

GC-MS/MS 法测定复杂基质（生姜、油麦菜）中多农药残留

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 同时检测复杂基质（生姜、油麦菜）中 50 多种农药多残留（农业部年度考核农药）的分析方法。为减少基质增强效应对农药残留分析的影响，采用空白基质配制标准溶液，在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各农药的相关系数均在 0.997 以上。对 1 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 均小于 8.0%，绝大多数农药的最低检出限（LOD）在 1 $\mu\text{g/kg}$ 以下。在 1 $\mu\text{g/kg}$ 和 5 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，大部分农药的加标回收率在 70.0~120.0% 之间，完全满足日常检测对农药残留分析的要求。

关键词：GC-MS/MS 农药残留 生姜 油麦菜

农业生产中广泛使用农药以提高产量，但农药残留危害也日趋严重。发达国家相继建立了蔬菜中更低浓度的农药限定标准，如欧洲指南 91/414/EEC 和美国食品质量保护法案(FQPA)等。我国从 20 世纪 90 年代初开始研究农药多残留分析方法，并相继推出了一系列国家标准分析方法，农药多残留检测在我国得到了快速发展。

由于蔬菜样品的组成成分复杂，对样品中的农药残留进行直接测定时，需要对样品进行提取、净化以减少其杂质的影响。但对于基质非常复杂的样品如生姜、大葱等，简单的净化不能满足分析要求，传统的检测手段如 ECD、FPD、NPD 和 GCMS 等技术也有其局限性，容易造成定性不准确。串联质谱因其分析结果更准确、可靠、灵敏，正逐渐应用于农药残留分析。

本实验利用三重四级杆气质联用仪，建立了同时测定蔬菜中 50 多种农药残留的方法，取得了较好的效果。测定的农药参照了农业部年度考核的 50 多种农药，农药种类涵盖了有机磷、有机氯以及拟除虫菊酯类农药，具有一定的代表性。由于使用了基质校准溶液和多反应监测模式（MRM）减少了基质效应，有效降低了背景干扰，提高了分析灵敏度，使各待测物的方法测定下限在 0.003~3.061 $\mu\text{g/kg}$ 范围，适用于日常的农药残留痕量检测工作。

1. 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030（岛津公司）

1.2 分析条件

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

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ （1min）-(25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)-150 $^{\circ}\text{C}$ -(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)-300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

