

使用 Agilent Captiva EMR-Lipid 与 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 对牛奶中的多种农药残留进行分析

作者

Xia Yang, Youjuan Zhang,
Zhiming Zhang
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了对牛奶中多类别多残留农药的分析。样品前处理方法基于 Agilent QuEChERS 萃取以及后续的 Agilent Captiva EMR-Lipid 净化和分析。使用两种仪器平台，分别是：Agilent 8890 气相色谱系统与 Agilent 7010B 三重四极杆质谱联用系统 (GC/MS/MS) 和 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统与 Agilent 6470 三重四极杆质谱仪联用系统 (LC/MS/MS)。Captiva EMR-Lipid 可高效去除牛奶中的基质干扰，能够检测浓度低至 1 ng/mL 的大多数农药。结果证明了该解决方案在牛奶多残留农药分析中的优势。对于研究的 171 种农药，98% 的化合物的回收率在 60%–120% 范围内，超过 95% 化合物的重现性 $\leq 10\%$ RSD。

前言

牛奶是饮食中的一种重要食品，对婴儿和儿童而言尤其如此。牛奶中存在污染物是常见的食品安全问题，而整个乳制品行业在确保牛奶的安全性方面已经取得了很大进展。牛奶中的一种主要污染物类别是农药，其可能来源于动物摄入的受污染饲料或饮水^[1]。牛奶中农药的最大残留限量通常远低于普通水果和蔬菜^[2]。因此，分析牛奶中的农药要求样品前处理方法能够更好地去除基质，并要求分析仪器方法具有更高的灵敏度。本研究的目的是开发一种简单高效的工作流程，用于测定全球范围内牛奶中广泛受控的各种农药。

Captiva EMR-Lipid 是一款脂质去除产品，其将体积排阻与疏水相互作用两种净化机制相结合，能够选择性地捕获脂类烃链，同时不损失目标分析物。与传统 QuEChERS 分散净化相比，Captiva EMR-Lipid 净化可提供简化的通过式工作流程以及高选择性和高效的脂质去除。在本应用简报中，使用简单的工作流程对 171 种农药及相关代谢物进行检测，其中首先进行 QuEChERS 萃取，然后进行 Captiva EMR-Lipid 净化，最后用 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 进行分析。

实验部分

化学品与试剂

所有试剂和溶剂均为 HPLC 或分析纯级。乙腈 (ACN) 购自 Honeywell (Muskegon, MI, USA)。甲酸 (FA) 购自百灵威科技有限公司 (中国北京)。农药及其代谢物标准品购自阿尔塔科技有限公司 (中国天津)。

溶液与标准品

将溶于 ACN 中的单独或分组农药储备液 (100 µg/mL) 储存在 -20 °C 下，然后用 ACN 配制混合加标溶液 (1 µg/mL)，并储存在 -20 °C 下。配制 80/20 ACN/H₂O 洗脱溶剂，并将其储存于室温下。

设备和消耗品

- Agilent Captiva EMR-Lipid 过滤柱，6 mL，600 mg (部件号 5190-1004)
- Agilent Vac Elut 20 真空萃取装置，带 13 × 100 mm 试管收集架 (部件号 12234101)
- Agilent QuEChERS 萃取试剂盒，EN 15662 方法，带 50 mL 管和陶瓷均质子 (部件号 5982-5650CH)
- Agilent Bond Elut EMR-Lipid 反萃盐包，仅无水 MgSO₄ (部件号 5982-0102)
- Agilent Bond Elut C18 萃取柱，500 mg，6 mL，40 µm (部件号 12102052)
- Agilent QuEChERS 分散试剂盒，含脂肪和蜡质的水果和蔬菜，AOAC 方法，15 mL (部件号 5982-5158)

- SPEX SamplePrep 2010 Geno/Grinder (Metuchen, NJ, USA)
- Eppendorf 5810R 离心机 (Hamburg, Germany)
- 液相色谱柱和气相色谱柱、衬管等

