



水果蔬菜中69种农药 及代谢物残留量的测定

1、范围

本方法适用于水果蔬菜中69种农药及代谢物(农产品质量安全例行监测)残留的气相色谱-质谱/液相色谱-串联质谱测定。

本方法对69种农药及代谢物的回收率为60-120%，定量限为1-10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2、方法原理

用1%乙酸乙腈或乙腈溶液提取, QuEChERS多功能针式过滤器快速净化, 液相色谱-串联质谱结合气相色谱-质谱测定, 采用基质匹配标样以外标法定量。

3、试剂与材料

除另有说明, 试验中所用试剂按GB/T 603的规定制备。水为符合GB/T 6682规定的一级水。

- 3.1 乙腈:99.9%, 色谱纯。
- 3.2 甲醇:色谱纯。
- 3.3 乙酸:>99.5%, 分析纯。
- 3.4 甲酸铵:色谱纯。
- 3.5 氯化钠: $\geq 99.5\%$, 分析纯。
- 3.6 提取盐包:

AOAC方法:内含6g无水硫酸镁, 1.5g乙酸钠(参考:QUICLEAR P-QuEChERS-AOAC 1202)。

EN方法:内含4g无水硫酸镁、1g氯化钠、1g柠檬酸三钠二水合物、0.5g柠檬酸二钠倍半水合物(参考:QUICLEAR P-QuEChERS-EN 1101)。

- 3.7 1%乙酸乙腈溶液:取5mL乙酸(4.3), 用乙腈(4.1)稀释至500 mL。
- 3.8 5mM甲酸铵甲醇溶液:称取157.65mg甲酸铵(4.4), 用甲醇(4.2)溶解至500 mL。
- 3.9 5mM甲酸铵水溶液:称取157.65mg甲酸铵(4.4), 用水溶解至500 mL。

3.10 农药及代谢物混合标准溶液:53种LC-MS/MS检测农药混合标准溶液, 产品号:1ST27460-100A; 20种GC-MS检测农药混合标准溶液, 产品号:1ST27461-100B, 浓度均为100.0mg/L, -20°C 以下保存(参考First Standard[®])。

3.11 混合标准工作溶液:精密量取100.0mg/L的53种和20种农药及代谢物混合标准溶液(4.10), 用乙腈(4.1)分别稀释至10mg/L。

天津阿尔塔科技有限公司

地址:天津经济技术开发区第四大街80号, 天大科技园C6楼3层 邮编:300457

电话:(0086) 22-65378550 185-2256-9193 185-2256-9194

全国免费客服电话:400-6688-671

传真:(0086) 22-2532-9655

邮箱:sales@altascientific.com

网址:www.altascientific.com

QQ:3002339242, 3002305887



4、仪器和设备

4.1 液相色谱—串联质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI)(参考AB SCIEX 3500和Agilent 6470)。

4.2 气相色谱—质谱仪:配有电子轰击电离源(EI)(参考Agilent 7010)。

4.3 天平:感量0.01 g。

4.4 分析天平:感量0.00001 g。

4.5 涡旋仪。

4.6 离心机:转速> 4000r/min。

4.7 一次性注射器:2mL。

4.8 多功能针式过滤器:

AOAC方法:内含150mg MgSO₄、50mg PSA、50mg C18的净化吸附剂,滤膜孔径0.22 μm。(参考:QUICLEAR F-QuEChERS-AOAC 3202)。

EN方法:内含150mg MgSO₄、25mg PSA、25mg C18的净化吸附剂,滤膜孔径0.22 μm。(参考:QUICLEAR F-QuEChERS-EN 3102)。

5、采样和试样制备

参照相关标准方法用粉碎研磨仪将水果蔬菜样品均质制备(参考QUICLEAR E0301平行研磨仪)。

6、分析步骤

6.1 样品前处理

6.1.1 方法1(AOAC方法)

准确称取15g(精确至0.01g)均质样品于50mL离心管中,加入15mL 1%乙酸乙腈(4.7),加入提取包P-QuEChERS-AOAC 1202(4.6)后剧烈振摇1min,4000r/min离心5min。用一次性注射器(5.7)取1mL上清液(再吸入1mL空气),匀速通过多功能针式过滤器F-QuEChERS-AOAC 3202(5.8)至进样小瓶中(使液体逐滴流出),上机测定。