恒线速度方式：47.6 cm/sec

进样方式：不分流进样 不分流时间：1min

高压进样：250kpa（1min）

离子源：200℃ 传输线：230℃

检测器电压：相对调谐电压+0.3kv

溶剂切割时间：1.5min

MRM 采集条件见表 1

1.3 样品制备

1.3.1 标准溶液配制：

称取一定量的各农药标准品，用正己烷稀释至 200μg/L 作为使用液备用。

1.3.2 样品处理方法：

样品前处理参照 GB/T 19648-2006 进行处理，见下图 1 所示。

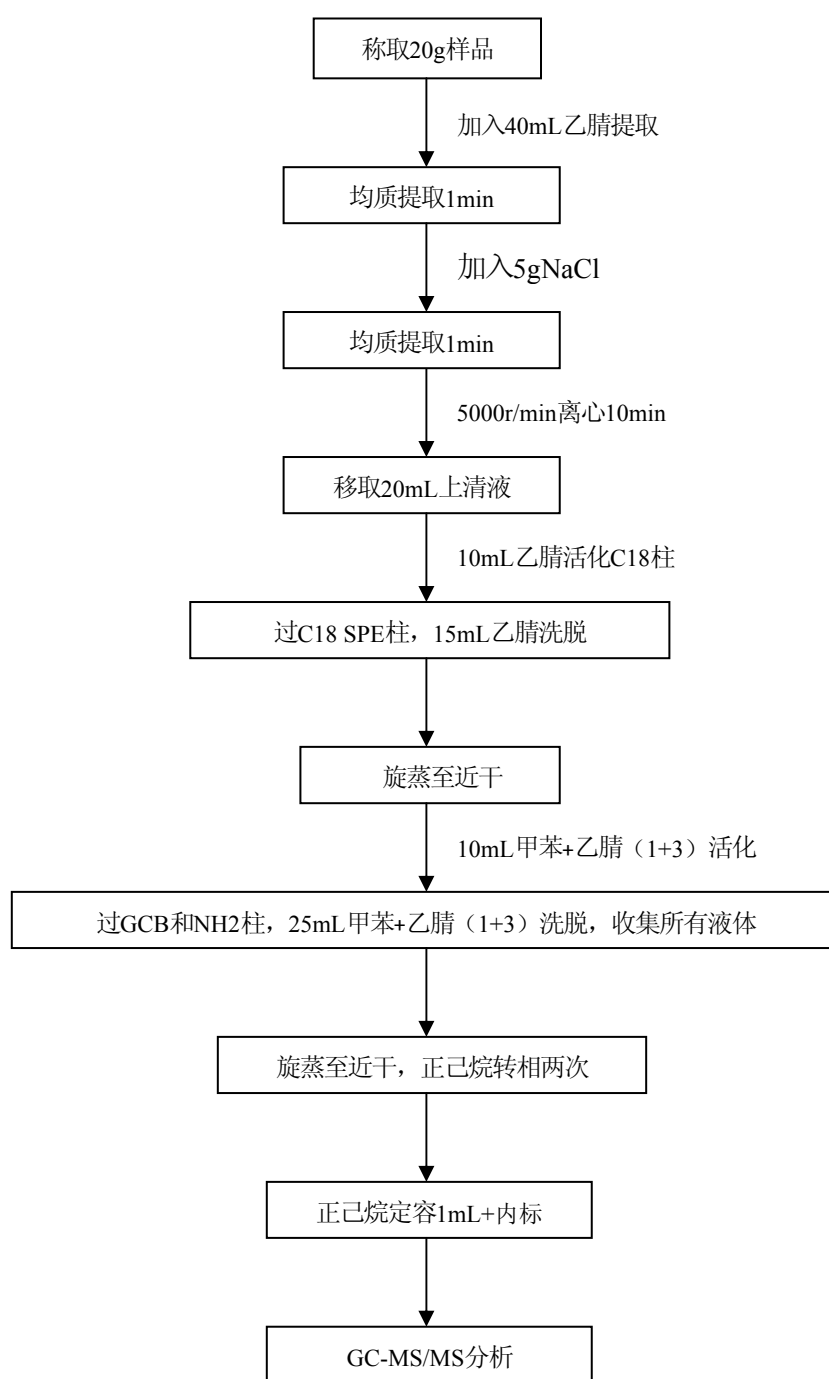


表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

No.	保留时间	农药中英文名	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)	CAS 号
1	5.753	甲胺磷 (Methamidophos)	141>95 (8)	141>126 (4)	10265-92-6
2	5.950	敌敌畏 (Dichlorvos)	185>93 (14)	185>109 (14)	62-73-7
3	5.950	敌百虫 (Trichlofon)	185>93 (14)	185>109 (14)	52-68-6
4	9.551	氧乐果 (Omethoate)	156>110 (8)	156>141 (4)	1113-02-6
5	10.050	灭线磷 (Ethoprophos)	200>158 (6)	200>114 (14)	13194-48-4
6	10.444	治螟磷 (Sulfotep)	322>294 (4)	322>202 (10)	3689-24-5
7	10.495	久效磷 (Monocrotophos)	127>109 (12)	127>95 (16)	6923-22-4
8	10.678	甲拌磷 (Phorate)	260>75 (8)	260>231 (4)	298-02-2
9	10.787	α -六六六 (α -BHC)	219>183 (8)	219>145 (18)	319-84-6
10	11.018	乐果 (Dimethoate)	125>79 (8)	125>47 (14)	60-51-5
11	11.286	β -六六六 (β -BHC)	219>183 (8)	219>147 (20)	319-85-7
12	11.378	五氯硝基苯 (Quintozene)	295>237 (16)	295>265 (12)	82-68-8
13	11.468	γ -六六六 (γ -BHC)	219>183 (8)	219>147 (20)	58-89-9
14	11.546	特丁硫磷 (Terbufos)	231>175 (14)	231>129 (26)	13071-79-9
15	11.632	地虫硫磷 (Fonofos)	246>109 (18)	246>137 (6)	944-22-9
16	11.678	二嗪磷 (Diazinone)	304>179 (10)	304>162 (8)	333-41-5
17	11.684	磷胺-1 (Phosphamidon-1)	264>127 (12)	264>193 (8)	13171-21-6
18	11.769	噻霉胺 (Pirimethanil)	198>183 (14)	198>158 (18)	53112-28-0
19	12.018	δ -六六六 (δ -BHC)	219>183 (10)	219>145 (22)	58-89-9
20	12.444	磷胺-2 (Phosphamidon-2)	264>127 (14)	264>193 (8)	13171-21-6
21	12.702	乙烯菌核利 (Vinclozoline)	285>212 (12)	285>178 (14)	50471-44-8
22	12.741	甲基对硫磷 (Parathion-methyl)	263>109 (14)	263>136 (8)	298-00-0
23	13.239	杀螟硫磷 (Fenitrothion)	277>260 (6)	277>109 (14)	122-14-5
24	13.412	马拉硫磷 (Malathion)	173>127 (6)	173>99 (14)	121-75-5
25	13.560	毒死蜱 (Chlorpyrifos)	314>258 (14)	314>286 (8)	2921-88-2
26	13.704	对硫磷 (Parathion)	291>109 (14)	291>137 (6)	56-38-2
27	13.768	三唑酮 (Triadimefon)	208>181 (10)	208>127 (14)	43121-43-3
28	13.780	水胺硫磷 (Isocarbophos)	289>136 (14)	289>113 (6)	24353-61-5
29	13.859	三氯杀螨醇 (Dicofol)	251>216 (8)	251>139 (16)	115-32-2
30	14.093	甲基异硫磷 (Isofenphos methyl)	241>199 (8)	241>121 (22)	83733-82-8
31	14.283	氟虫腈 (Fipronil)	367>213 (30)	367>255 (22)	120068-37-3
32	14.390	硫环磷 (Phosfolan)	196>140 (12)	196>168 (6)	947-02-4
33	14.406	环氧七氯 (Heptachlor epoxide)	353>263 (14)	353>282 (12)	1024-57-3
34	14.498	稻丰散 (Phenthoate)	274>125 (20)	274>246 (6)	2597-03-7
35	14.519	喹硫磷 (Quinalphos)	157>129 (14)	157>93 (10)	13593-03-8
36	14.590	腐霉利 (Procymidone)	283>96 (10)	283>255 (12)	32809-16-8
37	14.789	杀扑磷 (Methidathion)	145>85 (8)	145>58 (14)	950-37-8
38	15.124	α -硫丹 (alpha-Endosulfan)	339>160 (18)	339>267 (4)	959-98-8
39	15.427	丙溴磷 (Profenofos)	337>267 (14)	337>309 (6)	41198-08-7
40	15.520	p,p'-DDE	246>176 (28)	246>211 (22)	72-55-9
41	16.309	p,p'-DDD	235>165 (24)	235>199 (14)	72-54-8
42	16.365	o,p'-DDT	235>165 (24)	235>199 (16)	789-02-6