仪器条件

同时使用 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 平台进行仪器检测。采用 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统进行 LC/MS/MS 检测。该系统包括 Agilent 1290 Infinity II 高速泵 (G7120A)、Agilent 1290 Infinity II Multisampler (G7167B) 和 Agilent 1290 Infinity II 大容量柱温箱 (G7116B)。将这些组件与配备安捷伦喷射流电喷雾离子源的 6470A 三重四极杆 LC/MS (G6470A) 联用。采用 Agilent 8890 GC 与 Agilent 7010 三重四极杆 GC/MS 进行 GC/MS/MS 检测。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。

表 1 列出了适合进行 GC 分析的农药的 GC/MS/MS 方法参数；表 2 列出了适合进行 LC 分析的农药的 LC/MS/MS 方法条件。

表 1. GC/MS/MS 方法条件

GC/MS/MS 参数	设置
色谱柱	Agilent HP-5ms UI, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 19091S-433UI)
载气	氦气, 1.019 mL/min, 恒流
进样量	1 µL
进样口衬管	安捷伦超高惰性不分流单锥衬管, 带玻璃毛 (部件号 5190-2293)
柱温箱升温程序	60 °C (1 min), 以 40 °C/min 升至 120 °C, 然后以 5 °C/min 升至 310 °C
进样口	分流/不分流; 温度: 280 °C 不分流模式, 0.75 min 时吹扫流速 30 mL/min
运行时间	40.5 min
传输线温度	280 °C
碰撞池 EPC	淬灭气体 He, 2.25 mL/min; 碰撞气体 N ₂ , 1.5 mL/min
离子源温度 (HES)	280 °C
四极杆温度	150 °C
扫描类型	DMRM
增益因子	10
溶剂延迟	3 min

MRM 离子对和设置列于附录中。图 1 和图 2 分别显示农药加标浓度为 50 ng/mL 的牛奶样品的典型 GC/MS/MS MRM 色谱图和 LC/MS/MS 色谱图。

表 2. LC/MS/MS 方法条件

LC/MS/MS 参数	设置			
色谱柱	Agilent ZORBAX Eclipse plus C18, 3.0 × 150 mm, 1.8 μm (部件号 959759-302)			
柱温	45 °C			
自动进样器温度	10 °C			
进样量	2 μL			
流动相	A) 含 4.5 mmol/L 甲酸铵、0.5 mmol/L 氯化铵和 0.1% 甲酸的水溶液 B) 含 4.5 mmol/L 甲酸铵、0.5 mmol/L 氯化铵和 0.1% 甲酸的甲醇溶液			
梯度	时间 (min)	%B	流速 (mL/min)	
	0	2	0.45	
	0.5	2	0.45	
	1	50	0.45	
	4	65	0.45	
	16	100	0.45	
	18	100	0.45	
	20	2	0.45	
停止时间	20 min			
离子源参数				
干燥气温度	250 °C			
气体流速	11 L/min			
雾化器	40 psi			
鞘气温度	350 °C			
鞘气流速	12 L/min			
毛细管电压	+3500			
喷嘴电压	+300			
时间段				
Agilent 1290 Infinity II 二元系统	开始时间 (min)	扫描类型	分流阀	Delta EMV (+)
	0	DMRM	至废液	0
	2.1	DMRM	至 MS	400
	18	DMRM	至废液	0