备注:

a) 常规水果蔬菜:采用F-QuEChERS-AOAC 3201,内含150mg MgSO₄、50mg PSA;

b) 含色素的水果蔬菜:采用F-QuEChERS-AOAC 3206,内含150mg MgSO₄、50mg PSA、5mg GCB;

c) 含脂肪和蜡质的水果蔬菜:采用F-QuEChERS-AOAC 3202,内含150mg MgSO₄、50mg PSA、50mg C18;

d) 含色素和脂肪的水果蔬菜:采用F-QuEChERS-AOAC 3203,内含150mg MgSO₄、50mg PSA、50mg C18、5mg GCB。

6.1.2 方法2(EN方法)

准确称取10g(精确至0.01g)均质样品于50mL离心管中,加入10mL乙腈(4.1),加入提取包P-QuEChERS-EN 1101(4.6)后剧烈振摇1min,4000r/min离心5min。用一次性注射器(5.7)取1mL上清液(再吸入1mL空气),匀速通过多功能针式过滤器F-QuEChERS-EN 3102(5.8)至进样小瓶中(使液体逐滴流出),上机测定。

备注:

a) 常规水果蔬菜:采用F-QuEChERS-EN 3101,内含150mg MgSO₄、25mg PSA;

b) 含色素的水果蔬菜:采用F-QuEChERS-EN 3106,内含150mg MgSO₄、25mg PSA、5mg GCB;

c) 含脂肪和蜡质的水果蔬菜:采用F-QuEChERS-EN 3102,内含150mg MgSO₄、25mg PSA、25mg C18;

d) 含色素和脂肪的水果蔬菜:采用F-QuEChERS-EN 3103,内含150mg MgSO₄、25mg PSA、25mg C18、5mg GCB。

6.2 标准曲线绘制

取空白试样按7.1处理方法制备空白基质溶液,然后准确量取适量53种和20种农药及代谢物混合标准工作溶液(4.11),用空白基质溶液稀释配制成浓度为1μg/L、2μg/L、5μg/L、10μg/L、25μg/L、50μg/L、100μg/L、200μg/L的系列基质匹配标准工作溶液,供液相色谱-串联质谱和气相色谱-质谱测定。分别以69种农药及代谢物的定量离子质量色谱峰面积为纵坐标,对应的基质匹配标准溶液浓度为横坐标,绘制标准曲线,求回归方程和相关系数。

6.3 测定

6.3.1 液相色谱-串联质谱Waters UPLC+AB SCIEX 3500参考条件

液相色谱参考条件

操作细节

- a) 色谱柱:XDB C18 2.1×150mm, 3.5μm, 或性能相当者;
- b) 流速:0.4 mL/min;
- c) 流动相:A为5mM甲酸铵水溶液, B为5mM甲酸铵甲醇溶液
- d) 进样量:10μL;

流动相梯度洗脱程序见表1:

表1 梯度洗脱程序

时间 (min)	体积分数(V/V)%	
	A	B
initial	95	5
1	60	40
3	20	80
5	5	95
7	5	95
7.01	95	5
9	95	5

质谱参考条件

- a) 离子源:电喷雾离子源(ESI);
- b) 扫描方式:正、负离子扫描;
- c) 质谱扫描方式:多反应离子监测(MRM)
- d) 离子源温度:550 °C;
- e) 离子源喷雾电压:50500 V;
- f) 气帘气:30 psi;
- g) 雾化气:60 psi;
- h) 干燥气:60 psi;
- i) 碰撞气:8 psi;

参考监测离子参数情况见表2。

表2 53种农药及代谢物MRM特征离子参考质谱条件 (Waters UPLC+AB SCIEX 3500)