43	16.564	三唑磷 (Triazophos)	257>162 (8)	257>134 (22)	24017-47-8
44	17.022	p,p'-DDT	235>165 (22)	235>199 (14)	50-29-3
45	17.729	异菌脲 (Iprodione)	314>245 (12)	314>56 (22)	36734-19-7
46	17.859	亚胺硫磷 (Phosmet)	160>133 (14)	160>77 (24)	732-11-6
47	17.893	联苯菊酯 (Bifenthrin)	181>166 (12)	181>153 (8)	82657-04-3
48	18.074	甲氰菊酯 (Fenpropathrin)	265>210 (12)	265>172 (14)	39515-41-8
49	18.691	氯氟氰菊酯-1 (Cyhalothrin-1)	197>161 (8)	197>141 (12)	68085-85-8
50	18.868	氯氟氰菊酯-2 (Cyhalothrin-2)	197>161 (8)	197>141 (12)	68085-85-8
51	19.678	氯菊酯-1 (Permethrin-1)	183>168 (14)	183>165 (12)	52645-53-1
52	19.803	蝇毒磷 (Coumaphos)	362>109 (14)	362>226 (12)	56-72-4
53	19.806	氯菊酯-2 (Permethrin-2)	183>168 (14)	183>165 (14)	52645-53-1
54	19.655	吡蚜灵 (Pyridaben)	147>117 (22)	147>132 (14)	96489-71-3
55	20.212	氟氯氰菊酯-1 (Cyfluthrin-1)	226>206 (14)	226>199 (6)	68359-37-5
56	20.309	氟氯氰菊酯-2 (Cyfluthrin-2)	226>206 (14)	226>199 (6)	68359-37-5
57	20.370	氟氯氰菊酯-3 (Cyfluthrin-3)	226>206 (14)	226>199 (6)	68359-37-5
58	20.411	氟氯氰菊酯-4 (Cyfluthrin-4)	226>206 (14)	226>199 (6)	68359-37-5
59	20.537	氯氰菊酯-1 (Cypermethrin-1)	181>152 (22)	181>127 (22)	52351-07-8
60	20.638	氯氰菊酯-2 (Cypermethrin-2)	181>152 (22)	181>127 (22)	52351-07-8
61	20.699	氯氰菊酯-3 (Cypermethrin-3)	181>152 (22)	181>127 (22)	52351-07-8
62	20.703	氟氰戊菊酯-1 (Flucythrinate-1)	199>157 (10)	199>107 (22)	70124-77-5
63	20.895	氯氰菊酯-4 (Cypermethrin-4)	181>152 (22)	181>127 (22)	52351-07-8
64	20.895	氟氰戊菊酯-2 (Flucythrinate-2)	199>157 (8)	199>107 (22)	70124-77-5
65	21.430	氰戊菊酯-1 (Fenvalerate-1)	419>225 (6)	419>167 (12)	51630-58-1
66	21.544	氟胺氰菊酯-1 (Fluvalinate-1)	250>55 (18)	250>200 (20)	69409-94-5
67	21.609	氟胺氰菊酯-2 (Fluvalinate-2)	250>55 (20)	250>200 (20)	69409-94-5
68	21.637	氰戊菊酯-2 (Fenvalerate-2)	419>225 (6)	419>167 (12)	51630-58-1
69	21.890	苯醚甲环唑-1 (Difenoconazole-1)	323>265 (14)	323>202 (28)	119446-68-3
70	21.959	苯醚甲环唑-2 (Difenoconazole-2)	323>265 (14)	323>202 (28)	119446-68-3
71	21.998	溴氰菊酯-1 (deltamethrin-1)	253>93 (18)	253>172 (4)	52918-63-5
72	22.216	溴氰菊酯-2 (deltamethrin-2)	253>93 (20)	253>172 (8)	52918-63-5

2. 结果

2.1 标准样品的 TIC 图

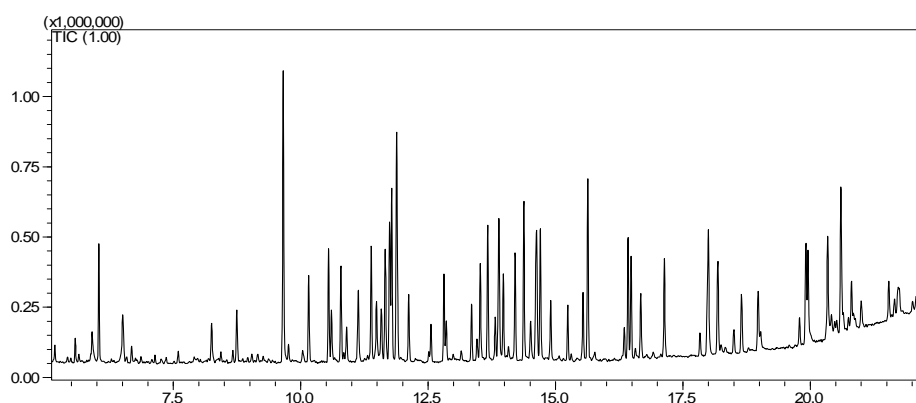
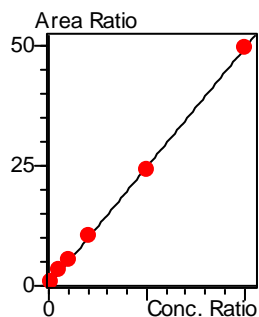


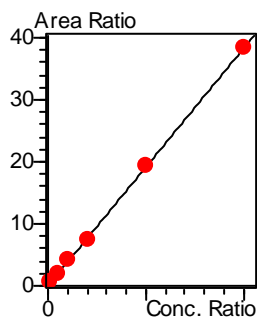
图 2 100ppb 的 TIC 图

2.2 标准曲线

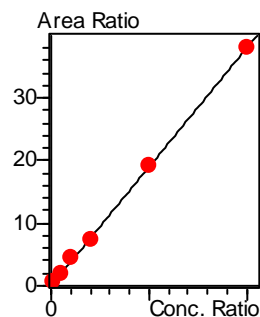
使用空白基质溶液分别配制浓度为 1、5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合农药标准溶液，以环氧七氯为内标（浓度 28 $\mu\text{g/L}$ ）。以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线如下图所示，相关系数及检出限见表 2。



