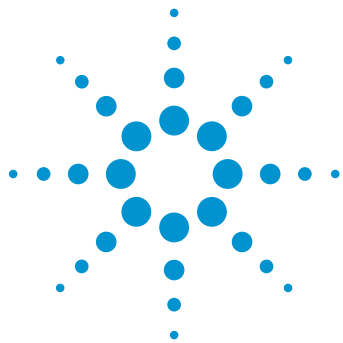




使用 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与三重四极杆质谱检测 开发多农药分析方法

应用简报

食品检测与农业

作者

Edgar Naegele 和 Thomas Glauner
安捷伦科技有限公司
Waldbronn, Germany

摘要

本应用简报介绍了使用 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统结合 Agilent 6460 三重四极杆质谱仪开发用于多农药分析的超临界流体色谱 (SFC) 方法。利用最终的多农药分析方法在一次分析中测定 200 多种农药。在不同的水果和蔬菜基质中加入处于相关浓度范围内的各种浓度的农药，并对其定量分析。展示并讨论了各个校准和性能数据。



Agilent Technologies

前言

如今，市面上销售的农药化合物有数百种，它们在全球范围内用于保护植物食品（如蔬菜、水果、玉米和谷物）免受各种害虫影响。在植物类食品上市之前，必须对其中可能存在的农药残留进行检测，并且这些农药残留必须满足法定限值要求¹。大量可能的农药-基质组合使得用于定量测定食品中农药的方法必须能对可能的化合物范围实现最广泛的覆盖。通常利用 HPLC 方法与质谱相结合来对这些化合物进行分析，其中化合物通过液相色谱分离，并利用三重四极杆质谱法在多反应监测 (MRM) 模式下进行选择检测。之前介绍了对农药的超临界流体色谱 (SFC) 分离方法的优化、对其质谱检测的优化以及基质化合物的影响^{2,3}。

与 HPLC 相比，SFC 能够使用更经济的溶剂（如二氧化碳）和危害较小的溶剂（如甲醇或乙醇），降低溶剂废液处理成本，并缩短分析时间。必须对完整的植物食品样品进行提取并将其转换为可分析的形式，通常是溶于有机溶剂中的溶液。该提取主要通过 QuEChERS 程序完成⁴，并利用 HPLC/三重四极杆质谱对最终提取物进行分析。虽然纯溶剂（如乙腈）中的样品提取物在 HPLC 中通常会影响到早洗脱化合物的峰形，但是它们可直接用于 SFC 进样。

本应用简报介绍了在优化多农药标准品的 SFC 分离后，利用 SFC 与三重四极杆质谱检测复杂食品基质中的 200 多种残留农药。在植物食品样品的农药分析中，采用 SFC 作为质谱分析的前端分离技术的优势体现在分离速度、与液相色谱的正交选择性以及对样品前处理过程中所用有机溶剂的进样耐受性这几方面。展示了所选的各种化合物的检测限 (LOD)、定量限 (LOQ)、线性、保留时间和峰面积 RSD 数据。

实验部分

仪器

所有实验均在 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统 (G4309A) 上完成，该系统包括：

- Agilent 1260 Infinity SFC 控制模块
- Agilent 1260 Infinity SFC 二元泵
- Agilent 1260 Infinity 高性能脱气机
- Agilent 1260 Infinity SFC 自动进样器
- Agilent 1290 Infinity 柱温箱
- Agilent 1260 Infinity 二极管阵列检测器，配备高压 SFC 流通池
- Agilent 6460 三重四极杆液质联用系统 (G6460C)
- Agilent 1260 Infinity 等度泵 (G1310B)
- 分流器套装 (G4309-68715)

仪器设置

图 1 显示了 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与 Agilent 6460 三重四极杆液质联用系统的推荐配置。色谱柱直接连接至分流器组件，该分流器组件包含两个组合分流器、一个额外的单向阀用于防止 CO₂ 流回辅助泵以及一个溶剂过滤器。在第一个分流器处，来自等度泵的补偿流被引入流路中。该分流器通过内径为 0.12 mm 的短毛细管连接至第二个分流器。在这里，液流被分为两部分，一部分进入质谱仪，另一部分进入 SFC 模块的反压调节器 (BPR)。利用内径为 50 µm 且长度为 1 m 的专用不锈钢毛细管实现与质谱仪的连接，该毛细管包含在分流器套装中。分流比取决于该限流毛细管产生的反压和 BPR 所设置的压力。通常，SFC 反压为 120 bar 时，分流至离子源的 SFC 流量约 0.45 mL/min，反压为 200 bar 时，分流至离子源的流量约 0.6 mL/min。由于电喷雾质谱检测取决于浓度，因此对信号强度无影响。

色谱柱

Agilent ZORBAX NH₂, 4.6 × 150 mm, 5 µm (部件号 883952-708)

软件

- 适用于三重四极杆质谱仪的 Agilent MassHunter 数据采集软件，06.00 版，包括 SFC 附加软件
- Agilent MassHunter 定性分析软件，07.00 版
- Agilent MassHunter 定量分析软件，07.00 版

标准品

利用安捷伦 LC/MS 农药全套测试混标（部件号 5190-0551）作为混标。该混标包含八种子混合物，总共 254 种农药化合物。储备液中包含各自浓度为 100 ppm 的农药。用乙腈将该储备液稀释为 1 ppm 的工作储备液。

化学品

所有溶剂均为 LC/MS 级。乙醇购自德国 J.T. Baker 公司。新制超纯水产自配置 LC-Pak Polisher 和 0.22 µm 膜式终端过滤器 (Millipak) 的 Milli-Q Integral 水纯化系统。

样品前处理

水果和蔬菜购自当地蔬菜水果店。根据官方的柠檬酸盐缓冲 QuEChERS 方案，使用 Agilent BondElut QuEChERS 试剂盒（部件号 5982-5650）萃取样品。称取 10 g 均质样品至 50 mL 聚丙烯管中，并加入 10 mL 乙腈，用手剧烈振摇萃取 1 分钟。加入包含 4 g 无水 MgSO₄、1 g NaCl 和 1.5 g 缓冲柠檬酸盐的萃取盐包后，将混合物再次振摇 1 分钟，然后以 4000 rpm 的转速离心 5 分钟。

在相分离后，将 6 mL 上层乙腈相转移至 Agilent BondElut QuEChERS EN 分散式 SPE 管（部件号 5982-5056），该管中包含用于样品净化的 150 mg N-丙基乙二胺 (PSA) 以及用于除水的 900 mg 无水 MgSO₄。将管密封，并再次振摇 1 分钟。然后，以 4000 rpm 的转速将管离心 5 分钟。将 4 mL 最终提取物转移至干净的聚丙烯样品瓶中。为改善目标农药的稳定性，将 40 µL 甲酸加入最终提取物中。