序号	中文名称	英文名称	CAS#	RT	母离子	子离子	DP	CE
1	3-羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	16655-82-6	2.59	238	181	65	14
				2.59	238	163	65	20
2	阿维菌素	Avermectin B1a	71751-41-2	6.2	895.4	751.3	120	60
				6.2	895.4	449.2	120	60
3	苯醚甲环唑	Difenoconazole	119446-68-3	4.92	406.1	251	120	37
				4.92	406.1	337	120	23
4	吡虫啉	Imidacloprid	138261-41-3	2.42	256.1	209	60	23
				2.42	256.1	175	60	26
5	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	5.25	373	302.9	80	25
				5.25	373	345.2	80	18
6	除虫脲	Diflubenzuron	35367-38-5	4.47	311	141.2	72	47
				4.47	311	158	72	21
7	哒螨灵	Pyridaben	96489-71-3	6.06	365	309	110	17
				6.06	365	147	110	31
8	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	3.31	221	109	70	23
				3.31	221	127	70	25
9	啶虫脒	Acetamiprid	135410-20-7	2.64	223	126	70	27
				2.64	223	99	70	47
10	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	5.62	350	198	82	29
				5.62	350	97	82	49
11	对硫磷	Parathion	56-38-2	4.57	292	236	80	20
				4.57	292	264	80	15
12	多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	2.95	192	160	80	25
				2.95	192	132	80	41

操作细节

序号	中文名称	英文名称	CAS#	RT	母离子	子离子	DP	CE
13	二甲戊灵	Pendimethalin	40487-42-1	5.68	282.1	212	45	15
				5.68	282.1	194	45	25
14	二嗪磷	Diazinon	333-41-5	4.77	305	169	80	27
				4.77	305	153	80	28
15	伏杀硫磷	Phosalone	2310-17-0	4.82	368	182	71	20
				4.82	368	322	71	13
16	氟胺氟菊酯	Tau-fluvalinate	102851-06-9	5.97	503	181	82	25
				5.97	503	208	75	15
17	氟虫腓	Fipronil	120068-37-3	4.36	454	436.9	50	15
				4.36	454	367.9	50	31
18	氟虫腓砒	Fipronil-Sulfone	120068-36-2	4.4	421	317	82	45
				4.4	421	264.9	69	50
19	氟虫腓硫醚 (亚砒)	Fipronil-sulfide		4.5	470.1	452.9	55	35
				4.5	470.1	320	40	45
20	氟啶脲	Chlorfluazuron	71422-67-8	5.73	540	383	80	27
				5.73	540	158	80	24
21	氟甲腓	Fipronil-desulfinyl		4.27	389.1	369	65	42
				4.27	389.1	213	69	48
22	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	Emamectin Benzoate	155569-91-8	5.49	886.5	158.1	120	37
				5.49	886.5	302.1	120	39
23	甲胺磷	Methamidophos	10265-92-6	1.58	142	94	54	19
				1.58	142	125	54	18
				1.03	142.1	94	54	19
				1.03	142.1	125	54	18
24	甲拌磷	Phorate	298-02-2	4.94	261.1	75.2	34	14
				4.94	261.1	199	34	11
25	甲拌磷砒	Phorate sulfone	2588-04-7	3.71	293	171	55	15
				3.71	293	143	55	25
26	甲拌磷亚砒	Phorate sulfoxide	2588-03-6	3.61	277	143	55	30
				3.61	277	199	40	15
27	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	4	264	231.9	65	23
				4	264	124.9	65	23
28	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	99675-03-3	4.53	273	231	39	13
				4.53	273	121.1	39	33
29	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	3.55	202.1	145	54	15
				3.55	202.1	127	54	40
30	甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	5.68	350.2	125.1	75	30
				5.68	350.2	97.1	82	40
31	克百威	Carbofuran	1563-66-2	3.4	222.1	165	70	17
				3.4	222.1	123.1	70	29
32	乐果	Dimethoate	60-51-5	2.68	230	125	56	29
				2.68	230	199	56	13
33	联苯菊酯	Bifenthrin	82657-04-3	6.57	440.3	181.1	69	15
				6.57	440.3	166.2	40	50
34	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	4.17	331	127	64	17
				4.17	331	285	64	13
35	咪鲜胺	Prochloraz	67747-09-5	4.81	376.2	308	65	17
				4.81	376.2	70.1	65	43
36	噁菌酯	Azoxystrobin	131860-33-8	3.93	404.1	372	70	20
				3.93	404.1	344.1	70	34
37	噁霉胺	Pyrimethanil	53112-28-0	4.17	200	107	91	34
				4.17	200	82	91	37
38	灭多威	Methomyl	16752-77-5	2.13	163	106	38	13
				2.13	163	88	38	13
39	灭幼脲	Chlorbenzuron	57160-47-1	4.62	309	156	75	20
				4.62	309	139	75	44
40	噻虫嗪	Thiamethoxam	153719-23-4	2.16	292	211	60	18
				2.16	292	181	60	32

