种农药的回收率十分接近,但从实验缓冲能力与成本考虑,最终选择乙酸与乙酸钠缓冲盐体系。

2.4.2 净化条件的优化 Original、国际官方方法 AOAC 2007.01 与欧盟标准方法 CEN 151662 的另一处不同在于前两者均未提及添加 C_{18} 与石墨化炭黑(GCB),而后者可以。 C_{18} 属于反相吸附剂,可有效除去基质中的脂肪和脂类等非极性有机物,为研究 C_{18} 的使用对于农药提取效果的影响,分别进行添加 500 mg C_{18} 和不添加 C_{18} 对比实验,农药添加水平为 10 $\mu\text{g/L}$,以苯噻草胺(Mefenacet)、灭线磷(Ethoprophos)、咪唑菌酮(Fenamidone)、苄草隆(Cumyluron)、杀草净(Dipropetryn)和噻菌酯(Azoxystrobin) 6 种农药的回收率为考察对象。结果发现两组农药的回收率相近(见图 5),其原因为茶叶中的脂类等非极性有机物含量较低,而且在提取溶剂中溶解较少。所以针对茶叶样品,本实验不加入 C_{18} 。

欧盟标准方法 CEN 151662 规定,在深色样品

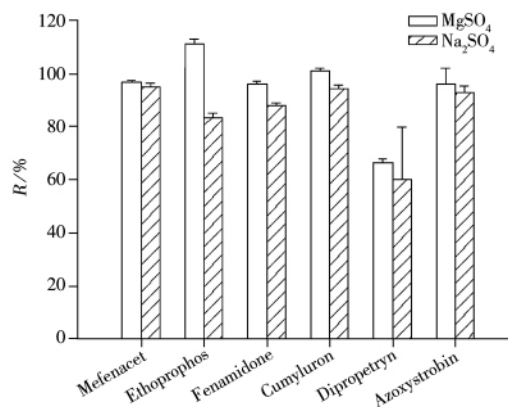


图 3 2 种 QuEChERS 样品前处理方法对 10 $\mu\text{g/L}$ 加标乌龙茶样品的回收率比较 ($n=7$)

Fig. 3 Comparison of recoveries of two versions of QuEChERS sample preparation method for oolong tea samples spiked with 10 $\mu\text{g/L}$ pesticides ($n=7$)

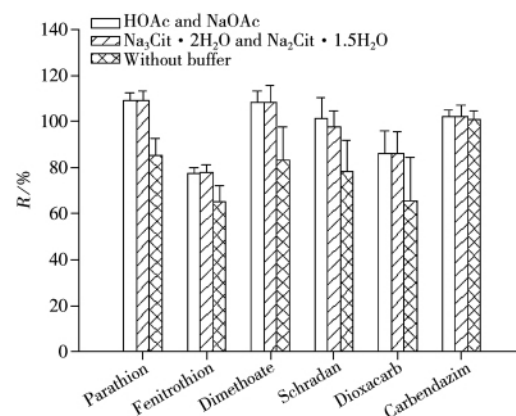


图 4 3 种 QuEChERS 样品前处理方法对 10 $\mu\text{g/L}$ 加标乌龙茶样品的回收率比较 ($n=7$)

Fig. 4 Comparison of recoveries of three versions of QuEChERS sample preparation method for oolong tea samples spiked with 10 $\mu\text{g/L}$ pesticides ($n=7$)

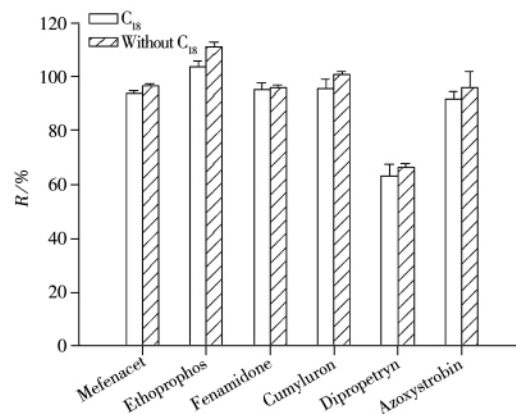


图 5 2 种 QuEChERS 样品前处理方法对 10 $\mu\text{g/L}$ 加标乌龙茶样品的回收率比较 ($n=7$)

Fig. 5 Comparison of recoveries of two versions of QuEChERS sample preparation method for oolong tea samples spiked with 10 $\mu\text{g/L}$ pesticides ($n=7$)

中可加入少量石墨化炭黑 (GCB) 除色, 茶叶样品经溶剂提取后 (不加入 GCB), 由于其提取液中存在叶绿素、胡萝卜素、叶黄素与花青素, 且 PSA 只能除去少量色素, 提取液呈墨绿色 (绿茶)、棕红色 (乌龙茶、红茶)、棕黑色 (普洱茶)。为了确定 GCB 用量, 分别在 10 mL 各种茶叶提取液中添加 40、45、50、55、60、65、70、75、80、85 mg GCB, 高速涡旋 30 s, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 观察提取液颜色。实验发现, 当加入 75 mg GCB 时, 提取液为黄色透明 (乌龙茶、红茶、普洱茶) 或无色透明 (绿茶)。但 GCB 外层为 6 个碳原子构成的平面六角形, 对于片状化合物有强烈的吸附作用, 随着 GCB 的加入会导致片状农药 (如 灭线磷 (Ethoprophos)、氧环唑 (Azaconazole)、腈苯唑 (Fenbuconazole)、吡螨胺 (Tebufenpyrad)、克百威 (Carbofuran)、啉霉胺 (Pyrimethanil) 的回收率降低, 通过在提取液中加入甲苯可以洗脱被 GCB 吸附的农药, 提高该类农药的回收率。为了确定甲苯的加入量, 实验中加入 75 mg GCB, 农药添加水平为 10 $\mu\text{g/L}$, 以上述 6 种农药的回收率为考察对象, 结果见图 6, 发现加入 0.7 mL 甲苯可将被 GCB 吸附的农药洗脱; 但会对原来未加入甲苯时回收率好的农药, 例如 敌敌畏 (Dichlorvos)、非草隆 (Fenuron) 造成影响, 原因为溶液中基质杂质增加。综合上述结果, 实验条件确定为取上层溶液 10 mL 于预先加有 75 mg GCB、400 mg PSA 及 1.2 g 无水硫酸镁的离心管中, 高速涡旋 30 s, 再加入 0.7 mL 甲苯。

根据 2003 Original、国际官方方法 AOAC 2007.01 与欧盟标准方法 CEN 151662 中各种提取剂与净化剂的用量, 本实验在整个过程中对 PSA、无水硫酸镁、氯化钠与缓冲盐的用量进行了优化, 过程与上述方法相似, 形成了适合于茶叶样品的 QuEChERS 前处理方式 (见 “1.3”)。

2.4.3 基质效应 目标化合物的电离容易受到基质的干扰, 导致离子抑制或增强, 基质匹配标准溶液的响应值比纯溶剂的高 (见图 2), 且这种影响在各待测物之间存在差异, 表明不同农药受到基质的影响不同。当基质效应影响过大时, 会降低方法的灵敏度, 影响方法的准确性, 因此需要对基质效应进行评价。评价方法为: 基质效应 = $(1 - \text{基质匹配标准曲线的斜率} / \text{纯溶剂标准曲线的斜率}) \times 100\%$ [9]。结果表明在 290 种农药中普遍存在基质效应, 其中 19.2% 属于中等强度的基质效应, 2.5% 属于强基质效应, 79.3% 为较弱基质效应。为最大限度消除基质效应干扰, 本实验采用基质匹配法进行定量分析。以空白茶叶样品的提取液为标准溶液的稀释溶液, 可使标准溶液和样品溶液具有相同的离子化环境, 从而消除基质效应。

由于测定的化合物较多, 本实验对化合物保留时间的稳定性进行了研究, 分别对质量浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液连续测定 7 次, 同样方法配制标准溶液的化合物出峰时间稳定, 漂移时间均小于 1.2 s; 基质匹配的标准溶液较纯标准溶液出峰晚 1~9 s, 这与 María 等 [9] 的测定结果相同, 其原因为基质进入色谱后影响了色谱柱的柱效。

2.5 方法学考察

2.5.1 标准曲线与定量下限 配制 290 种农药质量浓度依次为 1.0、2.0、5.0、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的系列混合标准溶液。以目标组分的峰面积 (y) 对相应的质量浓度 (x , $\mu\text{g/L}$) 绘制标准曲线。结果发现, 其相关系数 (r^2) 均大于 0.99, 各种农药质量浓度在 1.0~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有较好的线性关系。用本方法对绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶样品进行加标回收实验, 以信噪比 (S/N) ≥ 10 确定 290 种农药的定量下限均可达到 0.01 mg/kg。