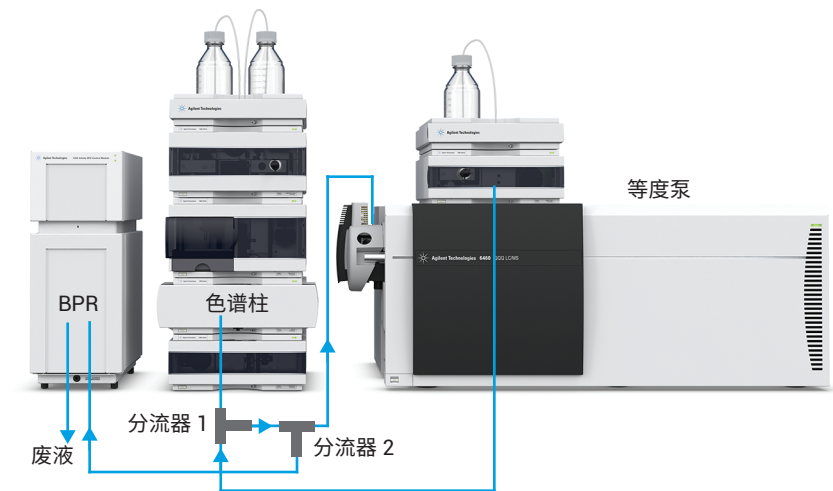


图 1. Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与 Agilent 6460 三重四极杆液质联用系统的配置。色谱柱直接连接至分流器组件中的分流器 1（BPR = 反压调节器，不使用紫外检测器，分流器套装部件号 G4309-68715）

SFC 方法

参数	值
SFC 流速	3 mL/min
SFC 梯度	0 分钟, 2% B 10 分钟, 10% B 14 分钟, 26% B 14.1 分钟, 50% B 停止时间 20 分钟 后运行时间 2 分钟
改性剂	甲醇
BPR 温度	60 °C
BPR 压力	120 bar
柱温	40 °C
进样量	5 µL, 定量环过量填充 3 倍

通过分流和补偿流将 SFC 连接至 MS

参数	值
补偿流组成	甲醇/水 (95/5), 0.5 mmol/L 甲酸铵 + 0.2% 甲酸
补偿流流速	0.5 mL/min

质谱方法

参数	值
电离模式	正离子
毛细管电压	2500 V
喷嘴电压	2000 V
气体流速	8 L/min
气体温度	220 °C
鞘气流速	12 L/min
鞘气温度	380 °C
雾化器压力	25 psi
DMRM 条件	见附录表 1，其中显示了详细的保留时间、保留时间窗口、碎裂电压和碰撞能量

结果与讨论

安捷伦 LC/MS 农药全套测试混标包含八种子混合物，其中每种子混合物各自包含约 33 种化合物。利用这些混合物开发并优化 SFC 分离方法。选择氨基固定相色谱柱是基于之前的多农药样品分析方法开发工作方面的经验。选择乙醇作为改性剂，是由于它的洗脱强度低于甲醇，能够实现更宽的洗脱范围²。

在第一个实验中，采用陡峭的梯度（改性剂在 10 分钟内增加至 50%）洗脱不同子混合物中的农药，以了解哪种农药能够通过所选的色谱柱固定相和改性剂组合洗脱。由于大多数化合物在 SFC 条件下的洗脱行为容易在有机改性剂（即使含量较低）中发生细微变化，因此还利用在 10 分钟内从 2% 增加至 10% 的梯度对子混合物进行测试。在这些条件下，195 种化合物被洗脱下来。当改性剂在 14 分钟内增加至 26%，然后在 14.01 分钟时增加至 50% 并在该浓度下保持至 20 分钟，另有 28 种化合物洗脱下来。总体而言，在混合物固有的 254 种化合物中，

223 种化合物被洗脱下来并通过 MRM 检出。在剩余的 31 种化合物中，有些化合物仅在负离子模式条件下电离，而其他化合物未洗脱得到良好的峰形，因为它们似乎不太适合所选的色谱柱固定相和改性剂组合。在该组化合物中，存在几种磺酰脲类除草剂化合物。为提高最终方法的灵敏度，将 MRM 方法转换为动态 MRM (DMRM) 模式方法，其中采用两倍峰宽的窗口在各自的保留时间处对各种化合物进行测量。图 2 显示了在 20 分钟内分离 223 种化合物所得到的 DMRM 色谱图。图 3 显示了化合物在整个分析时间内的分布。

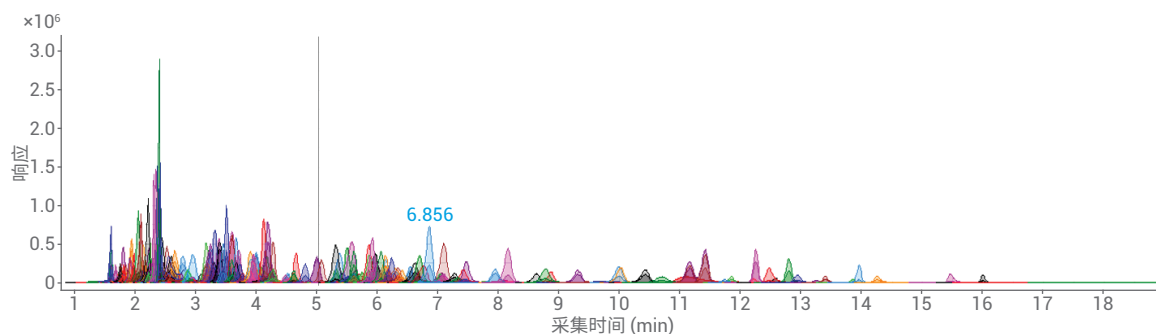


图 2. 利用 DMRM 测量安捷伦 LC/MS 农药全套测试混标中的 223 种农药。采用 2%–10% 乙醇作为有机改性剂时，其中 195 种化合物在 10 分钟内从氨基固定相色谱柱上洗脱下来，而有机改性剂增加至 50% 时，另有 28 种化合物在 20 分钟内洗脱下来

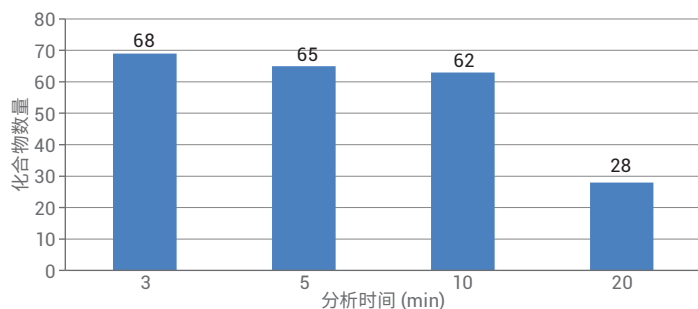


图 3. 农药洗脱时间在总分析时间中的分布。第一个化合物在 1.5 分钟处被洗脱。68 种化合物在前 3 分钟内洗脱下来，另外 65 种化合物在 3 分钟至 5 分钟之间洗脱下来，还有 62 种化合物在 5 分钟至 10 分钟之间洗脱下来。总体而言，采用 2%–10% 乙醇梯度时，195 种化合物在 10 分钟内洗脱下来。洗脱广泛分布于前 10 分钟内