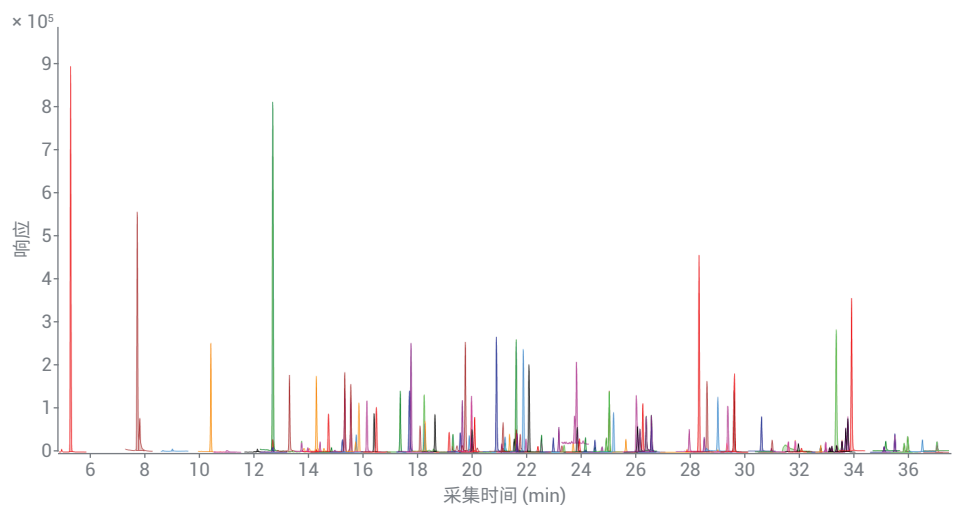


图 1. 加标牛奶样品中浓度为 50 ng/mL 的农药的 GC/MS/MS MRM 色谱图

样品前处理

牛奶购自当地超市，并使用本文所开发的样品前处理方法对牛奶样品进行前处理。

图 3 给出分步程序，其中包括三个主要部分：使用 QuEChERS 萃取试剂盒进行样品萃取，使用 Captiva EMR-Lipid 进行样品萃取物净化，以及使用专门用于 GC/MS/MS 分析的无水 $MgSO_4$ 盐析进行除水后处理。整个工作流程对原始样品浓度的稀释因子分别为 3.125 倍 (LC/MS/MS) 和 2.5 倍 (GC/MS/MS)。

校准标样和质量控制 (QC) 样品

将适量的标准加标溶液加入牛奶中并涡旋混合，然后平衡 5 分钟，得到预加标的 QC 样品。将标准溶液加入使用相同样品前处理工作流程处理的基质空白中，制得基质匹配校准标样。校准标样浓度相当于牛奶中浓度为 1、2、5、10、20、50、100、200、500 ng/mL。根据校准曲线对四种浓度的牛奶 QC 样品进行定量分析，这四种浓度分别为低浓度 (5 ng/mL 和/或 10 ng/mL)、中等浓度 (50 ng/mL) 和高浓度 (100 ng/mL)，各重复分析四次。由保留时间和 MRM 离子对确定分析物鉴定、确认和定量结果。