2.5.2 精密度与加标回收率 对比 CAC、欧盟、日本、中国茶叶农残限量标准规定, 欧盟的最高残留限量 (MRL) 的规定最为严格, 本文根据欧盟最高残留限量 (没有 MRL 规定的按照日本《食品中农业化学品肯定列表制度》中的“一律标准”与欧盟规定的 0.01 mg/kg 标准) 的 1 倍、2 倍、4 倍进行加标回收实验, 结果表明目标分析物的回收率均在 61%~119% 范围内, 重复实验 7 次, 其相对标准偏差小

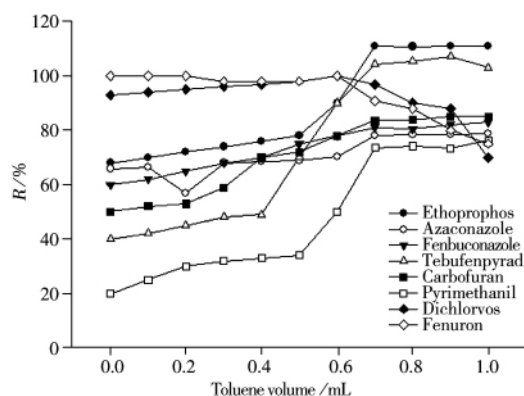


图 6 甲苯加入量对部分农药回收率的影响
Fig. 6 Influence of toluene volume used in purification on recoveries of 8 pesticides

于 12.4% , 加标浓度为 MRL (没有限量规定的按照 0.01 mg/kg 进行加标) 的相对标准偏差和平均回收率测定结果见表 1。

表 1 290 种农药的保留时间、质谱分析参数、相关系数(r^2)、平均回收率与精密度($n=7$)

Table 1 Retention times, mass spectrometric parameters, correlation coefficients(r^2), recoveries and precisions of 290 pesticides($n=7$)

No.	Pesticide	t_R /min	Transition (m/z)	CE/eV	Linear range		Spiked $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	Recovery $\bar{R}/\%$	RSD $s_r/\%$
					$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	r^2			
1	Aldicarb sulfoxide(涕灭威亚砷)	0.86	207.0/132.0 ⁺ ,207.0/89.0	16, 10	10~200	0.998 7	0.10	84	6.5
2	Methamidophos(甲胺磷)	0.86	142.0/94.0 ⁺ ,142.0/125.0	20, 10	5~200	0.995 7	0.10	94	5.6
3	Omethoate(氧化乐果)	0.86	214.1/183.0 ⁺ ,214.1/155.0	18, 13	15~200	0.990 6	0.05	75	5.3
4	Pymetrozine(吡蚜酮)	0.86	218.0/105.0 ⁺ ,218.0/79.0	30, 25	5~200	0.994 8	0.01	102	5.7
5	Acephate(乙酰甲胺磷)	0.87	184.1/143.1 ⁺ ,184.1/95.2	25, 10	5~200	0.999 0	0.01	91	4.2
6	Cyromazine(环丙氨嗪)	0.87	167.1/85.2 ⁺ ,167.1/68.2	28, 26, 19	5~200	0.990 7	0.01	96	5.7
7	Fonophos(地虫硫磷)	0.88	247.0/109.1 ⁺ ,247.0/137.1	23, 12	5~200	0.995 5	0.01	95	4.3
8	Dinotefuran(呋虫胺)	0.89	203.0/129.0 ⁺ ,203.0/114.0	15, 10	5~200	0.995 3	0.01	96	5.1
9	Aminocarb(灭害威)	2.25	209.1/137.1 ⁺ ,209.1/152.1	25, 15	5~200	0.997 6	0.01	97	4.8
10	Propamocarb(霜霉威)	2.91	189.1/102.1 ⁺ ,189.1/144.1	19, 14	5~200	0.996 9	0.01	85	3.7
11	Methomyl(灭多威)	4.27	272.2/198.0 ⁺ ,272.2/240.0	10, 10	5~200	0.997 1	0.01	99	4.7
12	Carbendazim(多菌灵)	4.52	192.1/160.1 ⁺ ,192.1/132.1	33, 20	5~200	0.999 2	0.01	97	3.8
13	Nitenpyram(烯啶虫胺)	5.64	271.2/225.0 ⁺ ,271.2/237.0	12, 20	5~200	0.998 9	0.01	111	3.8
14	Thiabendazole(噻菌灵)	5.76	202.0/175.1 ⁺ ,202.0/131.1	35, 28	5~200	0.999 9	0.10	96	4.3
15	Thiamethoxam(噻虫嗪)	6.02	292.2/211.1 ⁺ ,292.2/132.1	24, 14	5~200	0.992 7	0.01	97	5.6
16	Mexacarbate(自克威)	6.24	224.1/193.1 ⁺ ,224.1/127.1	26, 16	5~200	0.998 0	0.01	98	6.1
17	Diclotophos(双特松)	6.38	238.1/193.1 ⁺ ,238.1/112.1	14, 10	5~200	0.997 2	0.01	95	5.0
18	Dichlorvos(敌敌畏)	6.39	238.0/127.0 ⁺ ,238.0/ 109.0,238.0/221.0	24, 24, 18	10~200	0.993 8	0.10	97	5.6
19	Fuberidazole(呋喃基苯并咪唑)	6.42	185.1/157.0 ⁺ ,185.1/ 130.2,185.1/156.0	23, 29, 23	10~200	0.999 5	0.10	100	4.1
20	Fenuron(非草隆)	7.01	165.0/72.1 ⁺ ,165.0/46.3	18, 17	5~200	0.998 9	0.01	89	4.9
21	Clothianidin(噻虫胺)	7.25	250.1/169.1 ⁺ ,250.1/132.1	18, 14	5~200	0.991 5	0.01	99	6.0
22	Diamidafos(除线特)	7.56	201.1/107.2 ⁺ ,201.1/95.2 ⁺	28, 29	10~200	0.991 4	0.1	98	3.9
23	Vamidothion(蚜灭多)	7.58	288.1/146.1 ⁺ ,288.1/118.1	27, 14	5~200	0.997 3	0.01	82	4.6
24	Ethidimuron(赛唑隆)	7.66	265.1/208.2 ⁺ ,265.1/114.2	20, 16	5~200	0.997 3	0.02	96	6.4
25	Mevinphos(速灭磷)	7.69	225.1/127.1 ⁺ ,225.1/192.8	15, 8	5~200	0.991 3	0.01	88	6.2
26	Carbofuran-3-hydroxy (3-羟基呋喃丹)	7.72	238.1/181.1 ⁺ ,238.1/220.1	11, 9	5~200	0.998 9	0.01	85	7.0
27	Phorate(甲拌磷)	7.75	261.0/75.1 ⁺ ,261.0/142.9	14, 19	5~200	0.991 7	0.01	90	3.9
28	Imidacloprid(吡虫啉)	7.79	256.1/209.1 ⁺ ,256.1/175.1	20, 18	1~200	0.995 8	0.01	107	5.6
29	Bendiocarb(噁虫威)	7.97	224.2/167.1 ⁺ ,224.2/109.1	20, 10	5~200	0.992 8	0.01	73	5.5
30	Dioxacarb(二氧威)	7.97	224.1/167.1 ⁺ ,224.1/123.1	18, 10	5~200	0.996 9	0.02	81	4.7
31	Dimethoate(乐果)	7.99	230.1/199.1 ⁺ ,230.1/125.1	23, 12	5~200	0.997 7	0.01	106	6.5
32	Schradan(八甲磷)	8.12	287.1/242.0 ⁺ ,287.1/ 92.2,287.1/135.1	40, 26, 14	5~200	0.990 8	0.01	95	5.5
33	Dimetilan(敌蝇威)	8.58	241.1/72.2 ⁺ ,241.1/171.2	21, 13	5~200	0.996 5	0.01	83	5.5
34	Butoxycarboxin(丁酮砷威)	8.65	223.1/86.2 ⁺ ,223.1/106.1	20, 10	20~200	0.991 1	0.10	96	4.8
35	Pirimicarb(抗蚜威)	8.70	239.1/182.0 ⁺ ,239.1/72.0	21, 16	20~200	0.998 2	0.10	79	6.4
36	Monocrotophos(久效磷)	8.72	224.1/127.1 ⁺ ,224.1/193.1	28, 19	5~200	0.998 5	0.01	99	7.0
37	Acetamidiprid(啉虫脒)	8.74	223.1/126.1 ⁺ ,223.1/90.2	36, 22	10~200	0.998 6	0.05	97	6.3
38	Acibenzolar-S-methyl (阿拉酸式苯-S-甲基)	8.97	211.1/140.0 ⁺ , 211.1/136.0	32, 24	1~200	0.999 3	0.01	95	4.7
39	Ethirimol(乙噻酚)	8.97	210.2/140.1 ⁺ ,210.2/98.1	28, 23	5~200	0.999 3	0.01	90	7.6
40	Tricyclazole(三环唑)	9.36	190.1/163.1 ⁺ ,190.1/136.1	30, 24	5~200	0.999 3	0.01	78	4.5
41	Thiacloprid(噻虫啉)	10.27	253.1/126.1 ⁺ ,253.1/90.2	37, 22	5~200	0.999 6	0.01	78	6.3
42	Matoxuron(甲氧隆)	10.38	229.0/72.2 ⁺ ,229.0/156.0	24, 25	10~200	0.994 8	0.10	86	7.3
43	Allidochlor(二丙烯草胺)	10.56	174.1/98.2 ⁺ ,174.1/ 39.4,174.1/41.4	45, 23, 12	5~200	0.997 8	0.01	98	6.6
44	Pyroquilon(咯嗪酮)	10.56	174.1/132.1 ⁺ ,174.1/ 117.2,174.1/130.1	31, 38, 23	5~200	0.998 1	0.01	107	2.5
45	Tebuthiuron(丁噻隆)	10.56	229.2/172.1 ⁺ ,229.2/116.1	28, 18	5~200	0.997 8	0.01	105	6.7