对于测量的全部 223 种农药，它们的 LOQ 分布如图 4 所示。共有 102 种农药的 LOQ 为 0.5 ppb（信噪比 (S/N) 大于 10），并有 167 种农药的 LOQ 为 1 ppb 或更低。在 223 种化合物中，仅有 7 种农药的 LOQ 为低于 10 ppb。然而，所有农药的 LOD 均低于 10 ppb，因此满足法规要求¹。在 LOQ 至最高 100 ppb 的范围内，创建所有化合物的校准曲线。所有化合物均表现出 $R^2 = 0.999$ 或更出色的线性。图 5 显示了保留时间精密度的分布。在 165 种化合物中，大多数化合物的保留时间精密度优于 1% RSD。图 6 显示了峰面积精密度的分布。总体而言，162 种化合物的峰面积 RSD 低于 5%，并且大多数化合物的 RSD 介于 2% 和 5% 之间。

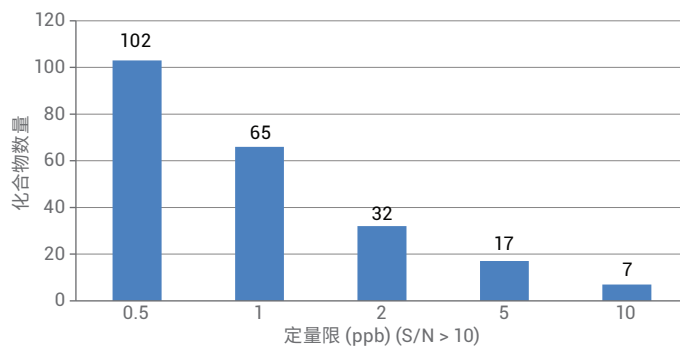


图 4. 所检测的农药的 LOQ 分布。102 种农药的 LOQ 为 0.5 ppb 且 S/N > 10，并且 167 种农药的 LOQ 为 1 ppb 或更低。在 223 种农药化合物中，仅有七种化合物的 LOQ 为 10 ppb

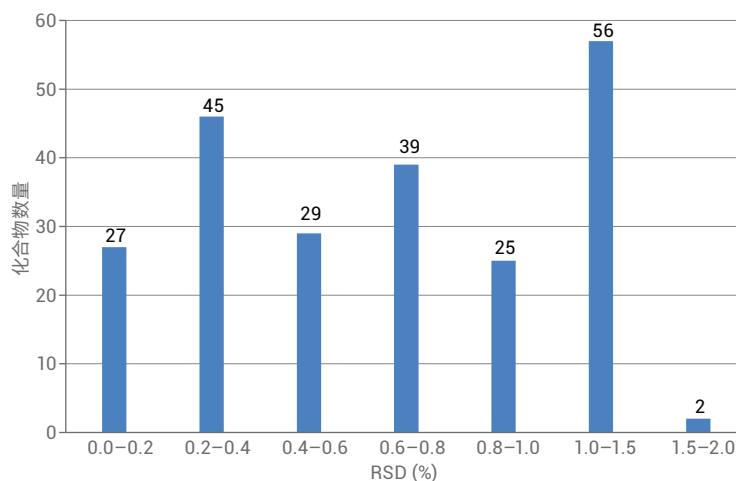


图 5. 保留时间精密度的分布。有 165 种化合物的保留时间精密度低于 1% RSD

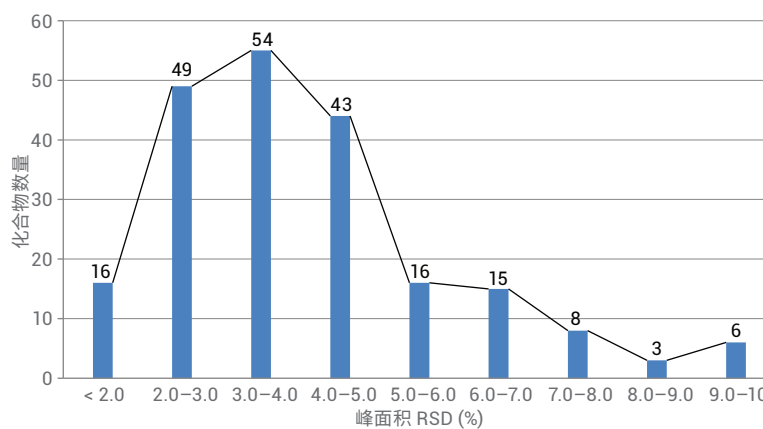


图 6. 峰面积精密度的分布。有 162 种化合物的 RSD 低于 5%，且大多数化合物的 RSD 介于 2% 和 5% 之间

作为示例，对图 7 所示的化合物予以更详细的讨论。第一个示例是环氧嘧磺隆。它属于磺酰脲类除草剂，并在 SFC 分析中表现出良好的色谱行为。最低的校准浓度为 10 ppb，计算得出的 LOQ 为 0.14 ppb，LOD 为 0.04 ppb，且线性为 $R^2 = 0.99993$ (图 7A)。第二个示例是甲胺磷，其广泛用于保护水稻。它是一种高极性化合物，在反相 HPLC 分离中进样分析纯 QuEChERS

提取物时，由于洗脱较早，通常会观察到峰展宽。QuEChERS 样品前处理得到纯乙腈的最终提取物。与 HPLC 不同，该溶液可直接用于 SFC，且不影响峰形。在 SFC 条件下，该化合物在 7.055 分钟处洗脱。校准浓度为 10 ppb 时的结果以及校准曲线如图 7B 所示。计算得出的 LOQ 为 0.38 ppb，LOD 为 0.13 ppb，且线性为 $R^2 = 0.99991$ 。

作为实际样品的示例，根据先前文献所述的 QuEChERS 程序⁴对草莓、苹果和番茄进行萃取，并直接进样分析所获得的乙腈提取物。在这部分实验中，在 10–100 ppb 的范围内对所有 223 种农药进行校准，其中 10 ppb 值为法规规定的最高可接受的农药残留浓度。在测量的 223 种农药中，仅检出五种浓度接近 LOD 的农药：戊唑醇、三唑醇、氯虫苯甲酰胺、肟菌酯和啉酰菌胺。