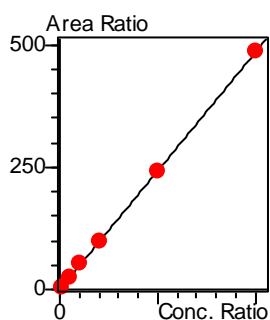
甲胺磷



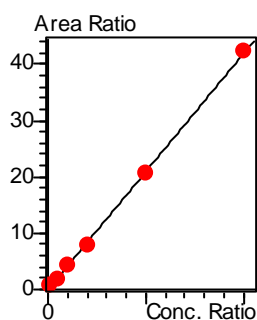
敌敌畏



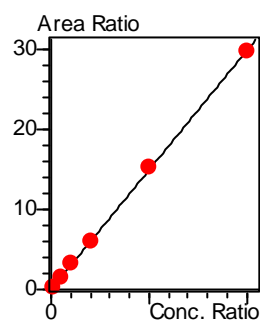
敌百虫



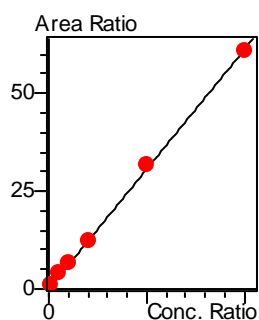
氧化乐果



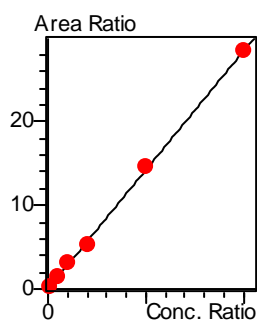
灭线磷



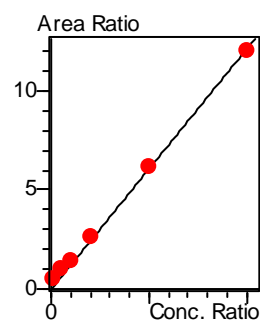
治螟磷



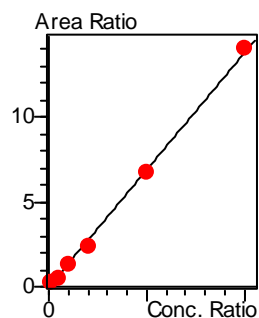
久效磷



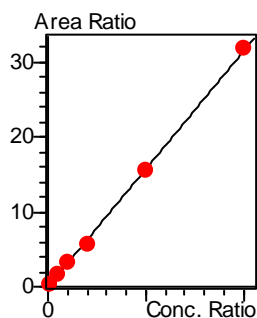
甲拌磷



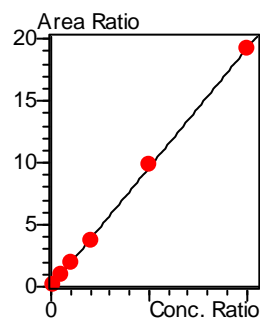
α -六六六



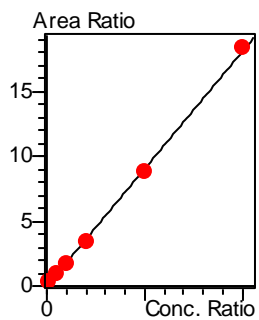
乐果



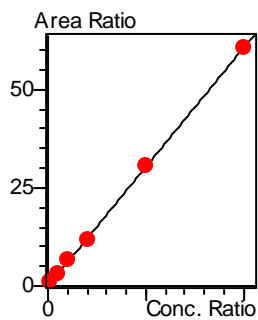
β -六六六



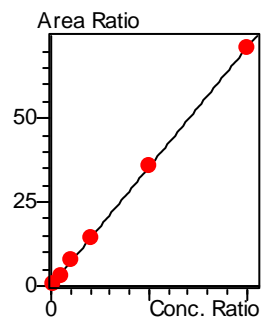
五氯硝基苯



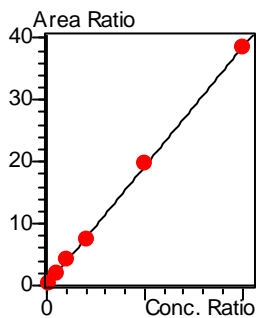
γ-六六六



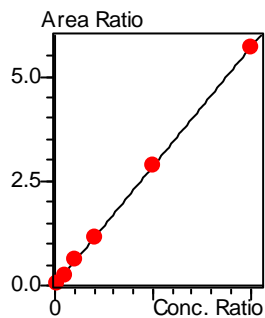
特丁硫磷



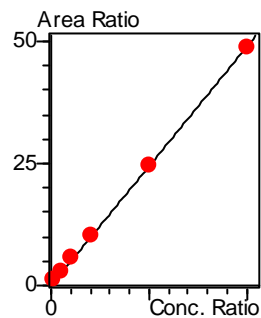
地虫硫磷



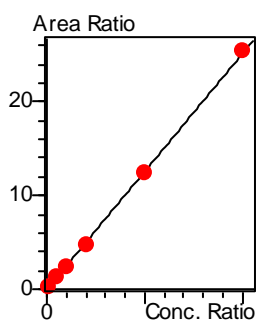
二嗪农



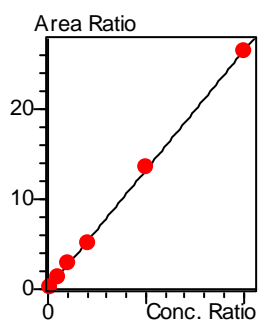
磷胺



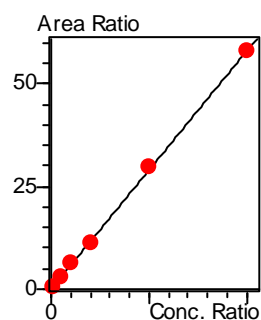
啉霉胺



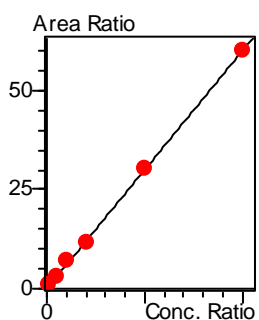
δ-六六六



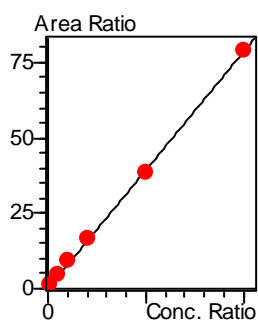
乙烯菌核利



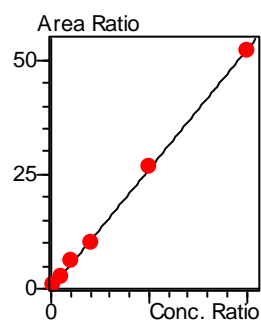
甲基对硫磷



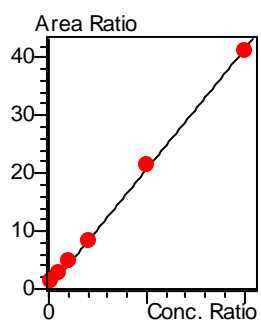
杀螟硫磷



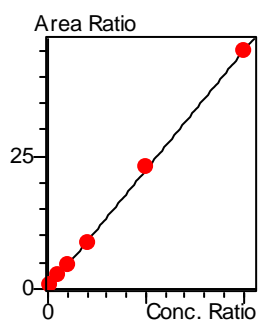
马拉硫磷



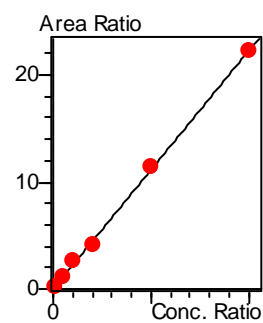