(续表 1)

No.	Pesticide	t_R /min	Transition (m/z)	CE/eV	Linear range $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	r^2	Spiked $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	Recovery $\bar{R} / \%$	RSD $s_r / \%$
46	Carbetamide(长草草)	10.62	237.1/192.1 ⁺ , 237.1/118.1	15, 10	5~200	0.994 4	0.01	79	6.9
47	Oxamyl(杀线威)	10.62	237.1/72.1 ⁺ , 237.1/90.1	15, 10	5~200	0.991 4	0.01	98	4.4
48	Fenpiclonil(拌种咯)	10.75	254.1/172.0 ⁺ , 254.1/202.0	17, 13	5~200	0.996 5	0.01	77	3.5
49	Hexazinone(环嗪酮)	10.75	253.1/171.0 ⁺ , 253.1/ 71.3, 253.1/85.2	30, 29, 17	1~200	0.998 9	0.01	88	4.1
50	Simazine(西玛津)	10.99	202.1/132.0 ⁺ , 202.1/104.0	27, 20	5~200	0.999 1	0.01	106	7.2
51	Chlorpropham(氯苯胺灵)	11.07	214.0/172.0 ⁺ , 214.0/154.0	19, 12	5~200	0.996 2	0.01	98	4.9
52	Desmetryn(敌草净)	11.07	214.1/172.1 ⁺ , 214.1/ 57.3, 214.1/82.2	33, 30, 18	5~200	0.997 9	0.01	95	7.8
53	Simetryne(西草净)	11.09	214.1/124.0 ⁺ , 214.1/96.0	26, 20	25~200	0.998 0	0.05	92	6.0
54	Octhilinone(辛噻酮)	11.10	214.1/102.1 ⁺ , 214.1/ 172.1, 214.1/57.4	17, 16, 14	5~200	0.991 9	0.01	99	6.3
55	Flucarbazone(氟酮磺隆)	11.12	397.1/129.9 ⁺ , 397.1/115.0	48, 21	5~200	0.990 1	0.01	107	4.5
56	Thidiazuron(噻苯隆)	11.22	221.1/102.1 ⁺ , 221.1/94.2	14, 16	5~200	0.998 1	0.05	102	5.9
57	Metribuzin(噻草酮)	11.24	225.1/127.1 ⁺ , 225.1/192.8	17, 17	5~200	0.998 2	0.01	107	6.4
58	Mephospholan(地安磷)	11.31	270.0/140.0 ⁺ , 270.0/ 168.0, 270.0/196.0	25, 17, 14	5~200	0.996 7	0.01	103	6.3
59	Oxadixyl(噁霜灵)	11.40	279.0/219.0 ⁺ , 279.0/132.0	25, 15	5~200	0.992 8	0.01	100	5.8
60	Ancymidol(啞啞醇)	11.45	257.1/135.0 ⁺ , 257.1/ 77.2, 257.1/81.2	45, 26, 26	5~200	0.992 7	0.01	98	6.1
61	Cyanazine(氰草津)	11.67	241.1/214.0 ⁺ , 241.1/226.0	17, 12	45~200	0.997 1	0.1	91	3.8
62	Imazaquin(灭草啞)	11.67	312.0/199.0 ⁺ , 312.0/ 252.0, 312.0/267.0	30, 27, 22	1~200	0.997 6	0.01	109	7.6
63	Azamethiphos(甲基吡啶磷)	11.92	325.0/182.9 ⁺ , 325.0/ 112.0, 325.0/139.0	36, 23, 17	25~200	0.991 9	0.05	97	5.0
64	Prometon(扑灭通)	12.21	226.2/141.9 ⁺ , 226.2/184.0	24, 21	5~200	0.997 6	0.01	85	4.7
65	Secbumeton(密草通)	12.21	226.2/169.9 ⁺ , 226.2/99.9	33, 19	5~200	0.998 5	0.01	71	6.0
66	Bentazone(灭草松)**	12.22	239.1/197.0 ⁺ , 239.1/132.0	28, 22	30~200	0.993 7	0.1	91	6.0
67	Thiophanate methyl (甲基托布津)	12.28	343.2/151.1 ⁺ , 343.2/311.2	24, 12	5~200	0.996 1	0.01	96	6.2
68	Propoxur(残杀威)	12.31	210.1/111.1 ⁺ , 210.1/168.1	16, 10	5~200	0.995 2	0.01	92	5.7
69	Diphenylamine(二苯胺)	12.57	170.1/114.1 ⁺ , 170.1/ 69.2, 170.1/100.1	26, 22, 17	5~200	0.993 8	0.01	98	4.1
70	Terbumeton(特丁通)	12.57	226.2/169.9 ⁺ , 226.2/113.9	25, 20	5~200	0.998 4	0.01	92	5.9
71	Bufencarb(合杀威)	12.59	222.1/77.2 ⁺ , 222.1/95.2	43, 34	5~200	0.995 2	0.01	81	6.7
72	Carbofuran(克百威)	12.59	222.1/165.1 ⁺ , 222.1/123.1	25, 14	5~200	0.993 3	0.05	86	7.4
73	Methabenzthiazuron(噻唑隆)	12.59	222.1/165.0 ⁺ , 222.1/137.0	17, 20	5~200	0.995 8	0.01	95	6.0
74	Pyracarbolid(比锈灵)	12.84	218.2/124.9 ⁺ , 218.2/96.9	31, 21	5~200	0.996 6	0.01	88	7.7
75	Florasulam(双氟磺草胺)	12.87	360.0/129.0 ⁺ , 360.0/192.0	26, 18	5~200	0.990 4	0.01	105	6.0
76	Imazapyr(咪唑烟酸)	12.90	262.1/217.0 ⁺ , 262.1/202.0	27, 19	5~200	0.998 7	0.01	100	4.8
77	Zoxamide(苯酰菌胺)	13.02	336.2/187.0 ⁺ , 336.2/159.0	38, 23	5~200	0.996 6	0.01	83	4.1
78	Flumetsulam(阔草清)	13.05	326.0/109.0 ⁺ , 326.0/109.0	53, 53	5~200	0.992 8	0.01	95	6.8
79	Fenthion sulfone(倍硫磷磺)	13.11	328.1/311.0 ⁺ , 328.1/109.1	37, 9	5~200	0.990 6	0.01	106	5.0
80	Mefluidide(氟磺酰草胺)	13.12	328.1/311.0 ⁺ , 328.1/ 121.1, 328.1/135.1	41, 30, 14	10~200	0.990 6	0.05	104	8.8
81	Pyrosulam(甲氧磺草胺)	13.20	434.9/194.1 ⁺ , 434.9/174.1	39, 43	5~200	0.990 2	0.01	93	4.9
82	Fenthion sulfoxide (倍硫磷亚砷)	13.33	294.9/108.9 ⁺ , 294.9/114.9	32, 27	5~200	0.994 1	0.01	95	5.2
83	Chlortoluron(绿麦隆)	13.34	213.1/140.0 ⁺ , 213.1/168.0	22, 20	15~200	0.995 4	0.10	96	6.5
84	Ametryn(莠灭净)	13.51	228.2/185.9 ⁺ , 228.2/96.0	26, 19	5~200	0.996 2	0.01	96	6.4
85	Methoprotlyne(盖草津)	13.56	259.1/170.0 ⁺ , 259.1/148.0	15, 10	5~200	0.994 9	0.01	82	5.4
86	Fluometuron(伏草隆)	13.68	233.1/72.1 ⁺ , 233.1/46.3	17, 18	5~200	0.993 3	0.01	85	5.4
87	Cycluron(环秀隆)	13.75	199.1/89.1 ⁺ , 199.1/72.2	24, 16	5~200	0.997 4	0.01	104	7.2
88	Ethiofencarb(乙硫苯威)	13.87	226.1/107.0 ⁺ , 226.1/169.0	16, 9	5~200	0.995 4	0.01	119	5.3
89	Forchlorfenuron(氯吡脞)	13.94	248.1/129.0 ⁺ , 248.1/93.0	36, 18	5~200	0.992 3	0.01	114	6.4
90	Pyrimethanil(啞霉胺)	14.01	200.1/107.0 ⁺ , 200.1/82.0	30, 26	5~200	0.998 5	0.01	83	5.2
91	Ethaboxam(噻唑菌胺)	14.10	321.0/183.1 ⁺ , 321.0/200.1	24, 28	5~200	0.995 2	0.01	88	4.7
93	Flutriafol(粉唑醇)	14.13	302.2/70.1 ⁺ , 302.2/123.0	19, 33	5~200	0.991 1	0.01	92	6.5