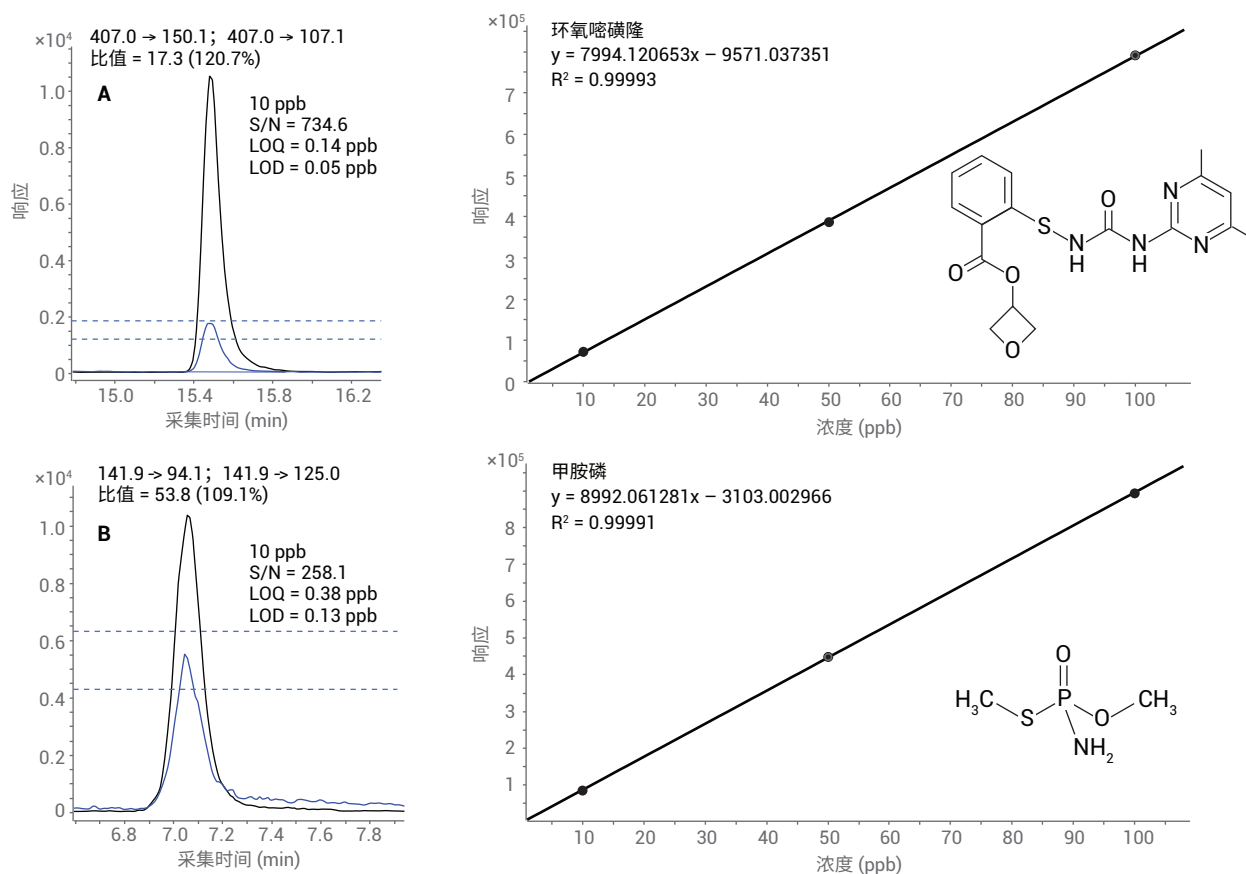


图 7. (A) 环氧嘧磺隆，最低校准浓度为 10 ppb，且 $S/N = 734.6$ ， $LOQ = 0.14$ ppb， $LOD = 0.05$ ppb，线性为 0.99993。(B) 甲胺磷，最低校准浓度为 10 ppb，且 $S/N = 258.1$ ， $LOQ = 0.38$ ppb， $LOD = 0.13$ ppb，线性为 0.99991

三唑醇是一种内吸性杀菌剂，主要用于防止锈病和白粉病，例如用于水果、葡萄和番茄。三唑醇是三唑酮的代谢物，但是其本身也可用作活性成分。通常，它与其他杀菌剂（如戊唑醇）结合使用。在番茄样品中，检测到低浓度的三唑醇（图 8）。最低校准浓度为 10 ppb，且 $S/N = 971.2$ ， $LOQ = 0.1$ ppb， $LOD = 0.03$ ppb（图 8A）。在番茄中检出的三唑醇残留浓度为 1.36 ppb（图 8B）。浓度为 10、50 和 100 ppb 的三唑醇的校准曲线表现出良好的线性， $R^2 = 0.99929$ 。在草莓样品中检出的另一种低浓度农药残留是啉酰菌胺。检测到它的浓度为 0.75 ppb，非常接近估算的 LOD。啉酰菌胺广泛用作保护水果、蔬菜和酿酒葡萄的杀菌剂。根据美国国家环境保护局 (EPA) 的简报⁵，啉酰菌胺具有一定的致癌性，但是对人类的致癌性可能性较小。可接受的每日最大剂量为 0.04 mg/kg。然而，番茄中的三唑醇以及草莓中的啉酰菌胺的最小报告限值 (MRL) 明显较高（分别为 1000 ppb 和 500 ppb）。这些示例展示了该方法用于分析复杂食品基质中的痕量残留农药的性能。

通过比较加标基质样品与标准品，对相应基质的影响进行了考察。大多数化合物的回收率处于 70%–120% 范围内，根据 SANCO 方法验证指南该范围是可接受的⁶。这一点在之前的工作中也有介绍⁴。例如，对于草莓基质，在 10 ppb 的浓度下，所测量的 223 种化合物中有 193 种化合物的回收率处于 70%–120% 范围内（图 9）。考虑到基质效应，可通过化合物添加进行基质校准，以进一步改善这些结果。此外，可采用标准加入法来补偿基质效应。