毒死蜱



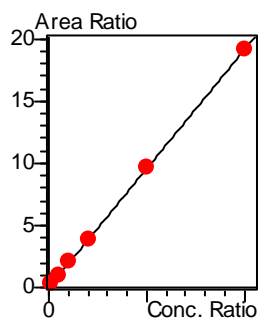
对硫磷



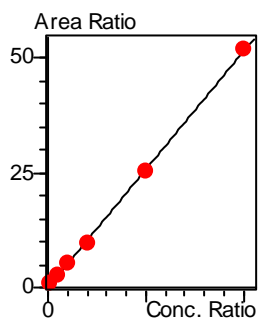
三唑酮



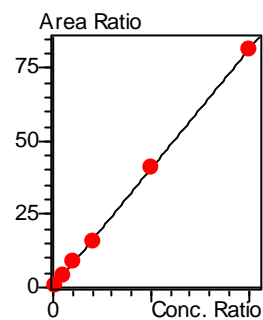
水胺硫磷



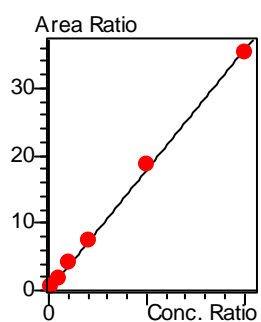
三氯杀螨醇



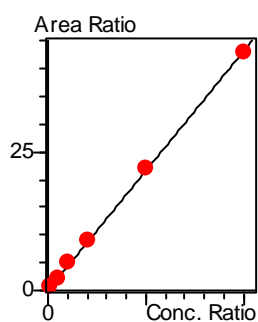
甲基异硫磷



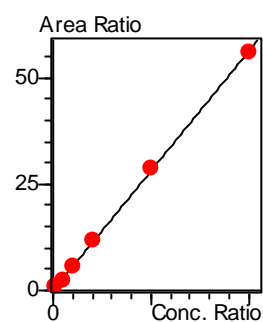
氟虫腈



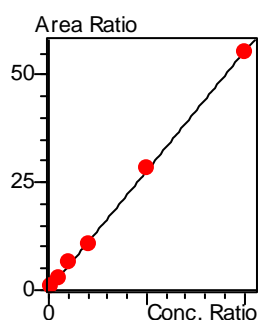
硫环磷



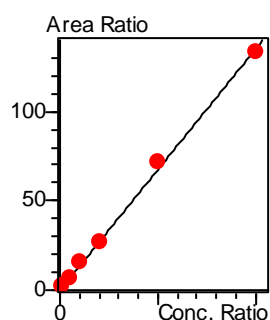
稻丰散



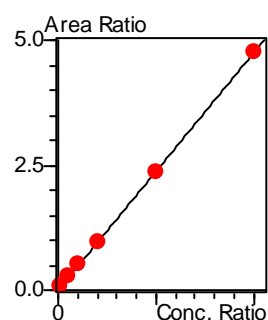
啮硫磷



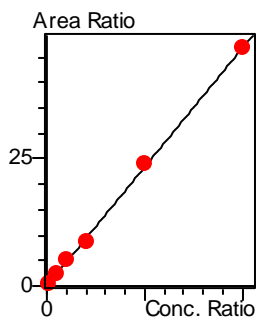
腐霉利



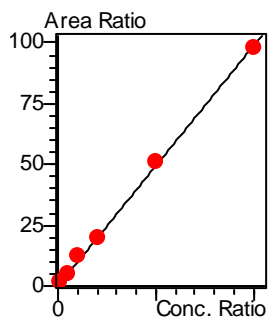
杀扑磷



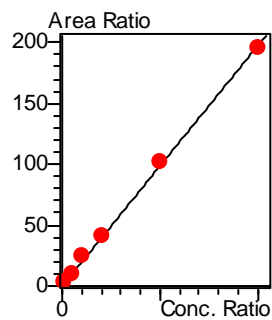
硫丹



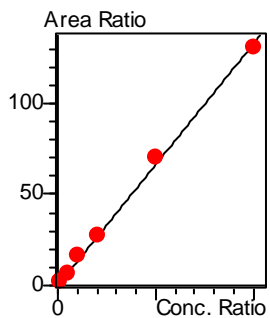
丙溴磷



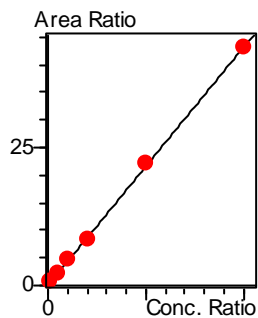
p,p'-DDE



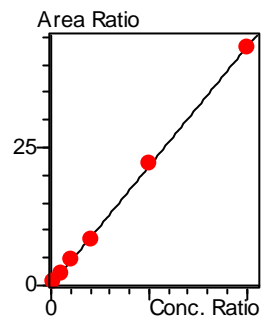
p,p'-DDD



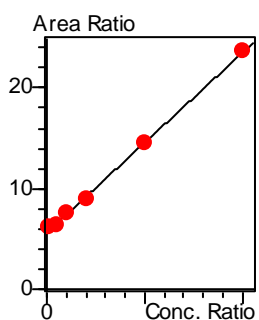
o,p'-DDT



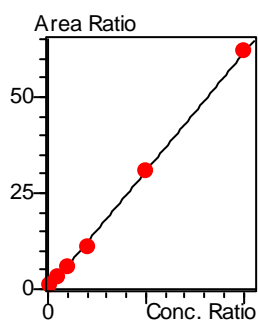
三唑磷



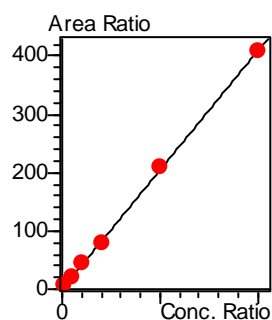
p,p'-DDT



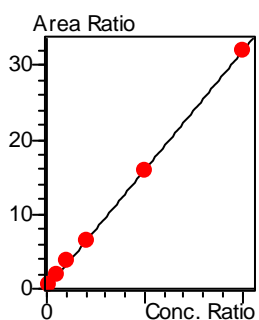
异菌脲



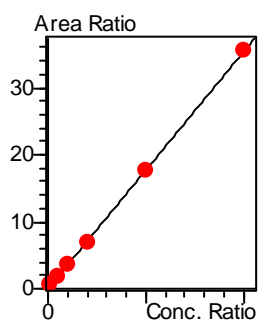
亚胺硫磷



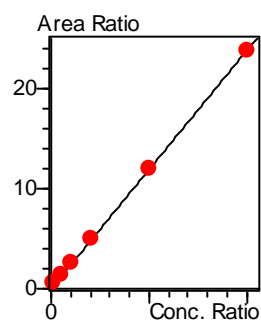
联苯菊酯



甲氰菊酯



氯氟氰菊酯



氯菊酯

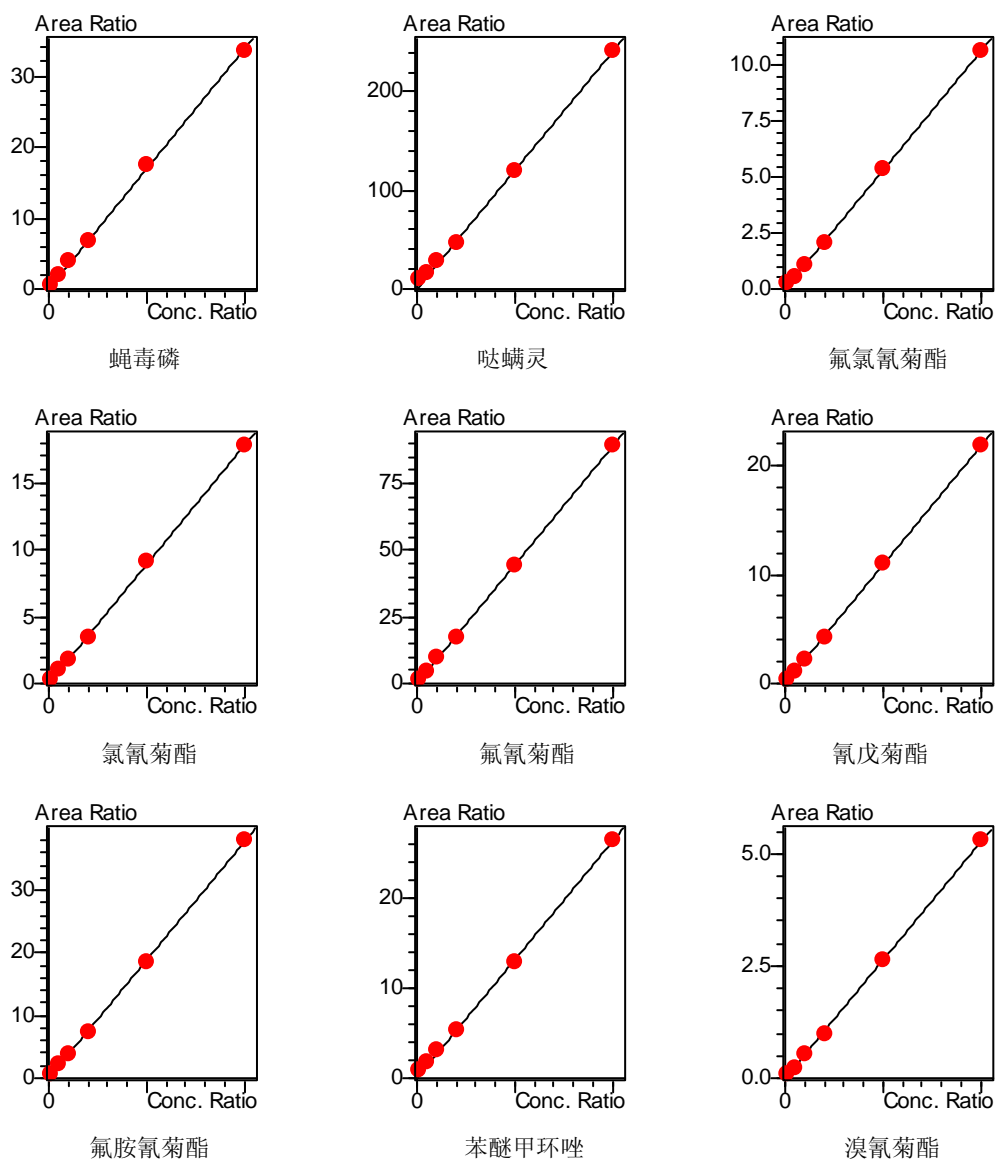


表 2 各农药标准曲线相关系数及最低检出限 (LOD)