(续表 1)

No.	Pesticide	t_R /min	Transition (m/z)	CE/eV	Linear range $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	r	Spiked $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	Recovery $R/\%$	RSD $s_r/\%$
94	Isoproturon (异丙隆)	14.25	207.1/72.0 ⁺ , 207.1/165.2	19, 14	5~200	0.999 8	0.01	102	6.3
95	Metalaxyl (甲霜灵)	14.29	280.1/220.1 ⁺ , 280.1/192.1	16, 16	5~200	0.998 1	0.01	95	7.0
96	Diuron (敌草隆)	14.37	233.1/72.0 ⁺ , 233.1/46.3	35, 20	1~400	0.992 7	0.01	105	7.8
97	Azaconazole (氧环唑)	14.45	300.0/158.9 ⁺ , 300.0/ 123.0, 300.0/230.9	51, 27, 17	5~200	0.998 7	0.01	83	6.5
98	Diazinon oxon (牛津郡二噻磷)	14.55	289.0/233.0 ⁺ , 289.0/274.0	20, 12	10~200	0.991 0	0.10	95	5.4
99	Metosulam (磺草唑胺)	14.56	215.1/131.0 ⁺ , 215.1/187.1	45, 27, 24	5~200	0.993 2	0.01	92	6.5
100	Isoprocab (异丙威)	14.71	194.1/137.0 ⁺ , 194.1/95.0	16, 11	5~200	0.996 0	0.01	100	5.1
101	Norflurazon (达草灭)	14.98	304.1/284.0 ⁺ , 304.1/88.0	39, 25	5~200	0.999 3	0.01	96	5.4
102	Imazamox (甲氧咪草烟)	14.99	306.1/193.1 ⁺ , 306.1/261.1	27, 23	5~200	0.994 4	0.01	101	6.7
103	Atrazine (莠去津)	15.08	216.0/174.0 ⁺ , 216.0/201.0	16, 12	5~200	0.997 1	0.05	103	7.4
104	Azafenidrin (唑啉草酮)	15.08	338.1/264.0 ⁺ , 338.1/ 299.0, 338.1/302.1	30, 20, 17	25~200	0.994 2	0.05	105	5.2
105	Terbufos sulfone (特丁硫磷磺)	15.08	338.1/115.0 ⁺ , 338.1/ 97.1, 338.1/171.0	42, 31, 16	5~200	0.994 4	0.01	102	4.9
106	Propachlor (毒草胺)	15.11	212.1/170.0 ⁺ , 212.1/ 77.2, 212.1/94.1	41, 25, 15	5~200	0.990 3	0.01	102	4.6
107	Metazachlor (吡唑草胺)	15.30	278.0/134.1 ⁺ , 278.0/105.1	41, 24	5~200	0.999 6	0.01	103	3.7
108	Demeton-O (硫酮式内吸磷)	15.37	259.0/89.1 ⁺ , 259.0/61.2	29, 11	5~200	0.999 6	0.5	109	7.3
109	Demeton-S (硫醇式内吸磷)	15.37	259.0/89.3 ⁺ , 259.0/61.2	47, 9	5~200	0.995 5	0.01	101	5.5
110	Pyrifeno (啉斑肟)	15.55	295.0/93.1 ⁺ , 295.0/ 67.2, 295.0/92.1	50, 52, 26	25~200	0.994 4	0.10	94	7.8
111	Flonicamid (氟啉虫酰胺)	15.78	230.1/174.1 ⁺ , 230.1/135.1	18, 20	5~200	0.999 0	0.01	81	7.5
112	Prothoate (发硫磷)	15.79	286.0/97.0 ⁺ , 286.0/116.0	35, 29	5~200	0.992 2	0.01	97	7.1
113	Carbary (甲萘威)	15.80	202.1/145.0 ⁺ , 202.1/127.0	30, 12	5~200	0.990 1	0.01	76	6.0
114	Ethoxyquin (乙氧喹啉)	15.80	218.0/174.0 ⁺ , 218.0/160.0	34, 34	5~200	0.997 1	0.01	107	5.0
115	Diphenamid (草乃敌)	15.85	240.1/134.1 ⁺ , 240.1/ 165.1, 240.1/167.1	21, 48, 24	5~200	0.998 2	0.01	89	7.7
116	Nuarimol (氟苯咪唑啉)	15.85	315.1/251.9 ⁺ , 315.1/81.0	36, 26	5~200	0.994 4	0.01	104	3.1
117	Amicarbazone (胺唑草酮)	15.97	242.2/85.2 ⁺ , 242.2/143.1	32, 12	25~200	0.998 0	0.10	99	5.7
118	Prometryn (扑草净)	15.97	242.2/157.9 ⁺ , 242.2/199.9	24, 20	5~200	0.997 6	0.01	98	6.0
119	Penoxsulam (五氟磺草胺)	16.05	484.1/195.2 ⁺ , 484.1/194.7	36, 29	5~200	0.995 8	0.01	118	6.2
120	Propanil (敌稗) ^{**}	16.16	216.0/160.0 ⁺ , 216.0/64.0	21, 30	5~200	0.995 3	0.01	96	6.8
121	Imazalil (抑霉唑)	16.23	297.2/159.0 ⁺ , 297.2/201.0	24, 18	5~200	0.998 3	0.01	102	8.0
122	Chlorantraniliprole (氯虫酰胺)	16.24	482.1/283.8 ⁺ , 482.1/450.9	19, 21	5~200	0.995 5	0.01	97	7.3
123	Terbutryn (去草净)	16.26	242.2/185.9 ⁺ , 242.2/91.0	28, 20	5~200	0.996 6	0.10	105	5.2
124	Coumaphos oxon (氧蝇毒磷)	16.36	347.0/290.9 ⁺ , 347.0/ 210.9, 347.0/318.9	28, 18, 14	5~200	0.998 2	0.01	99	4.0
125	Siduron (环草隆)	16.55	233.1/137.0 ⁺ , 233.1/94.0	38, 20	5~200	0.997 8	0.01	80	5.6
126	Paclobutrazole (多效唑)	16.74	294.1/70.0 ⁺ , 294.1/125.0	20, 35	5~200	0.995 8	0.01	75	7.4
127	Triadimenol (三唑醇)	16.74	296.1/70.0 ⁺ , 296.1/113.0	15, 12	5~200	0.992 0	0.01	96	6.9
128	Fensulfothion (丰索磷)	16.84	309.2/163.0 ⁺ , 309.2/251.0	18, 21	5~200	0.993 8	0.01	112	5.3
129	Clofentezine (四螨嗪)	17.08	303.1/102.0 ⁺ , 303.1/138.0	36, 18	5~200	0.999 7	0.01	97	6.3
130	Furalaxyl (咪霜灵)	17.11	302.1/95.0 ⁺ , 302.1/242.1	35, 17	5~200	0.993 3	0.01	71	6.4
131	Cyproconazole (环唑醇)	17.14	292.1/125.0 ⁺ , 292.1/267.0	32, 26	5~200	0.992 3	0.01	107	6.6
132	Fenitrothion (杀螟松)	17.16	277.9/246.0 ⁺ , 277.9/125.1	21, 17	5~200	0.990 9	0.01	85	6.7
133	Triticonazole (灭菌唑)	17.16	318.1/70.0 ⁺ , 318.1/125.0	25, 30	5~200	0.996 2	0.01	107	5.9
134	Desmedipham (甜菜安)	17.19	318.2/136.0 ⁺ , 318.2/182.0	28, 15	50~200	0.995 0	0.10	92	6.3
135	Phenmedipham (甜菜宁)	17.19	301.2/136.0 ⁺ , 301.2/168.0	22, 10	5~200	0.993 0	0.01	104	6.7
136	Benthiavalicarb (苯噻菌胺)	17.22	382.1/180.0 ⁺ , 382.1/116.0	23, 33	5~200	0.999 7	0.01	76	6.7
137	Butocarboxin (丁酮威)	17.45	208.1/91.4 ⁺ , 208.1/109.2	39, 15	5~200	0.994 6	0.01	100	6.7
138	Promecarb (猛杀威)	17.45	208.1/109.0, 208.1/151.0 ⁺	17, 10	5~200	0.999 5	0.01	110	5.2
139	Isofenfos O-analog (氧异柳磷)	17.46	330.2/121.1 ⁺ , 330.2/111.1	43, 45	5~200	0.996 6	0.01	103	6.4
140	Spirotetramat (螺虫乙酯)	17.65	374.2/302.2 ⁺ , 374.2/330.2	19, 17	20~200	0.999 7	0.10	98	6.2
141	Carpopamid (环丙酰胺)	17.68	334.0/103.0 ⁺ , 334.0/ 139.0, 334.0/196.0	38, 22, 14	5~200	0.995 0	0.01	117	5.5