操作细节

序号	中文名称	英文名称	CAS#	RT	母离子	子离子	DP	CE
41	三唑磷	Triazophos	24017-47-8	4.23	314	162	70	25
				4.23	314	119.1	70	47
42	三唑酮	Triadimefon	43121-43-3	4.21	294	197	81	21
				4.21	294	225	81	17
43	杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5	4.25	278	125	52	25
				4.25	278	246	52	22
44	水胺硫磷	Isocarbophos	24353-61-5	3.8	273.1	231	67	15
				3.8	273.1	121	67	32
45	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	3.18	116.1	89	47	10
				3.18	116.1	70	47	10
46	涕灭威砒	Aldicarb Sulfone	1646-88-4	2.05	223	148	63	12
				2.05	223	76.1	63	10
47	涕灭威亚砒	Aldicarb-sulfoxid	1646-87-3	1.92	207	132	51	10
				1.92	207	89	51	20
48	烯酰吗啉	Dimethomorph	110488-70-5	4.05	388.1	301	115	29
				4.05	388.1	165	115	43
49	辛硫磷	Phoxim	14816-18-3	4.74	299.1	77	67	46
				4.74	299.1	129	67	16
50	亚胺硫磷	Phosmet	732-11-6	3.95	318	160	55	35
				3.95	318	133	47	45
51	氧乐果	Omethoate	1113-02-6	1.84	214	182.9	56	16
				1.84	214	109	56	36
52	乙酰甲胺磷	Acephate	30560-19-1	1.03	184.1	143	50	10
				1.03	184.1	125	50	26
53	异菌脲	Iprodione	36734-19-7	4.49	330.1	245	55	20
				4.49	330.1	288	47	20

6.3.2 液相色谱-串联质谱Agilent 6470参考条件

液相色谱参考条件

- 色谱柱: XDB C18 2.1×150mm, 3.5μm, 或性能相当者;
- 流速: 0.4 mL/min;
- 流动相: A为5mM甲酸铵水溶液, B为5mM甲酸铵甲醇溶液
- 进样量: 10μL;

流动相梯度洗脱程序见表3:

表3 梯度洗脱程序

时间 (min)	体积分数(V/V)%	
	A	B
initial	95	5
1	60	40
3	10	90
5	5	95
7	5	95
7.01	95	5
9	95	5

质谱参考条件

- 离子源: 电喷雾离子源 (ESI);
- 扫描方式: 正离子扫描;
- 质谱扫描方式: 动态多反应离子监测 (dMRM);
- 毛细管电压 (Capillary Voltage): 4000 V;
- 雾化器压力 (Nebulizer): 40 psi;
- 干燥器温度 (Gas temp): 280 °C;
- 干燥气流量 (Gas flow): 9 L/min;
- 鞘气温度 (Sheath gas temp): 350 °C;
- 鞘气流量 (Sheath gas flow): 11 L/min.

参考监测离子参数情况见表4。

操作细节

表4 53种农药及代谢物MRM特征离子参考质谱条件 (Agilent 6470)