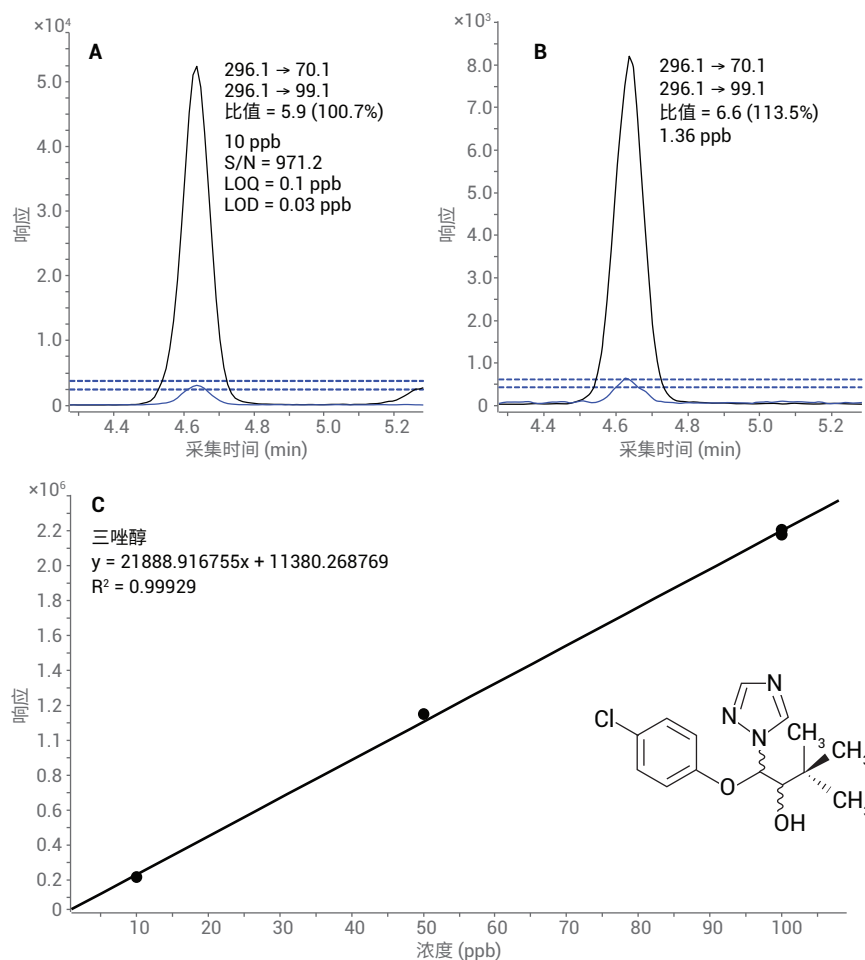


图 8. 番茄中的三唑醇残留。A) 最低校准浓度为 10 ppb，且 $S/N = 971.2$ ， $LOQ = 0.1$ ppb， $LOD = 0.03$ ppb。B) 在番茄中检测到的三唑醇残留浓度为 1.36 ppb。C) 浓度为 10、50 和 100 ppb 的三唑醇的校准曲线

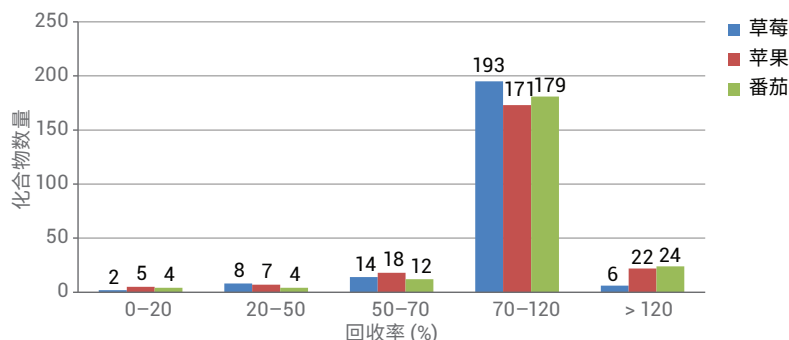


图 9. 农药回收率的分布。大多数化合物的回收率处于 -30% 至 +20% 的所需范围

图 10 显示了苹果中肟菌酯的标准加入法结果，该结果使用 Agilent MassHunter 定量分析软件的内置功能计算得出。校准曲线中的方形符号对应于样品，而圆形符号示出各种加标浓度。虽然外部校准法得到的肟菌酯最终浓度为 8.1 ppb，但是标准加入法得到的浓度为 11.3 ppb。这表明基质抑制效应能够导致结果比实际值偏低近 30%。对于苹果中的肟菌酯，MRL 显著高于 (700 ppb) 默认的 10 ppb MRL，因此不必报告 MRL 超出情况。

结论

本应用简报介绍了利用 SFC 与三重四极杆质谱联用开发用于测定 223 种农药化合物的多农药残留分析方法。在该方法中，将有机改性剂浓度在 10 分钟内由 2% 增加至 10%，195 种农药化合物中的大多数化合物均在 10 分钟内被洗脱。与常用的 HPLC 方法相比，该方法通过聚焦这些农药，在测量相同数量的化合物时，能够大大缩短分析时间。测得的目标农药的典型 LOQ 等于或低于 1 ppb，并且校准线性优于 $R^2 = 0.999$ 。利用 SFC/MS 能够直接从有机样品提取物中轻松分离并测定标准反相 HPLC/MS 难以测定的极性农药化合物。基质效应与之前报道的结果处于相同范围内，并且建议使用基质校准或内标来补偿特定化合物的强基质效应。

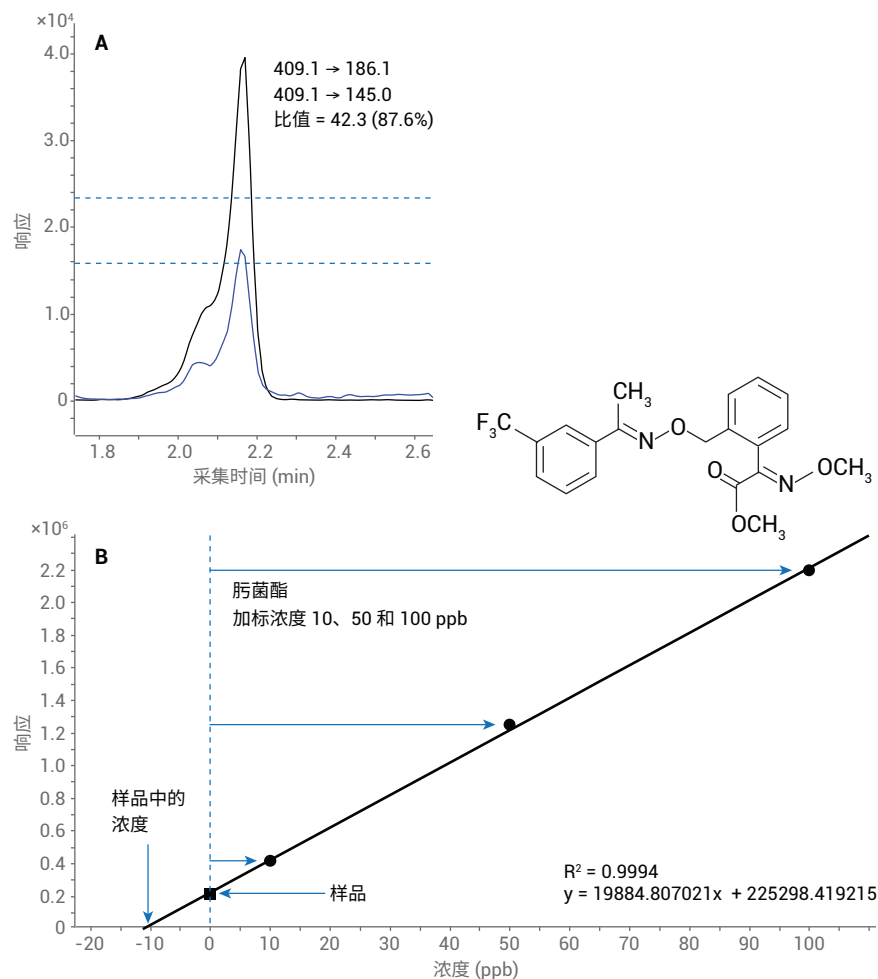


图 10. 苹果中的肟菌酯残留。A) 通过外部校准法检测到的番茄中的肟菌酯残留浓度为 8.1 ppb。B) 肟菌酯的校准曲线，标准加入浓度为 10、50 和 100 ppb。采用此方法得到的结果为 11.3 ppb