(续表 1)

No.	Pesticide	t_R /min	Transition (m/z)	CE/eV	Linear range $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	r	Spiked $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	Recovery $R/\%$	RSD $s_r/\%$
142	Fludioxonil (咯菌腈) **	17.74	247.0/180.0*, 247.0/ 126.2, 247.0/169.1	34, 32, 34	5~200	0.995 3	0.01	99	5.3
143	Halofenozide (氯虫酰胺) **	17.84	329.1/121.1*, 329.1/ 77.3, 329.1/155.1	37, 22, 29	5~200	0.993 7	0.01	85	6.3
144	Dimethametryn (异戊乙净)	17.9	256.1/186.1*, 256.1/213.1	22, 11	5~200	0.997 4	0.01	99	4.0
145	Iprovalicarb (丙森锌)	18.00	321.2/119.0*, 321.2/203.0	20, 10	5~200	0.994 6	0.01	92	5.4
146	Diclobutrazol (苯氧三唑醇)	18.03	328.1/159.0*, 328.1/70.2	25, 35	5~200	0.993 1	0.01	100	3.1
147	Etaconazole (乙环唑)	18.03	328.2/159.0*, 328.2/123.0	58, 32	20~200	0.997 7	0.10	101	5.6
148	Fenamiphos (苯线磷)	18.04	304.0/217.0*, 304.0/234.0	24, 8	5~200	0.995 2	0.01	107	5.3
149	Uniconazole (烯效唑)	18.09	292.1/70.2*, 292.1/125.0	25, 32	5~200	0.990 4	0.01	103	5.9
150	Parathion (对硫磷)	18.14	292.0/236.0*, 292.0/97.0	30, 15	5~200	0.998 5	0.01	106	5.1
151	Mefenacet (苯噻草胺)	18.15	299.2/148.0*, 299.2/120.1	31, 14	5~200	0.994 6	0.01	101	6.2
152	Ethoprophos (灭线磷)	18.19	243.1/97.1*, 243.1/131.1	40, 30	5~200	0.997 8	0.01	108	4.3
153	Fenamidone (咪唑菌酮)	18.2	312.2/236.2*, 312.2/264.2	16, 12	5~200	0.995 2	0.01	96	5.9
154	Cumyluron (苄草隆)	18.22	303.0/185.0*, 303.0/ 125.0, 303.0/119.0	34, 22, 14	25~200	0.999 0	0.10	101	6.4
155	Dipropetryn (杀草净)	18.25	256.2/144.1*, 256.2/ 172.0, 256.2/214.1	29, 21, 19	5~200	0.998 2	0.01	72	8.5
156	Azoxystrobin (啉菌酯)	18.27	404.1/372.1*, 404.1/329.1	14, 32	50~200	0.995 3	0.10	98	7.6
157	Profenophos (丙溴磷)	18.27	372.9/128.0*, 372.9/ 143.9, 372.9/302.8	40, 36, 19	5~200	0.992 6	0.01	92	6.5
158	Salflufenacil (苯噻磺草胺)	18.27	518.2/348.9*, 518.2/459.0	30, 16	5~200	0.997 9	0.01	101	6.9
159	Tepaloxymid (吡啶草酮) **	18.29	340.0/248.0*, 340.0/220.0	34, 18	5~200	0.994 0	0.10	100	7.3
160	Epoxiconazole (氟环唑)	18.32	330.2/121.0*, 330.2/123.0	21, 20	5~200	0.992 1	0.01	101	6.0
161	Triadimefon (三唑酮)	18.34	294.2/197.1*, 294.2/225.1	16, 16	5~200	0.995 2	0.01	113	7.0
162	Daimuron (杀草隆)	18.46	269.0/151.0*, 269.0/ 91.0, 269.0/119.0	45, 25, 14	5~200	0.991 6	0.01	94	4.2
163	Di-allate (燕麦敌)	18.46	270.0/109.0*, 270.0/ 86.2, 270.0/143.0	17, 30, 20	5~200	0.992 3	0.01	87	5.7
164	Propazine (扑灭津)	18.52	230.0/124.0*, 230.0/215.0	17, 10	5~200	0.997 9	0.01	86	3.8
165	Bromuconazole (糠菌唑)	18.61	377.9/158.9*, 377.9/ 123.0, 377.9/160.9	55, 28, 28	5~200	0.991 1	0.02	93	6.4
166	Mepanipyrim (啉菌胺)	18.72	224.1/106.0*, 224.1/77.0	40, 27	5~200	0.998 2	0.01	98	8.2
167	Pyridaphenthion (吡啶硫磷)	18.76	340.9/189.1*, 340.9/205.0	23, 22	5~200	0.991 9	0.01	99	8.3
168	Napropamide (敌草胺)	18.77	272.1/171.1*, 272.1/129.2	22, 16, 20	5~200	0.996 9	0.01	108	6.7
169	Fenamiphos sulfone (苯线磷磺)	18.84	336.1/279.9*, 336.1/200.0	28, 17	25~200	0.995 6	0.10	97	8.0
170	Tebuconazole (戊唑醇)	18.89	308.2/70.2*, 308.2/125.0	21, 34	5~200	0.993 4	0.01	97	4.9
171	Asulam (磺草灵)	18.91	231.0/156.0*, 231.0/92.0	25, 12	5~200	0.999 5	0.01	98	6.9
172	Mandipropamid (双炔酰菌胺)	19.05	412.1/327.9*, 412.1/355.9	15, 11	5~200	0.993 6	0.01	91	6.2
173	Bupirimate (乙噻酚磺酸酯)	19.06	317.3/166.1*, 317.3/108.1	27, 25	50~200	0.992 9	0.10	85	8.2
174	Tebupirimfos (丁基噻啉磷)	19.06	319.1/210.2*, 319.1/235.2	22, 20	25~200	0.991 1	0.10	76	7.5
175	Tetraconazole (氟醚唑)	19.1	372.2/159.0*, 372.2/70.0	24, 39	50~200	0.999 5	0.10	97	5.8
176	Ethalfuralin (乙丁烯氟灵)	19.12	334.2/166.2*, 334.2/165.2	20, 21	5~200	0.998 3	0.01	98	3.5
177	Isoxaben (异恶草胺)	19.12	333.1/165.0*, 333.1/107.0	61, 20	5~200	0.992 5	0.01	106	4.8
178	Dodemorph (十二环吗啉)	19.16	282.2/116.2*, 282.2/ 69.3, 282.2/98.2	31, 25, 20	5~200	0.998 6	0.01	101	7.6
179	Demeton S methyl (甲基内吸磷)	19.2	231.0/61.3*, 231.0/89.2	32, 10	5~200	0.997 4	0.01	73	7.3
180	Isoprothiolane (稻瘟灵)	19.21	291.0/231.0*, 291.0/189.0	22, 12	5~200	0.991 3	0.01	106	6.3
181	Mepronil (灭锈胺)	19.23	270.2/228.0*, 270.2/119.0	21, 16	5~200	0.994 8	0.01	98	2.9
182	Metolachlor (异丙甲草胺)	19.26	418.0/140.0*, 418.0/ 174.9, 418.0/189.7	24, 17	5~200	0.992 3	0.01	85	8.1
183	Phorate sulfone (甲拌磷磺)	19.29	276.1/94.1*, 276.1/174.0	35, 21	10~200	0.999 4	0.10	102	5.7
184	Metobromuron (秀谷隆)	19.31	284.1/252.1*, 284.1/148.2	25, 20	5~200	0.998 8	0.01	102	5.1
185	Bifenazate (联苯腈酯)	19.32	301.2/170.0*, 301.2/152.0	40, 20	5~200	0.993 4	0.01	98	5.8
186	Penconazole (戊菌唑)	19.34	284.1/159.0*, 284.1/70.1	17, 35	5~200	0.994 8	0.01	101	7.5
187	Flusiazole (氟硅唑)	19.42	316.2/247.1*, 316.2/165.0	34, 19	5~200	0.993 5	0.01	70	3.8
188	Prothioconazole (丙硫菌唑) **	19.43	342.0/306.0*, 342.0/100.0	30, 16	5~200	0.996 4	0.01	97	6.6
189	Nitrothal isopropyl (肟菌酯)	19.45	313.0/148.9*, 313.0/91.1	41, 15	5~200	0.996 1	0.01	103	4.3