序号	中文名称	英文名称	CAS#	RT	母离子	子离子	CE
1	3- 羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	16655-82-6	2.823	238.1	220	5
				2.823	238.1	181.1	5
2	阿维菌素	Avermectin B1a	71751-41-2	5.748	890.5	567.2	8
				5.748	890.5	305.2	12
				5.748	890.5	145.1	24
3	苯醚甲环唑	Difenoconazole	119446-68-3	4.503	406.1	337	15
				4.503	406.1	251	28
4	吡虫啉	Imidacloprid	138261-41-3	2.664	256	209	10
				2.664	256	175	10
5	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	4.772	372.9	344.9	17
				4.772	372.9	302.8	9
6	除虫脲	Diflubenzuron	35367-38-5	4.22	311	158	10
				4.22	311	141	15
7	吡蚜灵	Pyridaben	96489-71-3	5.581	365.1	309	10
				5.581	365.1	146.9	20
8	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	3.43	220.9	145	15
				3.43	220.9	109	15
9	啶虫脒	Acetamiprid	135410-20-7	2.834	223	126	15
				2.834	223	56	15
10	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	5.104	349.9	199.9	17
				5.104	349.9	97	17
11	对硫磷	Parathion	56-38-2	4.287	292	264	8
				4.287	292	235.9	10
12	多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	3.128	192.1	160	12
				3.128	192.1	132	33
13	二甲戊灵	Pendimethalin	40487-42-1	5.184	282.1	212.1	5
				5.184	282.1	194	5
14	二嗪磷	Diazinon	333-41-5	4.419	305.1	169	20
				4.419	305.1	153.1	20
15	伏杀硫磷	Phosalone	2310-17-0	4.445	367.9	322	5
				4.445	367.9	182	10
16	氟胺氰菊酯	Tau-fluvalinate	102851-06-9	5.466	503.1	208	7
				5.466	503.1	181	29
17	氟虫腈	Fipronil	120068-37-3	6.08	435	330	-20
				6.08	435	250	-20
18	氟虫腈砒	Fipronil-Sulfone	120068-36-2	5.953	451	415	-15
				5.953	451	282	-30
19	氟虫腈硫醚 (亚砒)	Fipronil-sulfide		4.603	419	383	-10
				4.603	419	262	-30
20	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl		4.447	387	351	-10
				4.447	387	282	-35
21	氟啶脲	Chlorfluazuron	71422-67-8	5.169	539.9	382.9	19
				5.169	539.9	158	19
22	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	Emamectin Benzoate	155569-91-8	4.896	886.38	158	36
				4.896	886.38	82.7	48
23	甲胺磷	Methamidophos	10265-92-6	1.014	142	124.9	10
				1.014	142	94	11
24	甲拌磷	Phorate	298-02-2	4.552	261	199	5
				4.552	261	75	10
25	甲拌磷砒	Phorate sulfone	2588-04-7	3.705	293	171	5
				3.705	293	143	15
26	甲拌磷亚砒	Phorate sulfoxide	2588-03-6	3.667	277	199	5
				3.667	277	143	15
27	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	3.963	264	232	13
				3.963	264	125	20
28	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	99675-03-3	4.284	332.4	273.2	20
				4.284	332.4	231.2	20

操作细节

序号	中文名称	英文名称	CAS#	RT	母离子	子离子	CE
29	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	3.556	202.1	145	8
				3.556	202.1	117.1	18
30	甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	5.146	350.2	125.1	5
				5.146	350.2	97.1	20
31	克百威	Carbofuran	1563-66-2	3.463	222.1	165.1	10
				3.463	222.1	123	15
32	乐果	Dimethoate	60-51-5	2.892	230	198.9	5
				2.892	230	170.97	10
33	联苯菊酯	Bifenthrin	82657-04-3	6.179	440.1	181	12
				6.179	440.1	166	28
34	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	4.032	331	126.9	5
				4.032	331	98.9	10
35	咪鲜胺	Prochloraz	67747-09-5	4.463	376	308	10
				4.463	376	265.9	14
36	嘧菌酯	Azoxystrobin	131860-33-8	3.844	404.1	372.1	6
				3.844	404.1	344.1	2
37	嘧霉胺	Pyrimethanil	53112-28-0	4.079	200.1	183	25
				4.079	200.1	107	25
38	灭多威	Methomyl	16752-77-5	2.385	163	106	8
				2.385	163	88	8
39	灭幼脲	Chlorbenzuron	57160-47-1	4.32	309	156	20
				4.32	309	139	20
40	噻虫嗪	Thiamethoxam	153719-23-4	2.425	292.03	211.04	10
				2.425	292.03	181.03	20
41	三唑磷	Triazophos	24017-47-8	4.082	314.1	162.1	20
				4.082	314.1	119	30
42	三唑酮	Triadimefon	43121-43-3	4.082	314.1	286	10
				4.066	294.1	197	15
43	杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5	4.066	294.1	69	20
				3.664	278.1	246	15
44	水胺硫磷	Isocarbophos	24353-61-5	3.664	278.1	125	20
				3.752	312.3	270.2	20
45	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	3.752	312.3	236.2	20
				3.243	191.08	116.05	5
46	涕灭威砒	Aldicarb Sulfone	1646-88-4	3.243	191.08	89.03	12
				2.2	223.07	148.04	5
47	涕灭威亚砒	Aldicarb-sulfoxid	1646-87-3	2.2	223.07	76.04	5
				1.029	207.08	132.05	0
48	烯酰吗啉	Dimethomorph	110488-70-5	1.029	207.08	89.03	12
				4.017	388.13	301.06	20
49	辛硫磷	Phoxim	14816-18-3	4.017	388.13	165.01	33
				4.391	299.06	129.04	9
50	亚胺硫磷	Phosmet	732-11-6	4.391	299.06	77.04	40
				3.889	318	160.04	5
51	氧乐果	Omethoate	1113-02-6	3.889	318	133.03	5
				1.03	214.03	183	8
52	乙酰甲胺磷	Acephate	30560-19-1	1.03	214.03	124.98	24
				1.027	184.02	142.99	4
53	异菌脲	Iprodione	36734-19-7	1.027	184.02	94.97	24
				4.241	330.4	288	10
				4.241	330.4	250	8