参考文献

1. Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin (including amendments as of 18 March 2008) and complying with regulation (EC) 1107/2009
2. Naegele, E., Analysis of Pesticides by Supercritical Fluid Chromatography/Mass Spectrometry - Optimizing the Agilent 1260 Infinity Analytical SFC System in Combination with the Agilent 6460 Triple Quadrupole LC/MS (利用超临界流体色谱/质谱分析农药 — 优化 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与 Agilent 6460 三重四极杆液质联用系统的组合), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-5256EN, 2014
3. Naegele, E., Glauner, T. 使用 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与三重四极杆质谱检测分析蔬菜样品中的农药, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-5443ZHCN, 2015
4. Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D., Schenk, F.J., Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce, *Journal of AOAC International*, 2003, Vol. 86, No. 2, 412–431
5. United States Environmental Protection Agency: Pesticide Fact Sheet Boscalid, 2006 年 7 月, 最后更新日期 2011 年 12 月 11 日
6. European Commission: Health & Consumer Protection Directorate – Safety of the Food Chain: Chemicals, Contaminates and Pesticides.Guidance Document on analytical quality control and validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANCO/12571/2013, rev.0

附录

表 1. 测量的 223 种农药的动态 MRM 方法信息, 包括保留时间、分子和碎片离子质量数以及碎裂电压、碰撞能量和碰撞池加速电压

编号	化合物名称	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	子离子 1 (m/z)	碰撞能量 (V)	子离子 2 (m/z)	碰撞能量 (V)	碰撞池加速电压 (V)
1	虫螨畏	1.56	241	55	209.1	0	125.1	28	3
2	唑草酮	1.61	412	150	366	15	346.1	20	3
3	二甲戊乐灵	1.61	282.1	85	212.1	5	194.1	15	3
4	敌敌畏	1.62	220.9	100	109	12	79	24	4
5	草达灭	1.62	188.1	90	126	10	83.2	15	3
6	二嗪农	1.63	305.1	105	169	20	153.1	20	4
7	马拉硫磷	1.65	331	80	126.9	5	99	10	3
8	恶草酮	1.65	345	90	303	10	220	15	3
9	苄草丹	1.66	252.1	90	128.1	5	91.1	20	3
10	甲基嘧啶磷	1.67	306	130	164.2	20	108.1	30	3
11	辛硫磷	1.72	299.1	70	129.1	4	77.1	24	3
12	甲基立枯磷	1.76	300.9	115	269	10	125	15	3
13	联苯菊酯	1.78	440.2	100	181	5	–	–	4
13	联苯菊酯	1.78	442.2	100	–	–	181	5	4
14	乙硫磷	1.81	385	95	199	4	143	20	4
15	灭蚜磷	1.85	330	70	227	0	97.1	45	3
16	速灭磷	1.85	225	65	193.1	0	127	10	3
17	灭线磷	1.89	243	90	131	15	97	30	4
18	啶硫磷	1.89	299	90	163	20	147	20	7
19	甲基毒死蜱	1.90	322	110	290	10	125	25	4
20	稻丰散	1.90	321	75	247	4	79.1	48	3

表 1. 测量的 223 种农药的动态 MRM 方法信息, 包括保留时间、分子和碎片离子质量数以及碎裂电压、碰撞能量和碰撞池加速电压 (续)

编号	化合物名称	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	子离子 1 (m/z)	碰撞能量 (V)	子离子 2 (m/z)	碰撞能量 (V)	碰撞池加速电压 (V)
21	克螨特	1.93	368.1	80	231.2	5	175.1	10	3
22	甜菜味	1.97	287	80	259.1	0	121.1	10	3
23	异恶草松	1.98	240	70	125.1	15	89.1	45	3
24	乙氧喹	1.98	218	120	174	30	160	35	3
25	氟噻草胺	2.00	364	90	194.2	5	152.1	15	3
26	丙氧喹啉	2.03	372.9	85	331	12	289	24	3
27	异噁唑草酮	2.04	359.8	95	250.9	20	220	35	3
28	胺丙畏	2.05	282.1	125	156	10	138	15	3
29	三唑酮	2.06	294.1	90	197.1	10	69.1	20	3
30	异丙甲草胺	2.13	284.1	100	252.2	10	176.1	20	3
31	醚菌酯	2.14	314.1	85	267.1	0	222.2	10	3
32	丙溴磷	2.15	374.9	120	347	5	304.9	15	3
33	肟菌酯	2.19	409.1	110	186.1	10	145	45	3
34	马拉氧磷	2.20	315.1	85	127	4	99	20	3
35	吡氟草胺	2.21	395	150	266	25	246	40	3
36	杀扑磷	2.25	302.9	55	145	0	85.1	15	3
37	二甲草胺	2.26	256	120	224	10	148	25	3
38	醚菊酯	2.27	394.2	100	177.2	10	107.1	45	3
39	吡丙醚	2.28	322.1	110	185.1	20	96.1	10	3
40	丁硫克百威	2.30	381.1	105	160.1	8	118.1	16	3
41	呋线威	2.30	383.1	110	252.1	5	195.1	15	3
42	苯胺灵	2.33	180.1	60	138.1	4	120	12	3
43	唑氧灵	2.33	308	115	197	35	162	45	7
44	对甲抑菌灵	2.37	346.9	70	238.1	0	137	25	3
45	吡螨胺	2.39	334.1	145	145.1	25	117.1	40	3
46	毒虫畏	2.39	358.9	105	170	40	155.1	8	4
47	吡唑草胺	2.41	278	70	210.1	0	134.1	15	3
48	螺螨酯	2.42	411.1	110	313	5	71.2	15	3
49	啉氧菌酯	2.44	368.1	70	205.1	0	145.1	20	3
50	抗蚜威	2.45	239.1	100	182.2	10	72.1	20	3
51	螺甲螨酯	2.47	388.2	110	273	10	255	25	3
52	伏杀磷	2.49	368	70	182	10	111.1	45	3
53	唑螨醚	2.50	307.2	105	161.1	10	57.1	25	3
54	噻螨酮	2.50	353	90	228.1	10	168.1	25	3
55	丙硫克百威	2.51	411.1	95	252.1	10	195.1	20	3
56	螺环菌胺	2.55	298.2	125	144.2	15	100.2	35	3
57	氟吡酰草胺	2.56	377.1	120	359	24	238	32	3
58	唑螨酯	2.59	422.1	135	366.1	15	135.1	30	3
59	啉草酯	2.60	444	125	371	10	100.2	15	3
60	苯霜灵	2.62	326.1	90	294.2	5	148.1	15	4
61	丙环唑	2.70	342	115	158.9	30	69.1	15	4
62	DEET	2.71	192.14	110	119	16	91.1	32	3
63	甲霜灵	2.76	280.1	95	220.1	10	160.1	20	3