(续表 1)

No.	Pesticide	t_R /min	Transition (m/z)	CE/eV	Linear range $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	r	Spiked $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	Recovery $R/\%$	RSD $s_r/\%$
190	Fenbuconazole(腈苯唑)	19.48	337.0/125.1 ⁺ , 337.0/70.4	27, 35	5~200	0.994 4	0.01	83	5.4
191	Metconazole(叶菌唑)	19.65	320.2/70.1 ⁺ , 320.2/124.9	22, 41	5~200	0.992 8	0.01	101	6.7
192	Isoxathion(异噁唑磷)	19.75	314.0/286.0 ⁺ , 314.0/ 105.0, 314.0/258.0	18, 12, 10	5~200	0.998 3	0.01	105	5.5
193	Isozophos(氯唑磷)	19.75	314.0/97.0 ⁺ , 314.0/123.0	34, 28	5~200	0.990 7	0.01	100	6.4
194	Triazophos(三唑磷)	19.76	314.0/162.1 ⁺ , 314.0/119.2	36, 21	5~200	0.997 8	0.01	92	2.7
195	Prochloraz(咪酰胺)	19.79	376.2/308.0 ⁺ , 376.2/266.0	18, 14	15~200	0.996 6	0.10	75	5.4
196	Propiconazole(丙环唑)	19.92	342.2/159.0 ⁺ , 342.2/69.2	21, 29	5~200	0.995 7	0.01	100	5.5
197	Flutolanil(氟酰胺)	19.93	324.2/242.0 ⁺ , 324.2/262.0	26, 18	5~200	0.994 5	0.01	103	5.2
198	Benodanil(麦锈灵)	19.94	324.0/242.0 ⁺ , 324.0/ 132.0, 324.0/262.0	19, 25, 18	5~200	0.998 9	0.01	102	5.7
199	EPTC(茵草敌)	19.96	190.1/128.2 ⁺ , 190.1/86.2	14, 13	1~200	0.997 6	0.01	96	6.0
200	Rotenone(鱼藤酮)	19.98	395.3/213.2 ⁺ , 395.3/192.1	26, 23	20~200	0.990 1	0.10	99	8.8
201	Dimoxystrobin(啞菌胺)	20.01	327.1/205.0 ⁺ , 327.1/116.0	25, 12	30~200	0.999 0	0.10	106	5.9
202	Pinoxaden(啞啞草酯)	20.01	401.2/317.0 ⁺ , 401.2/57.1	34, 23	5~200	0.997 4	0.01	97	4.7
203	Phosmet(亚胺硫磷)	20.02	317.9/133.1 ⁺ , 317.9/160.1	39, 15	5~200	0.991 5	0.01	77	4.4
204	Neburon(草不隆)	20.11	275.1/57.2 ⁺ , 275.1/88.0	35, 30	5~200	0.996 9	0.01	94	5.4
205	Ethion monoxon(单乙硫磷)	20.18	368.9/142.9 ⁺ , 368.9/199.2	27, 13	5~200	0.993 7	0.01	116	5.7
206	Ditalimfos(灭菌磷)	20.27	300.1/145.3 ⁺ , 300.1/144.2	21, 22	20~200	0.996 4	0.10	100	5.4
207	Fluoxastrobin(氟啞菌酯)	20.3	459.2/427.1 ⁺ , 459.2/188.0	37, 18	5~200	0.999 2	0.01	100	5.0
208	Fenpropimorph(丁苯吗啉)	20.35	304.4/147.1 ⁺ , 304.4/130.1	26, 31	5~200	0.997 8	0.01	104	6.4
209	Spiroxamine(莠苞菌素)	20.55	298.2/144.0 ⁺ , 298.2/100.0	35, 21	5~200	0.999 1	0.01	105	5.0
210	Benalaxyl(苯霜灵)	20.76	326.2/148.0 ⁺ , 326.2/208.0	22, 15	5~200	0.998 7	0.01	82	6.2
211	Diniconazole(烯啞醇)	20.76	326.2/148.2 ⁺ , 326.2/70.2	35, 27	5~200	0.999 6	0.01	99	4.2
212	Propetamphos(胺丙畏)	20.81	282.0/138.1 ⁺ , 282.0/156.0	18, 10	5~200	0.996 3	0.01	103	6.8
213	Fluquinconazole(氟啞唑)	20.83	376.2/307.0 ⁺ , 376.2/349.2	20, 21	5~200	0.993 4	0.01	95	7.0
214	Quinalphos(啞硫磷)	20.84	299.0/163.0 ⁺ , 299.0/ 119.1, 299.0/147.1	38, 24, 23	5~200	0.992 7	0.01	109	6.1
215	Tebufenozide(虫酰肼)	20.86	353.1/133.0 ⁺ , 353.1/297.0	19, 10	5~200	0.993 2	0.05	93	6.6
216	Ipcnazole(种菌唑)	21.12	334.1/70.2 ⁺ , 334.1/125.0	22, 42	5~200	0.994 6	0.01	104	7.9
217	Difenoconazole(苯醚甲环唑)	21.29	406.2/251.0 ⁺ , 406.2/111.0	55, 25	5~1600	0.997 2	0.1	81	5.5
218	Etrinfos(乙啞硫磷)	21.40	293.1/265.0 ⁺ , 293.1/278.0	17, 11	1~200	0.995 2	0.01	109	7.1
219	Chlorbromuron(氯溴隆)	21.41	292.9/124.9 ⁺ , 292.9/ 182.0, 292.9/203.9	33, 19, 20	5~200	0.997 6	0.01	73	6.8
220	Cadusafos(硫线磷)	21.42	271.0/158.9 ⁺ , 271.0/97.0	36, 16	5~200	0.994 5	0.01	103	5.4
221	Flubendiamide(氟虫双酰胺) ^{**}	21.48	681.0/253.9 ⁺ , 681.0/ 271.9, 681.0/273.9	29, 19, 19	5~200	0.999 0	0.01	103	5.9
222	Pyraclofos(吡啞硫磷)	21.55	361.1/257.0 ⁺ , 374.0/ 194.0, 374.0/222.1	23, 36, 22	5~200	0.998 3	0.01	99	6.0
223	Naphthol(萘酚)	21.64	145.1/127.1 ⁺ , 272.1/114.2	22, 18, 19	5~200	0.997 4	0.01	96	4.7
224	Anilofos(莎稗磷)	21.67	368.0/199.0 ⁺ , 368.0/ 125.0, 368.0/171.0	34, 23, 16	5~200	0.997 5	0.01	90	4.3
225	Orbencarb(坪草丹)	21.72	258.1/125.1 ⁺ , 258.1/ 89.1, 258.1/100.2	43, 13, 28	5~200	0.998 4	0.01	95	6.2
226	Methacrifos(虫螨畏)	21.73	258.1/79.2 ⁺ , 258.1/125.0, 258.1/209.0	32, 25, 12	5~200	0.997 1	0.01	118	4.9
227	Triflumizole(氟菌唑)	21.75	346.2/278.1 ⁺ , 346.2/73.0	18, 12	50~200	0.990 8	0.10	99	7.0
228	Diazinon(二噞磷)	21.80	305.0/169.1 ⁺ , 305.0/153.1	23, 25	5~200	0.993 3	0.01	115	7.1
229	Isocarbophos(水胺硫磷)	21.80	307.1/171.1 ⁺ , 307.1/230.9	22, 17	50~200	0.994 1	0.10	101	6.5
230	Vernolate(灭草猛)	22.19	204.2/128.2 ⁺ , 204.2/ 43.5, 204.2/86.2	19, 13, 11	5~200	0.999 9	0.01	99	6.5
231	Pirimiphos methyl(甲基啞啞磷)	22.42	306.0/164.1 ⁺ , 306.0/108.2	34, 24	25~200	0.992 6	0.10	69	6.1
232	Thiazopyr(啞草啞)	22.43	397.0/377.0 ⁺ , 397.0/335.0	26, 22	5~200	0.997 5	0.01	97	7.2
233	Crotoxyphos(巴毒磷)	22.66	332.1/127.0 ⁺ , 332.1/99.0	27, 23,	5~200	0.992 8	0.01	93	5.7
234	Tetramethrin(胺菊酯)	22.66	332.1/127.0 ⁺ , 332.1/ 174.0, 332.1/226.9	28, 19, 18	5~200	0.990 4	0.01	74	6.1
235	Dimethylvinphos(甲基毒虫畏)	22.67	331.0/99.1 ⁺ , 331.0/127.0	26, 13	5~200	0.997 3	0.01	95	3.8