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g/kg}$)
1	甲胺磷	0.9983	3.061
2	敌敌畏	0.9999	0.030
3	敌百虫	0.9999	0.036
4	氧乐果	0.9978	0.112
5	灭线磷	0.9997	0.250
6	治螟磷	0.9998	0.010
7	久效磷	0.9990	0.224
8	甲拌磷	0.9999	0.012
9	α -六六六	0.9998	0.051
10	乐果	0.9995	1.327
11	β -六六六	0.9999	0.023
12	五氯硝基苯	0.9999	0.026

13	γ -六六六	0.9999	0.044
14	特丁硫磷	0.9999	0.138
15	地虫硫磷	0.9999	0.060
16	二嗪磷	0.9999	0.010
17	磷胺	0.9986	0.088
18	噻霉胺	0.9999	0.334
19	δ -六六六	0.9999	0.036
20	乙烯菌核利	0.9999	0.022
21	甲基对硫磷	0.9999	0.289
22	杀螟硫磷	0.9999	0.057
23	马拉硫磷	0.9998	0.069
24	毒死蜱	0.9999	0.006
25	对硫磷	0.9997	0.233
26	三唑酮	0.9999	0.140
27	水胺硫磷	0.9999	0.180
28	三氯杀螨醇	0.9997	0.021
29	甲基异硫磷	0.9999	0.075
30	氟虫腈	0.9991	0.003
31	硫环磷	0.9995	0.183
32	稻丰散	0.9999	0.027
33	喹硫磷	0.9999	1.422
34	腐霉利	0.9997	0.012
35	杀扑磷	0.9998	0.068
36	α -硫丹	0.9991	0.122
37	丙溴磷	0.9999	0.030
38	p,p'-DDE	0.9999	0.579
39	p,p'-DDD	0.9999	0.016
40	o,p'-DDT	0.9997	0.250
41	三唑磷	0.9999	0.139
42	p,p'-DDT	0.9995	0.093
43	异菌脲	0.9993	0.101
44	亚胺硫磷	0.9991	0.606
45	联苯菊酯	0.9996	0.047
46	甲氰菊酯	0.9999	0.124
47	氯氟氰菊酯	0.9999	0.241
48	氯菊酯	0.9998	0.428
49	蝇毒磷	0.9996	0.125
50	哒螨灵	0.9998	0.461
51	氟氯氰菊酯	0.9999	0.564
52	氰菊酯	0.9997	0.918
53	氟氰戊菊酯	0.9998	0.410