6.3.3 气相色谱-串联质谱Agilent 7890GC-5975MS参考条件

液相色谱参考条件

- 色谱柱:HP-5MS UI 30×0.25×0.25mm
- 流速:1.0 mL/min
- 进样口温度:280℃

操作细节

d) 升温程序:80°C (1min), 40°C/min至200°C, 5°C/min至240°C, 12°C/min至320°C(5min)

e) 传输线温度:280°C

f) 离子源温度:280°C

选择离子扫描 (SIM) 参考条件

表5 20种农药及代谢物选择离子监测参考质谱条件 (Agilent 7890GC-5975MS)

序号	中文名称	英文名称	CAS#	RT	分段时间	定量离子	定性离子
1	α-六六六	α-HCH	319-84-6	6.244	3.0-6.8	219	183,221,254
2	β-六六六	β-HCH	319-85-7	6.563		219	217,181,254
3	γ-六六六	γ-HCH	58-89-9	6.667		181	219,254,217
4	五氯硝基苯	Quintozene	82-68-8	6.727		295	237,249
5	δ-六六六	δ-HCH	319-86-8	6.981	6.8-8.0	219	217,181,254
6	百菌清	Chlorothalonil	1897-45-6	7.046		264	266,268
7	乙烯菌核利	Vinclozolin	50471-44-8	7.534		285	212,198
8	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl		7.61		332	387.5,177.5
9	三氯杀螨醇	Dicofol	115-32-2	8.512	8.0-12.5	139	141,250,251
10	氟虫腈硫醚 (亚砷)	Fipronil-sulfide		9.064		255	350.3,419.6
11	氟虫腈	Fipronil	120068-37-3	9.236		367	369,351
12	腐霉利	Procymidone	32809-16-8	9.483		283	285,255
13	氟虫腈砷	Fipronil-Sulfone	120068-36-2	10.707		212	382.3,334.2
14	虫螨腈	Chlorfenapyr	122453-73-0	11.133		247	328,408
15	高效氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	68085-85-8	14.784, 15.007	12.5-23.6	181	197,141
16	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	68359-37-5	16.412, 16.501, 16.584, 16.619		206	199,226
17	氯氟菊酯	Cypermethrin	52315-07-8	16.747, 16.84, 16.939, 16.951		181	209,163,152,181
18	氟氰戊菊酯	Flucythrinate	70124-77-5	16.937, 17.121		199	157,451
19	氟戊菊酯-S	Esfenvalerate	66230-04-4	17.621, 17.808		167	225,419,181
20	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	18.294		181	172,174

多反应监测扫描 (MRM) 参考条件

表6 20种农药及代谢物多反应监测参考质谱条件 (Agilent 7890GC-5975MS)