(续表 1)

No.	Pesticide	t_R /min	Transition (m/z)	CE/eV	Linear range $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	r	Spiked $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	Recovery $R/\%$	RSD $s_r/\%$
236	Pencycuron(戊菌隆)	22.67	329.0/125.0 [*] , 329.0/218.0	30, 16	20~200	0.995 2	0.10	67	5.1
237	Dimepiperate(哌草丹)	22.74	264.1/146.1 [*] , 264.1/ 91.2, 264.1/119.1	35, 17, 11	5~200	0.999 3	0.01	101	6.9
238	Isofenfos(异柳磷)	22.88	346.0/216.9 [*] , 346.0/245.0	23, 12	5~200	0.997 8	0.01	100	8.0
239	Teflubenzuron(伏虫隆)**	22.93	379.2/339.0 [*] , 379.2/196.0	22, 13	5~200	0.993 0	0.01	82	7.3
240	Pretilachlor(丙草胺)	22.96	312.2/252.0 [*] , 312.2/263.0	17, 12	5~200	0.992 2	0.01	90	7.0
241	Flumioxazin(丙炔氟草胺)	23.11	355.1/170.8 [*] , 355.1/ 212.8, 355.1/142.9	24, 17, 29	5~200	0.992 8	0.01	69	6.0
242	Piperophos(哌草磷)	23.11	354.1/170.9 [*] , 354.1/142.9, 354.1/212.8	32, 22, 16	25~200	0.995 7	0.10	103	7.4
243	Hexaflumuron(氟铃脲)**	23.23	458.9/439.0 [*] , 458.9/175.0	39, 12	5~200	0.990 7	0.05	98	4.9
244	Buprofezin(噻嗪酮)	23.28	306.2/201.0 [*] , 306.2/116.0	18, 12	5~200	0.997 0	0.01	116	5.7
245	Haloxypol methyl(氟吡甲禾灵)	23.33	376.0/316.0 [*] , 376.0/ 91.1, 376.0/288.0	31, 25, 17	5~200	0.999 7	0.01	73	8.3
246	Imibenconazole(酰胺唑)	23.44	411.0/125.0 [*] , 411.0/171.0	36, 21	5~200	0.994 6	0.01	76	4.6
247	Tebufenpyrad(吡螨胺)	23.47	334.2/117.0 [*] , 334.2/145.2	36, 28	5~200	0.993 4	0.01	101	6.1
248	Ethofumesate(乙氧呋草黄)	23.57	287.0/120.9 [*] , 287.0/258.9	20, 11	5~200	0.997 5	0.01	97	7.6
249	Bromadiolone(溴敌隆)**	23.59	525.1/250.0 [*] , 525.1/ 218.9, 525.1/263.3	50, 37, 40	5~200	0.993 2	0.01	94	6.6
250	Spinosyn A(多杀菌素 A)	23.61	732.5/142.0 [*] , 732.5/98.0	47, 35	5~200	0.999 1	0.01	102	6.0
251	Quinoxifen(喹氧灵)	23.83	307.9/196.8 [*] , 307.9/161.9	47, 33	5~200	0.999 0	0.01	104	6.2
252	Clethodim(烯草酮)	23.90	360.2/164.0 [*] , 360.2/268.0	20, 14	5~200	0.994 7	0.01	88	6.2
253	Isocarbamid(草特灵)	23.93	186.1/145.1 [*] , 186.1/131.1	22, 24	5~200	0.998 4	0.01	71	5.3
254	Tolfenpyrad(唑虫酰胺)	23.93	384.1/196.9 [*] , 384.1/181.7	30, 29	5~200	0.999 5	0.01	74	3.5
255	Trifloxystrobin(肟菌酯)	23.93	409.3/186.0 [*] , 409.3/206.1	21, 16	5~200	0.996 1	0.01	81	7.0
256	Novaluron(双苯氟脲)**	24.03	491.2/471.0 [*] , 491.2/305.0	19, 15	50~200	0.995 0	0.10	75	5.1
257	Piperonyl butoxide(增效醚)	24.10	356.2/177.0 [*] , 356.2/119.0	33, 13	5~200	0.991 5	0.01	112	3.5
258	Sethoxydim(稀禾定)	24.20	328.0/178.0 [*] , 328.0/128.0	20, 26	5~200	0.999 3	0.01	79	4.6
259	Esprocarb(戊草丹)	24.41	266.2/91.0 [*] , 266.2/71.1	17, 24	5~200	0.997 7	0.01	109	6.0
260	Alachlor(甲草胺)	24.49	270.1/162.0 [*] , 270.1/189.0	19, 16	5~200	0.997 6	0.01	91	5.3
261	Furathiocarb(呋线威)	24.50	383.2/195.0 [*] , 383.2/252.0	20, 14	5~200	0.997 8	0.01	103	7.0
262	Tralkoxydim(肟草酮)	24.90	330.0/284.0 [*] , 330.0/138.0	22, 13	5~200	0.999 2	0.01	104	5.2
263	Pyriproxyfen(吡丙醚)	25.02	322.2/96.0 [*] , 322.2/185.3	16, 27	5~200	0.995 6	0.01	113	7.2
264	Spinosyn D(多杀菌素 D)	25.11	746.5/142.0 [*] , 746.5/98.0	47, 34	5~200	0.991 3	0.01	96	7.3
265	Linuron(利谷隆)	25.12	249.1/160.0 [*] , 249.1/182.0	17, 18	5~200	0.996 1	0.01	102	7.3
266	Lufenuron(虱螨脲)**	25.12	509.2/326.0 [*] , 509.2/175.0	37, 18	5~200	0.996 1	0.01	102	6.1
267	Emamectin B1b (甲氨基阿维菌素 B1b)	25.18	872.4/158.2 [*] , 872.4/302.3	33, 20	5~200	0.997 3	0.01	94	5.7
268	Phorate oxon sulfone (氧甲拌磷磺)	25.18	277.0/97.0 [*] , 277.0/142.9, 277.0/153.0	36, 22, 16	5~200	0.995 7	0.01	72	6.3
269	Tridemorph(十三吗啉)	25.33	298.0/130.0 [*] , 298.0/98.0	32, 28	5~8000	0.998 4	0.01	103	5.4
270	Pirimiphos ethyl (啉啉甲酯)	25.34	334.1/198.1 [*] , 334.1/182.1	26, 24	5~200	0.997 1	0.10	92	5.5
271	Metaflumizone(氟氟虫脲)**	25.36	505.2/302.0 [*] , 505.2/ 285.1, 505.2/117.1	52, 22, 34	5~200	0.990 9	0.01	101	6.4
272	Fluazinam(氟啶胺)**	25.39	463.2/416.0 [*] , 463.2/398.0	17, 20	5~200	0.996 2	0.01	104	6.5
273	Noviflumuron(多氟脲)**	25.46	527.0/193.0 [*] , 527.0/344.0	35, 15	5~200	0.994 9	0.01	106	9.4
274	Fenazaquin(啉啉醚)	25.68	307.2/57.2 [*] , 307.2/160.9	23, 18	5~200	0.997 1	0.01	94	5.7
275	Warfarin(华法林)	25.68	307.0/160.9 [*] , 307.0/265.9	20, 13	1~200	0.994 6	0.01	104	3.7
276	Fenpyroximate(啉啉酯)	25.89	422.2/366.0 [*] , 422.2/214.0	34, 15	1~200	0.996 7	0.01	94	5.7
277	Etoazole(乙唑啉)	26.13	360.2/177.1 [*] , 360.2/143.1	22, 30	51~200	0.994 4	0.01	92	8.5
278	Emamectin (甲氨基阿维菌素)	26.44	886.7/158.0 [*] , 886.7/302.0	33, 20	5~200	0.997 3	0.20	92	5.3
279	Eprinomectin B1a (多拉菌素 B1a)	26.64	936.5/352.1 [*] , 936.5/490.2	57, 52	5~200	0.997 2	0.20	106	4.9
280	Sulfuramid(氟虫胺)**	27.15	526.0/168.9 [*] , 526.0/ 219.0, 526.0/269.1	27, 26, 23	5~200	0.996 5	0.05	94	5.9