54	氰戊菊酯	0.9999	0.110
55	氟胺氰菊酯	0.9998	0.146
56	苯醚甲环唑	0.9994	0.029
57	溴氰菊酯	0.9997	0.452

2.3 重复性测试

取空白基质配制的 1 µg/L 的混合标准溶液，重复进样 6 次，重复性结果见表 3。

表 3 峰面积重复性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD%
1	甲胺磷	3986	4423	4209	4283	4391	4793	6.17
2	敌敌畏	6263	6103	5979	5957	6285	6486	3.30
3	敌百虫	5962	6081	6290	6235	6428	6395	2.91
4	氧乐果	29246	31275	32701	31797	35320	32683	6.21
5	灭线磷	8729	8502	8925	8999	9193	9162	2.97
6	治螟磷	4761	5020	5298	5162	4412	4779	6.53
7	久效磷	10846	11179	10885	10774	11493	10372	3.48
8	甲拌磷	4255	4657	4343	4483	4867	4649	4.98
9	α-六六六	1513	1645	1591	1584	1653	1385	6.42
10	乐果	2233	2456	2111	2433	2131	2169	6.76
11	β-六六六	4442	5134	4594	4329	4978	4899	6.79
12	五氯硝基苯	2280	2327	2484	2271	2663	2427	6.24
13	γ-六六六	2253	2693	2416	2684	2354	2474	7.18
14	特丁硫磷	9343	9317	8952	9772	9168	9624	3.17
15	地虫硫磷	13227	12887	12032	13423	14234	14926	7.56
16	二嗪磷	6115	6109	6230	5810	7067	6256	6.79
17	磷胺	3478	3653	3721	4013	3570	3623	5.01
18	噻霉胺	13059	12552	12700	11401	11137	12068	6.24
19	δ-六六六	2758	2780	2906	3084	2828	2974	4.33
20	乙烯菌核利	4240	3593	4116	4219	4271	3898	6.52
21	甲基对硫磷	6430	6669	6837	6850	6660	6171	3.95
22	杀螟硫磷	6750	6033	6668	6029	6489	6145	5.11
23	马拉硫磷	12391	12736	12389	12630	13166	13508	3.50
24	毒死蜱	16422	16784	16182	16227	16658	16553	1.45
25	对硫磷	5323	5632	5686	5365	5595	5928	3.98
26	三唑酮	9409	10193	10975	9168	10657	9973	6.94
27	水胺硫磷	3243	2802	3223	3278	3291	3220	5.84
28	三氯杀螨醇	3723	3843	3908	4232	3562	4204	6.77
29	甲基异硫磷	11499	11815	10740	11689	12647	11998	5.33
30	氟虫腈	10579	10258	11025	10055	10325	10500	3.39
31	硫环磷	6869	6965	7135	7554	6741	6831	4.22

32	稻丰散	5920	5736	5717	5693	5961	5314	4.00
33	喹硫磷	7382	6987	8209	7830	8069	8621	7.51
34	腐霉利	18592	18510	18031	19449	20208	19209	4.11
35	杀扑磷	6633	6594	6953	6841	7163	7135	3.52
36	α -硫丹	147	162	163	161	156	163	3.96
37	丙溴磷	2508	2142	2299	2073	2214	2382	7.06
38	p,p'-DDE	1822	1532	1562	1755	1859	1784	8.03
39	p,p'-DDD	42629	41691	43952	42502	43373	44236	2.24
40	o,p'-DDT	3363	3078	3164	3065	3090	3320	4.10
41	三唑磷	3133	3153	3587	2897	3326	3267	7.12
42	p,p'-DDT	9448	8781	9183	8353	8814	9252	4.44
43	异菌脲	3137	3048	3233	3332	3261	3276	3.23
44	亚胺硫磷	36431	38090	36724	37678	35833	36758	2.24
45	联苯菊酯	80493	84853	81571	88821	86168	85534	3.63
46	甲氰菊酯	5824	5708	5768	5121	5154	5549	5.63
47	氯氟氰菊酯	3392	4063	3479	3716	3825	4127	7.94
48	氯菊酯	17453	19802	19112	19181	18371	17339	5.38
49	蝇毒磷	7175	7797	7494	7423	7393	7577	2.77
50	哒螨灵	8175	9368	9685	9560	9874	9958	6.93
51	氟氯氰菊酯	5892	6043	6149	7025	6119	6128	6.47
52	氯氰菊酯	8547	8829	9039	9953	9842	9523	6.14
53	氟氰戊菊酯	10135	11507	10500	11675	11085	12333	7.18
54	氰戊菊酯	1887	1808	2063	1953	2090	1888	5.64
55	氟胺氰菊酯	5038	5594	5617	5956	5743	5754	5.45
56	苯醚甲环唑	45544	45726	46755	48316	48938	48005	3.00
57	溴氰菊酯	2534	2689	2594	2783	2724	2507	4.18

2.4 回收率测试

分别在空白的生姜及油麦菜基质中加入农药混标，添加浓度为 1 $\mu\text{g/kg}$ 和 5 $\mu\text{g/kg}$ ，分别平行处理 3 份，两种基质的加标回收率（3 次平行样平均回收率及 RSD%）结果见表 4。