序号	中文名称	英文名称	CAS#	RT	分段时间	母离子	子离子	CE	母离子	子离子	CE
1	α-六六六	α-HCH	319-84-6	6.244	3.0-6.8	218.9	183	5	216.9	181	5
2	β-六六六	β-HCH	319-85-7	6.563		181	145	15	216.9	181	5
3	γ-六六六	γ-HCH	58-89-9	6.667		182.8	146.9	15	182.8	108.9	25
4	五氯硝基苯	Quintozene	82-68-8	6.727		295	237	20	236.9	142.9	30
5	δ-六六六	δ-HCH	319-86-8	6.981	6.8-8.0	217	181.1	5	181.1	145.1	15
6	百菌清	Chlorothalonil	1897-45-6	7.046		266	133	35	266	170	35
7	乙烯菌核利	Vinclozolin	50471-44-8	7.534		187	124	20	197.9	145	15
8	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl		7.61		281.1	157.1	30	281.1	204.1	10
9	三氯杀螨醇	Dicofol	115-32-2	8.512	8.0-12.5	139	111	15	250.9	138.9	15
10	氟虫腈硫醚 (亚砷)	Fipronil-sulfide		9.064		254.9	156.9	40	212.9	142.9	35
11	氟虫腈	Fipronil	120068-37-3	9.236		367	213.1	30	368.8	215.1	20
12	腐霉利	Procymidone	32809-16-8	9.483		96	67.1	10	96	53.1	15
13	氟虫腈砷	Fipronil-Sulfone	120068-36-2	10.707		383	335	10	383	255	25
14	虫螨腈	Chlorfenapyr	122453-73-0	11.133		328	247	25	363	247	30

操作细节

序号	中文名称	英文名称	CAS#	RT	分段时间	母离子	子离子	CE	母离子	子离子	CE
15	高效氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	68085-85-8	14.784, 15.007	12.5-23.6	197	141	15	197	161	20
16	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	68359-37-5	16.412, 16.501, 16.584, 16.619		162.9	127	5	198.9	170.1	25
17	氯氟菊酯	Cypermethrin	52315-07-8	16.747, 16.84, 16.939, 16.951		163.1	91	35	163.1	127.1	5
18	氟氰戊菊酯	Flucythrinate	70124-77-5	16.937, 17.121		156.9	107.1	15	198.9	157	10
19	氰戊菊酯 -S	Esfenvalerate	66230-04-4	17.621, 17.808		167	125.1	10	224.9	119	20
20	溴氟菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	18.294		252.9	93	20	250.7	172	10

6.3.4定性测定

在相同试验条件下,待测物在样品中的保留时间与标准工作溶液中的保留时间偏差在±2.5%之内,并且色谱图中各组定性离子或离子对的相对丰度,与浓度接近标准工作液中相应定性离子或离子对的相对丰度进行比较,若偏差不超过表3规定的范围,则可判断为样品中存在对应的待测物。

表3 定性测定时相对离子丰度的最大允许误差

相对离子丰度	>50%	>20% ~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

6.3.5定量测定

取试样溶液和基质匹配标准溶液上机测定,以色谱峰保留时间和离子对(MRM)定性,分别以69种农药及代谢物色谱峰面积比作单点或基质匹配标准曲线校准,用外标法定量。试样溶液中目标物与外标的峰面积比均应在仪器检测的线性范围内。在上述色谱-质谱条件下,69种农药及代谢物标准溶液特征离子的质量色谱图参见附录。按以上步骤对同一试样进行平行测定。

7、结果计算

试样中69种农药及代谢物的含量X,以质量分数表示,单位为微克每千克(μg/kg),按下式计算:

$$\text{单点校准: } C_i = \frac{C_s \times A_i}{A_s} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{或标准曲线校准: } A_s = a \times C_s + b \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{求得a和b,则 } C_i = \frac{A_i - b}{a} \dots\dots\dots(3)$$

$$X = \frac{C_i V}{m \times 1000} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

C_i ——试样溶液中相应农药浓度,单位为微克每升(μg/L);

C_s ——标准溶液中相应农药浓度,单位为微克每升(μg/L);

A_i ——试样溶液中相应农药峰面积;