(续表 1)

No.	Pesticide	t_R /min	Transition (m/z)	CE/eV	Linear range $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	r^2	Spiked $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	Recovery $\bar{R}/\%$	RSD $s_r/\%$
281	Spinetoram(乙基多杀菌素)	27.23	760.2/141.9 [*] , 748.3/ 98.0, 748.3/141.9	37, 30, 31	5~200	0.998 7	0.01	96	7.6
282	Pyridaben(吡螨灵)	27.42	365.2/147.0 [*] , 365.2/309.1	23, 13	10~200	0.990 6	20	80	3.8
283	DEF(脱叶磷)	27.43	315.0/169.0 [*] , 315.0/259.1	17, 13	5~200	0.990 7	0.05	94	7.7
284	Dichlorfenthion(除线磷)	27.44	315.0/258.8 [*] , 315.0/258.8	16, 13	5~200	0.996 9	0.01	98	6.2
285	Hexaconazole(己唑醇)	27.65	314.1/159.0 [*] , 314.1/70.2	20, 29	5~200	0.998 9	0.01	105	6.1
286	Brodifacoum(溴鼠灵)	28.16	522.9/335.0 [*] , 522.9/178.2	35, 23	5~200	0.991 8	0.01	105	4.3
287	Phenothrin(苯醚菊酯)	28.54	368.2/183.0 [*] , 368.2/ 165.0, 368.2/237.0	42, 24, 12	5~200	0.990 8	0.01	98	8.6
288	Ivermectin B1a(伊维菌素 B1a)	28.97	892.5/307.0 [*] , 892.5/569.0	28, 17	5~200	0.994 1	0.01	95	6.1
289	Pyridate(吡草特)	29.63	379.2/207.0 [*] , 379.2/109.0	19, 23	5~200	0.991 5	0.01	96	6.2
290	Allethrin(烯丙菊酯)	78.22	303.2/91.2 [*] , 303.2/ 123.1, 303.2/135.0	33, 18, 13	5~200	0.991 0	0.05	103	6.0

* quantitation ion; ** represents the analytes were detected under the negative electrospray ionization (ESI⁻) mode, rest of analytes were detected under the positive electrospray ionization (ESI⁺) mode

2.6 实际样品分析

采用本方法对市售绿茶、乌龙茶、红茶、普洱茶样品共 10 份进行了 290 种农残检测, 其中 1 份检出啶虫脒 (Acetamiprid) 和甲胺磷 (Methamidophos), 含量分别为 28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 37 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 1 份检出吡虫啉 (Imidacloprid) 和噻虫嗪 (Thiamethoxam), 含量分别为 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 19 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 1 份检出乙酰甲胺磷 (Acephate)、乐果 (Dimethoate)、氧化乐果 (Omethoate)、三唑磷 (Triazophos)、亚胺硫磷 (Phosmet)、三唑酮 (Triadimefon)、噻嗪酮 (Buprofezin)、水胺硫磷 (Isocarbophos)、喹硫磷 (Quinalphos)、吡螨灵 (Pyridaben) 和吡虫啉 (Imidacloprid), 含量分别为 18、26、39、43、29、68、82、29、46、25、14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。研究结果表明, 本方法可用于茶叶中 290 种农药残留的检测。

3 结 论

本文利用高效液相色谱-串联质谱联用技术 (HPLC-MS/MS) 进行测定, 采用 QuEChERS 方法对样品进行前处理, 建立了茶叶中 290 种农药残留量的测定方法, 方法具有良好的灵敏度、准确度和精密度, 线性关系良好, 能满足我国、日本和欧盟等国家与组织对于多农残分析的要求。

致谢: 感谢美国 Thermo Fisher Scientific 公司 James Chang 和 Jia Wang 工程师在实验过程中的帮助和支持。

参考文献:

- [1] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Pesticide Residue Limits (国家质量监督检验检疫总局. 农药残留限量查询). [2012-06-17]. <http://www.tbtsps.com/FOODSAFE/XLBZ/Pages/pesticide.aspx>.
- [2] Nuria S, Begoña V, Berta B, Marco M. *Talanta*, **2012**, 89(30): 310-316.
- [3] Flaviane A S, Anna I G C, Maria E L R Q, Reinaldo F T, Antônio A N, Gevany P P. *Food Chem.*, **2012**, 135(1): 179-185.
- [4] Liu D, Min S G. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1235(27): 166-173.
- [5] Chen L, ShangGuan L M, Wu Y Y, Xu L J, Fu F F. *Food Control*, **2012**, 25(2): 433-440.
- [6] Li B, Zeng F G, Dong Q C, Cao Y, Fan H T, Deng C F. *Phys. Procedia*, **2012**, 25(3): 1776-1780.
- [7] Milagros M, Angeles M, Amadeo R. *J. Chromatogr.*, **2012**, 1100(3): 605-619.
- [8] Virginia P, Elena D, Bezhan C, Antonio L, Maria Á G, Maria L M. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1234(20): 22-31.
- [9] Claudia O, Wolfgang S. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(37): 6540-6547.
- [10] Emilia F, Anna S. *J. Chromatogr. B*, **2012**, 901(15): 107-114.
- [11] Oscar N, Héctor G, Imma F, Encarnación M, Maria T G. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1249(3): 164-180.
- [12] László P, Juan F G R, Péter F, Attila G, Mihály D, László A, Bienvenida G, Antonio M. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1249(3): 83-91.

- [3] Zhu W X, Yang J Z, Liu Y F, Wei W. *J. Instrum. Anal.* (祝伟霞, 杨冀州, 刘亚凤, 魏蔚. 分析测试学报), 2010, 29(11): 1109 – 1113.
- [4] Xu J, Chen J, Ye H Y, Wang L, Sun L H, Lai Z F. *J. Instrum. Anal.* (徐娟, 陈捷, 叶弘毅, 王岚, 孙灵慧, 赖子峰. 分析测试学报), 2011, 30(9): 990 – 995.
- [5] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, Schenck F J. *J. AOAC Int.*, 2003, 86(2): 412 – 431.
- [6] Lehotay S J, Katerina M, Alan R L. *J. AOAC Int.*, 2005, 88(2): 615 – 629.
- [7] Anastassiades M. prEN 15662. Determination of Pesticide Residues Using GC – MS and/or LC – MS(/MS) Following Acetonitrile Extraction/Partitioning and Cleanup by Dispersive SPE – QuEChERS Method. European Committee for Standardization.
- [8] Lehotay S J. *J. AOAC Int.*, 2007, 90(2): 485 – 520.
- [9] Anastasios E, Helen B, Spyros A, Despina T. *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216(31): 5856 – 5867.
- [20] María L G P, Patricia P B, Roberto R G, José L M V, Antonia G F. *J. Chromatogr. A*, 2012, 1248(27): 130 – 138.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析测试学报》

国内刊号: CN 44 – 1318/TH

国际刊名化代码 CODEN: FCEXES

国外代号: BM 6013

国际标准刊号: ISSN 1004 – 4957

邮发代号: 46 – 104

广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国广州分析测试中心、中国分析测试协会共同主办的全国性学术刊物, 中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果, 介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展, 本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2011 年, 影响因子在全国化学类刊物排名中位列第 5 名, 被引频次每年递增约 30%, 稿源丰富, 基金论文比超过 70%。近几年, 本刊发表的论文被 CA(美国化学文摘)收录率达 94%, 2006 年引文频次在 CA 千种表中国部分中列第 38 名, 并被国际上其它知名的数据库如日本科技文献速报、俄罗斯文摘、英国分析文摘(AA)、《质谱公报》等收录。在《中文核心期刊要目总览》2011 年版的化学类期刊列第 9 位; 入选 2012 年度“中国国际影响力优秀学术期刊”; 进入由全国 8000 种期刊遴选出的 500 种科技期刊组成的“中国科技期刊精品数据库”; 中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计刊源; 中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊); 《中国科学引文数据库》来源期刊; 中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊; 《中国核心期刊(遴选)数据库》收录; 《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊; 《中国期刊网》全文收录期刊; 《中国学术期刊文摘(中、英文版)》收录为源期刊等。

本刊为月刊, 国内外公开发行。大 16 开, 单价: 12.00 元/册, 全年 144 元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。补订办法: 请从邮局汇款至广州市先烈中路 100 号《分析测试学报》编辑部, 邮编: 510070, 写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期), 电话: (020) 87684776 或 37656606, <http://www.fxcsxb.com> (可在线投稿), E-mail: fxcsxb@china.com。