表 1. 测量的 223 种农药的动态 MRM 方法信息, 包括保留时间、分子和碎片离子质量数以及碎裂电压、碰撞能量和碰撞池加速电压 (续)

编号	化合物名称	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	子离子 1 (m/z)	碰撞能量 (V)	子离子 2 (m/z)	碰撞能量 (V)	碰撞池加速电压 (V)
64	茚虫威	2.82	528	110	203	45	149.9	20	3
65	霜脲氰	2.83	199	50	128	0	111.1	15	3
66	噻嗪酮	2.85	306.1	105	201.2	5	116.1	10	3
67	草达津	2.95	230.1	105	202.1	15	99	25	3
68	乙嘧酚磺酸酯	2.97	317.1	125	166.1	20	108.1	25	4
69	亚胺硫磷	3.03	317.9	70	160	10	133	40	3
70	硫硅菌胺	3.03	268	135	252.1	5	139	15	3
71	嘧霉胺	3.05	200.1	120	107.1	20	82.1	25	3
72	苯螨特	3.08	364.1	80	198.1	4	104.9	20	3
73	涕灭威-碎片	3.16	116	70	89.1	4	70.1	4	3
74	四螨嗪	3.16	303	110	138	10	102.1	40	3
75	丙炔氟草胺	3.23	355.1	100	327.1	20	299	28	3
76	乙霉威	3.25	268.1	70	226	0	124	30	3
77	乙基谷硫磷	3.28	346.05	70	132	8	97	32	3
78	氟啶唑	3.28	376	120	349.1	16	307	24	4
79	苯氧威	3.29	302.1	90	116.1	5	88.1	15	3
80	氟环唑	3.34	330	100	121.1	20	101.1	45	4
81	氟醚唑	3.34	372	130	159	30	70.1	20	4
82	丁酮威	3.35	213	70	156.1	5	75	10	3
83	氟丁酰草胺	3.37	356	145	162.1	25	91	30	3
84	溴谷隆	3.37	259	120	170	15	148	10	3
85	戊菌唑	3.4	284	70	159	30	70.1	15	3
86	氟硅唑	3.42	316	120	247.2	15	165.1	25	4
87	猛杀威	3.42	208.1	80	151	0	109.1	10	3
88	嘧菌环胺	3.43	226.1	140	93.1	40	77.1	45	3
89	甲基吡啶磷	3.44	325	120	182.9	12	111.9	40	4
90	磷胺	3.44	300.1	110	174.1	8	127	16	3
91	谷硫磷	3.46	318.02	60	261	0	132	8	3
92	蝇毒磷	3.46	363	120	307	16	226.9	28	4
93	双硫磷	3.47	467	155	419	20	124.9	44	3
94	氟菌唑	3.48	346	85	278.1	5	73.1	10	3
95	吡螨灵	3.49	365.1	80	309.1	10	147.1	25	3
96	水胺硫磷	3.54	231	100	121	20	65	40	3
97	噻唑磷	3.55	284	90	228.1	5	104.1	20	3
98	戊炔草胺	3.59	256	105	190	10	173	20	3
99	苯菌酮	3.6	409	110	226.9	25	209.1	10	3
100	螨婢胺	3.61	219	95	171	25	144	35	3
101	扑灭通	3.62	226.2	100	184	16	142.1	24	3
102	稻瘟灵	3.63	291.1	80	231	8	188.8	20	3
103	仲丁威	3.70	208.1	65	152.1	5	95.1	10	3
104	三唑磷	3.70	314	110	162.1	15	119.1	35	3
105	肟草酮	3.71	330.1	170	284.2	5	138.1	15	3
106	呋霜灵	3.72	302.1	110	242.1	10	95	27	3

表 1. 测量的 223 种农药的动态 MRM 方法信息，包括保留时间、分子和碎片离子质量数以及碎裂电压、碰撞能量和碰撞池加速电压（续）

编号	化合物名称	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	子离子 1 (m/z)	碰撞能量 (V)	子离子 2 (m/z)	碰撞能量 (V)	碰撞池加速电压 (V)
107	丙森锌	3.74	321.1	80	203.1	0	119.1	20	3
108	混杀威	3.77	194.1	80	137	4	122.1	28	3
109	兹克威	3.82	223.1	110	166.1	12	151	24	3
110	阿扎康唑	3.83	300	130	230.8	16	158.9	32	3
111	残杀威	3.83	210.1	55	168.1	0	111.1	10	3
112	啉菌胺	3.88	224	140	209.1	16	106.1	25	3
113	氟霜唑	3.89	325	90	261.1	5	108.1	10	3
114	糠菌唑	3.98	377.9	115	159	35	70.1	20	4
115	盖草津	4.10	272.2	140	198	24	169.9	28	3
116	克百威	4.11	222.1	80	165.1	5	123.1	20	3
117	噻唑隆	4.11	222	90	165	15	150	35	3
118	利谷隆	4.14	249	100	182.1	10	160	15	3
119	唑菌胺酯	4.18	388	95	194.1	5	163.1	20	3
120	苯醚甲环唑	4.20	406	120	337.1	15	251.1	25	3
121	密草通	4.24	226.2	100	170.1	16	67.9	50	3
122	灭害威	4.34	209.1	105	152	12	137.2	24	3
123	苯线磷	4.39	304.1	120	217.1	20	202	35	3
124	咪鲜胺	4.39	376	70	308	5	266	10	3
125	灭虫威	4.40	226.1	70	169.1	0	121.1	15	3
126	苯锈定	4.43	274	120	147	30	86	25	3
127	腈菌唑	4.50	289.1	110	125	35	70.1	15	3
128	烯草酮	4.67	360.1	100	268.2	10	164.1	15	3
129	抑霉唑	4.69	297	115	201	15	159	20	4
130	氟吡菌胺	4.72	382.9	110	172.9	25	144.9	45	3
131	三唑醇	4.78	296.1	70	99.1	10	70.1	5	3
132	鱼藤酮	4.79	395	145	213.1	20	192.1	20	3
133	环莠隆	4.84	199.2	120	88.9	12	72.1	28	3
134	烯酰吗啉	5.05	388	145	301.1	20	165.1	30	3
135	醚菌胺	5.16	327.1	115	205.1	5	116	20	3
136	己唑醇	5.27	314	95	159	30	70.1	15	4
137	杀铃脲	5.34	359	90	156	10	139	35	3
138	多效唑	5.46	294.1	115	125	40	70.1	20	3
139	涕灭威	5.49	208	70	116	0	89.1	10	3
140	灭藻醌	5.49	208	125	88.9	44	76.9	44	3
141	萎锈灵	5.51	236	105	143	10	93	40	3
142	戊唑醇	5.69	308.1	100	125	40	70.1	20	4
143	啉菌酯	5.75	404	110	372.2	10	344	25	3
144	腈苯唑	5.78	337.1	145	125.1	35	70.1	15	4
145	二氧威	5.81	224	80	167	10	123	10	3
146	久效磷	5.89	224	65	193.1	0	127	10	3
147	联苯三唑醇	5.91	338.1	70	269.2	0	70.1	0	3
148	氯苯嘧啶醇	5.99	331	130	268.1	20	81.1	30	4
149	咪唑菌酮	6.05	312.1	100	236.2	10	92.1	25	3