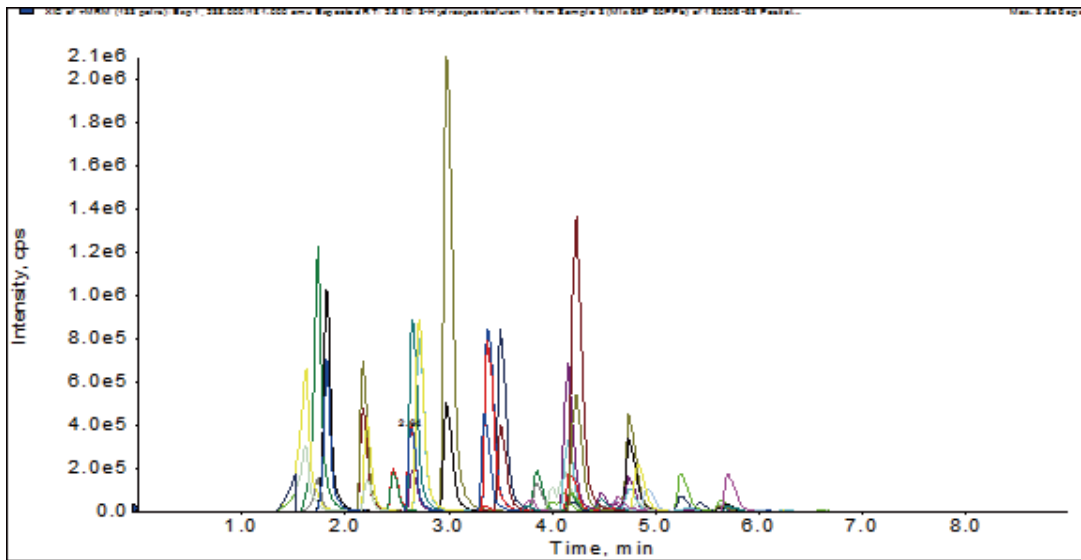
A_s ——标准溶液中相应农药峰面积;

V ——提取溶剂的体积,单位为毫升(mL);

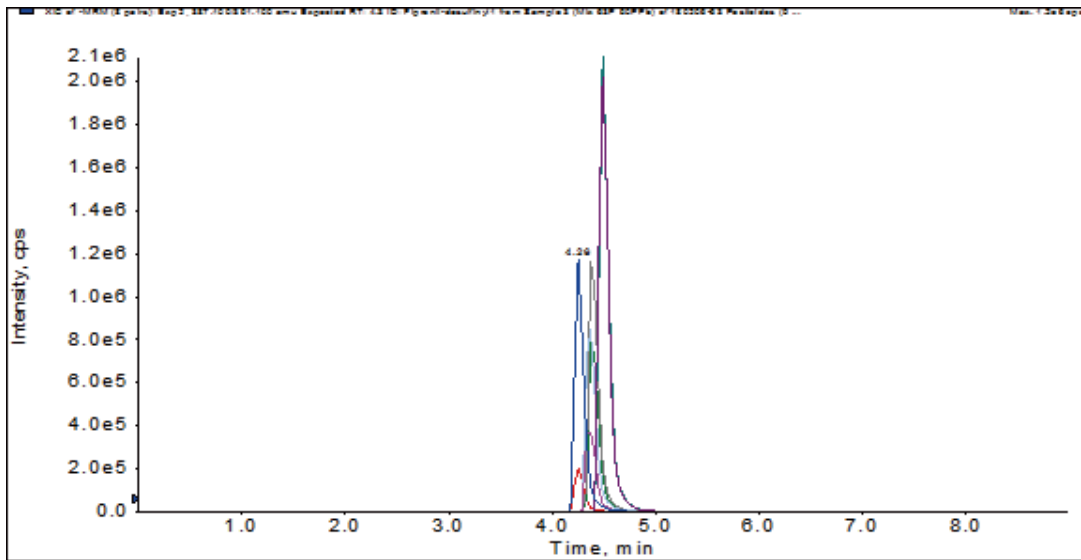
m ——供试试样的质量,单位为克(g);

测定结果用平行测定的算术平均值表示,计算结果保留三位有效数字。

附图:53种农药及代谢物特征离子LC-MS/MS色谱图(50 μ g/L)
(Waters UPLC+AB SCIEX 3500)



(农药及代谢物的正离子扫描)



(氟虫腈及其代谢物的负离子扫描)