表 4 加标回收率

No.	化合物名称	加标浓度 1 $\mu\text{g/kg}$				加标浓度 5 $\mu\text{g/kg}$			
		油麦菜 回收率	RSD %	生姜 回收率	RSD%	油麦菜 回收率	RSD%	生姜 回收率	RSD%
1	甲胺磷	114.4	2.69	32.7	12.46	69.0	4.34	66.6	11.90
2	敌敌畏	75.7	2.82	70.9	2.16	74.6	4.78	87.7	5.67
3	敌百虫	75.8	1.93	70.5	2.21	74.6	4.53	88.0	6.06
4	氧乐果	72.3	7.84	74.6	4.58	80.1	4.10	103.0	2.31
5	灭线磷	88.1	6.90	---	---	81.4	2.41	133.6	8.89
6	治螟磷	88.6	1.72	56.4	2.13	76.7	2.20	37.7	7.55

7	久效磷	86.6	3.94	70.1	3.09	81.7	5.51	54.5	5.30
8	甲拌磷	82.4	0.85	57.7	2.74	80.5	2.44	69.2	1.78
9	α -六六六	86.5	6.64	47.2	11.07	84.5	2.85	50.6	8.86
10	乐果	82.3	6.43	136.9	18.32	93.2	2.93	101.6	12.00
11	β -六六六	90.9	0.52	106.5	2.41	87.3	1.13	100.7	1.61
12	五氯硝基苯	88.5	4.80	78.0	7.8	82.8	0.99	102.8	3.68
13	γ -六六六	89.6	5.26	74.4	5.09	75.1	3.48	107.2	2.46
14	特丁硫磷	88.5	4.79	73.9	2.73	68.3	8.85	96.4	2.00
15	地虫硫磷	91.1	2.32	73.8	2.14	74.4	4.50	94.8	2.30
16	二嗪磷	80.5	3.14	74.4	1.42	86.5	2.29	94.8	1.95
17	磷胺	99.5	3.31	46.3	6.66	107.4	4.90	95.3	4.45
18	噻霉胺	92.7	5.04	112.4	3.61	84.6	5.28	106.0	5.48
19	δ -六六六	96.2	3.26	160.7	4.66	86.6	2.31	149.2	2.62
20	乙烯菌核利	90.5	1.43	75.1	0.82	87.4	5.08	96.8	2.58
21	甲基对硫磷	99.6	2.80	83.5	1.3	92.9	4.63	113.4	4.52
22	杀螟硫磷	97.5	1.42	84.6	1.75	92.7	2.89	112.9	2.66
23	马拉硫磷	103.7	2.42	79.4	4.3	93.3	1.93	108.3	1.05
24	毒死蜱	108.4	4.52	81.6	3.31	90.1	4.19	105.0	2.35
25	对硫磷	104.4	6.09	97.6	3.77	89.7	1.90	122.9	2.46
26	三唑酮	94.4	3.45	70.6	2.47	87.5	1.58	92.1	1.38
27	水胺硫磷	91.5	1.25	95.8	3.45	90.3	6.28	116.8	0.86
28	三氯杀螨醇	97.0	3.42	78.9	2.82	88.1	3.57	92.3	6.30
29	甲基异硫磷	95.9	3.74	65.6	1.68	90.5	4.00	80.1	1.07
30	氟虫腈	86.0	5.65	59.0	6.07	78.3	5.98	87.8	2.97
31	硫环磷	98.5	4.65	---	---	104.5	2.69	---	---
32	稻丰散	94.1	0.20	81.9	0.92	81.0	4.20	75.7	8.67
33	啶硫磷	108.6	3.13	55.2	16.27	79.0	3.65	87.2	3.69
34	腐霉利	110.3	7.95	80.2	1.24	93.1	3.23	96.2	1.70
35	杀扑磷	98.0	1.11	69.5	1.38	85.6	3.56	92.6	1.36
36	α -硫丹	98.7	3.38	72.8	4.98	78.2	2.08	96.4	4.86
37	丙溴磷	98.3	1.15	76.8	2.97	95.7	3.68	96.7	1.83
38	p,p'-DDE	105.9	2.01	33.1	19.1	76.6	6.07	76.3	12.80
39	p,p'-DDD	92.0	0.64	81.3	2.5	77.8	3.10	102.7	3.97
40	o,p'-DDT	88.7	0.88	77.2	5.36	85.5	5.84	108.2	4.93
41	三唑磷	101.7	2.76	68.3	2.49	99.4	1.90	66.5	1.00
42	p,p'-DDT	113.5	3.05	99.8	6.54	91.0	5.73	107.0	4.70
43	异菌脲	89.8	8.54	60.8	2.11	93.8	4.98	66.8	2.70
44	亚胺硫磷	88.5	5.76	47.9	3.84	96.0	4.62	80.3	12.00
45	联苯菊酯	93.7	1.06	77.5	3.62	91.1	1.61	98.2	2.12
46	甲氧菊酯	91.4	2.73	98.2	5.39	87.5	2.36	113.9	1.43
47	氯氟氰菊酯	92.0	6.95	96.3	7.92	83.0	5.07	99.7	1.13

48	氯菊酯	113.6	5.25	65.6	9.86	77.6	2.11	70.6	1.78
49	蝇毒磷	96.8	0.95	90.9	3.96	89.2	2.14	105.0	2.55
50	哒螨灵	93.7	5.57	29.6	9.27	93.9	3.95	57.1	8.29
51	氟氯氰菊酯	115.9	1.79	139.6	6.38	100.6	2.76	96.7	5.92
52	氯氰菊酯	117.4	2.86	122.8	0.81	101.1	2.74	125.4	3.17
53	氟氰戊菊酯	117.6	2.59	136.8	2.66	96.5	2.08	102.9	2.09
54	氰戊菊酯	117.1	1.57	129.7	3.94	102.1	3.51	104.7	7.70
55	氟胺氰菊酯	111.9	1.71	154.4	7.15	102.5	4.06	75.1	6.18
56	苯醚甲环唑	113.4	3.46	71.2	4.95	100.5	4.34	81.4	2.50
57	溴氰菊酯	116.7	2.36	148.9	4.56	109.5	4.10	105.5	6.22

注:表中“---”表示受样品基质干扰,结果无法计算

3 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪对蔬菜中 50 多种农药残留进行定性定量分析,该方法操作简单,重复性好,灵敏度高,在 $1\mu\text{g/kg}$ 和 $5\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下,大部分农药的回收率在 70.0%~120.0%之间,完全满足日常的农药残留痕量分析工作。实验表明,串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰,尤其是分析复杂样品时,能有效地消除基质干扰,减少假阳性的检出率,同时能提高分析的选择性和检测灵敏度,简化样品前处理过程,降低分析成本。