表 1. 测量的 223 种农药的动态 MRM 方法信息，包括保留时间、分子和碎片离子质量数以及碎裂电压、碰撞能量和碰撞池加速电压（续）

编号	化合物名称	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	子离子 1 (m/z)	碰撞能量 (V)	子离子 2 (m/z)	碰撞能量 (V)	碰撞池加速电压 (V)
150	粉唑醇	6.05	302	90	123	30	70.1	15	3
151	比锈灵	6.14	218.1	145	125	16	96.9	28	3
152	丁噻隆	6.18	229.1	105	172.1	12	116	24	3
153	氧化乐果	6.19	214	80	125	20	109	25	3
154	多杀菌素 A	6.19	732.4	155	142.1	30	98.1	45	3
155	联苯肼酯	6.23	301.1	95	198.2	5	170.1	15	3
156	氟酚奴隆	6.23	510.9	138	158	20	141	45	3
157	叶菌唑	6.25	320.1	130	125.1	40	70.1	20	4
158	烯唑醇	6.27	326	75	159	28	70.1	28	4
159	多杀菌素 D	6.30	746.5	145	142.1	35	98	55	3
160	双苯氟脲	6.31	493.1	90	158.1	20	141.1	45	3
161	吡喃草酮	6.33	342.1	130	250.2	10	166.1	20	3
162	环唑醇	6.36	292.1	100	125.1	35	70.1	15	3
163	烯效唑	6.36	292.1	135	125	36	70	24	4
164	种菌唑	6.39	334.1	115	125	45	70	25	4
165	乐果	6.41	230	70	199	0	125	20	3
166	棉铃威	6.45	400.1	130	238	4	91	50	3
167	双炔酰菌胺	6.52	411.9	110	356.1	5	328.1	10	3
168	甲萘威	6.54	202	65	145	0	127.1	25	3
169	除虫脲	6.55	311	80	158	10	141	35	3
170	氟虫脲	6.68	489	100	158	15	141	45	3
171	恶霜灵	6.88	279.1	70	219.1	5	132.1	35	3
172	灭菌唑	6.92	318.1	90	125.1	40	70.1	10	4
173	氟啶菌酯	6.94	459	130	427.1	15	188.1	40	3
174	螺虫乙酯	7.13	374.1	120	330.1	10	302.1	10	3
175	蚜灭磷	7.17	288.1	95	146	8	146	8	4
176	戊菌隆	7.21	329.1	120	218.1	10	125	25	3
177	甲胺磷	7.26	141.9	85	125	10	94.1	10	3
178	敌草隆	7.27	235	110	72.1	20	—	—	3
178	敌草隆	7.27	233	110	—	—	72.1	20	3
179	噁唑菌酮	7.27	392.1	85	331.2	0	238.2	10	3
180	伏草隆	7.27	233.1	105	72.1	15	46.2	15	3
181	苯酰菌胺	7.32	336	120	187	20	159	45	3
182	多菌灵	7.50	192	105	160.1	15	132.1	30	3
183	灭多威	7.58	162.9	50	106.1	5	88.1	0	3
184	啉酰菌胺	7.68	343	145	307.1	12	271	28	3
185	高灭磷	7.73	183.9	70	143	0	125	15	3
186	氟啶虫酰胺	7.98	230	110	203	15	174	15	3
187	氟铃脲	8.09	461	120	158	15	141	45	3
188	三环唑	8.28	190	130	163	20	136	30	4
189	异恶酰草胺	8.30	333.2	100	165	16	150	48	3
190	甲磺草胺	8.31	404	110	306.9	28	273	36	3
191	绿麦隆	8.85	213.1	120	140	20	72	20	3

表 1. 测量的 223 种农药的动态 MRM 方法信息，包括保留时间、分子和碎片离子质量数以及碎裂电压、碰撞能量和碰撞池加速电压（续）

编号	化合物名称	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	子离子 1 (m/z)	碰撞能量 (V)	子离子 2 (m/z)	碰撞能量 (V)	碰撞池加速电压 (V)
192	环草定	8.93	235.2	85	153.1	15	136	35	3
193	杀线威	9.17	237	60	90.1	0	72.1	15	3
194	氟氟虫脲	9.45	507	150	287.1	20	178.1	20	3
195	虫酰肼	9.45	353	95	297.2	0	133.1	15	3
196	莫西菌素	10.16	640.4	148	622.2	12	528.2	4	3
197	苯噻草酮	10.18	203.1	100	175.1	15	104.1	20	3
198	非草隆	10.25	165.1	180	76.9	32	72	16	3
199	枯草隆	10.27	291	130	164	10	72.1	20	3
200	硫双威	10.28	355	82	108.1	10	88.1	10	3
201	甲氧虫酰肼	10.56	369.2	85	313.2	0	149.1	10	3
202	苯磺隆	11.08	396	110	181.1	15	155.1	5	3
203	噻菌灵	11.24	202	130	175.1	25	131.1	35	3
204	甜菜安	11.47	318.1	80	182.2	5	136.1	25	3
205	甜菜宁	11.47	318.1	90	168.1	4	136	20	3
206	霜霉威	11.88	189.1	90	144	5	102.1	15	3
207	赛唑隆	11.98	265.1	120	207.9	12	57	32	3
208	啉虫脒	12.06	223	80	126.1	2	90.1	35	3
209	氯虫苯甲酰胺	12.31	483.9	105	452.9	15	285.9	10	3
210	麦穗宁	12.34	185.1	145	157.1	20	156.1	30	3
211	环酰菌胺	12.56	302	130	97.2	20	55.1	40	3
212	吡蚜酮	12.84	218	110	105.1	20	78.1	45	3
213	乙菌定	12.87	210.1	145	140.1	20	98.1	25	3
214	氟蚁脲	12.99	495.2	200	323	36	170.9	48	3
215	吡虫啉	13.48	256	80	209.1	10	175.1	15	3
216	噻虫嗪	13.69	292	85	211.1	5	181.1	20	3
217	杀草敏	13.93	222	130	104.1	25	77.1	35	3
218	噻虫啉	14.15	253	100	126	20	90.1	40	3
219	烯啶虫胺	14.60	271.1	95	225.2	3	56.1	30	3
220	环氧嘧磺隆	15.57	407	120	150.1	15	107.1	45	3
221	氯吡脲	16.02	248.1	110	129	16	92.9	40	3
222	甲基二磺隆	16.30	504.1	125	182.1	25	139.1	45	3
223	醚苯磺隆	17.86	401.9	130	167.1	10	141	10	3

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，
恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017 年 10 月 15 日，中国出版
5991-6151ZHCN



Agilent Technologies