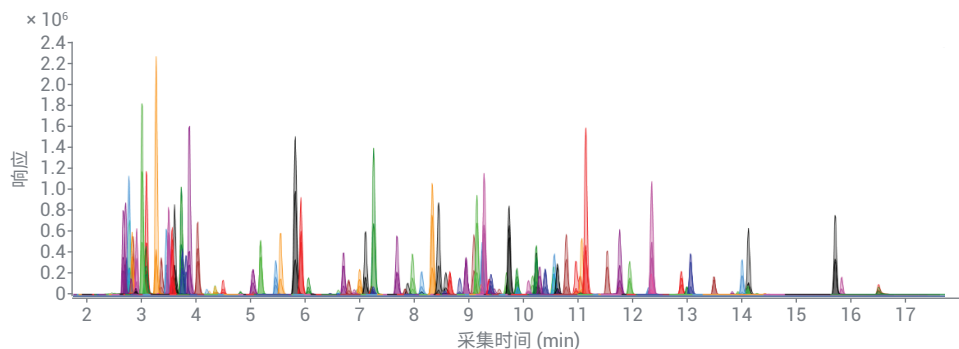


图 2. 加标牛奶样品中浓度为 50 ng/mL 的农药的 LC/MS/MS MRM 色谱图

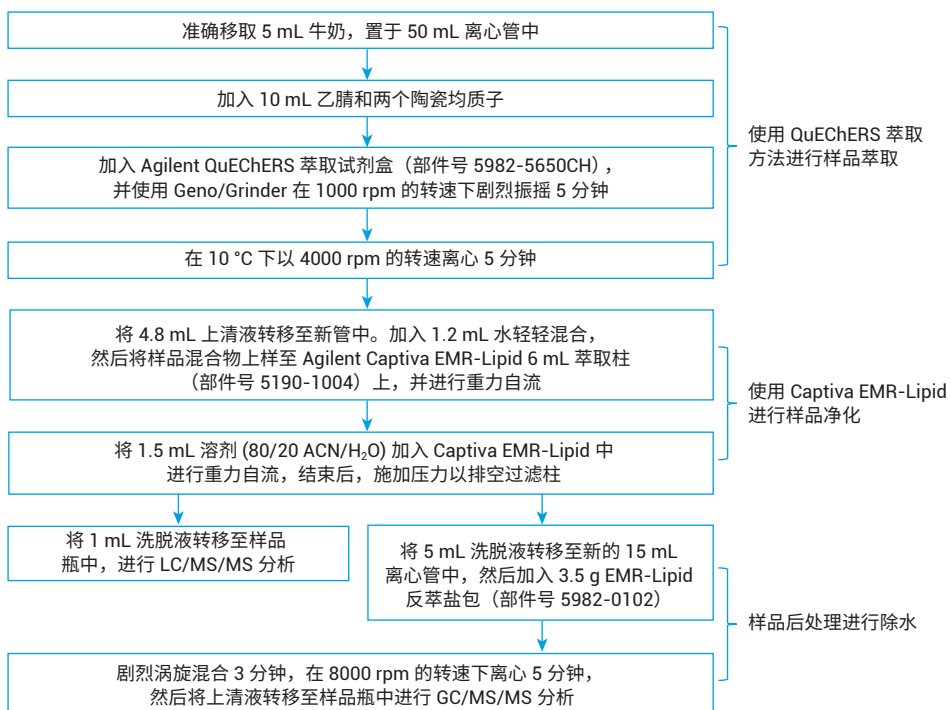


图 3. 用于牛奶样品前处理的分步程序

样品萃取和基质去除研究

对 5 mL 牛奶样品的萃取方法进行评估。首先，对 15 mL ACN 溶剂萃取与 QuEChERS 萃取试剂盒（使用 10 mL ACN，然后进行 QuEChERS EN 萃取）进行比较。另外，对净化步骤也进行了评估。对未经净化的样品萃取物与使用以下净化技术得到的样品萃取物的 GC/MS 全扫背景曲线进行比较：Captiva EMR-Lipid 净化、Bond Elut C18 SPE 净化和 Bond Elut QuEChERS dSPE 净化。

结果与讨论

样品前处理优化

对两种萃取方法进行评估：使用 ACN 的溶剂萃取和使用 ACN 的 QuEChERS 萃取。据报道，酸化 ACN 可能导致某些农药（如双甲脒和单甲脒）降解，因此使用非酸化 ACN^[3]。对于许多疏水性农药，采用 QuEChERS 萃取得到的回收率优于单独使用 ACN 萃取所得到的结果。因此，最终选择 QuEChERS 萃取方法进行牛奶样品的萃取。

通过对未经净化的样品萃取物与使用 Captiva EMR-Lipid、Bond Elut C18 萃取柱和 QuEChERS dSPE 试剂盒等净化技术得到的样品萃取物的 GC/MS 全扫描背景曲线进行比较，对基质去除率进行研究。叠加的全扫描色谱图如图 4 所示。比较整个保留时间窗口内的总积分峰面积，

证明 Captiva EMR-Lipid 净化技术可去除 99% 的基质，且明显优于其他三种净化方法。使用 Captiva EMR-Lipid 进行净化，还可以去除较晚洗脱的干扰物质（如 30 分钟后所示），这些干扰物质是造成仪器污染的重要原因。

对使用各种净化技术得到的农药回收率进

行比较，结果如图 5 所示。结果表明，由于在分散试剂盒中使用碱性吸附剂 PSA，因此 QuEChERS 分散 SPE 净化导致酸性农药产生大量损失。

随后研究了 Captiva EMR-Lipid 萃取柱净化步骤的回收率，对通过两个连续洗脱

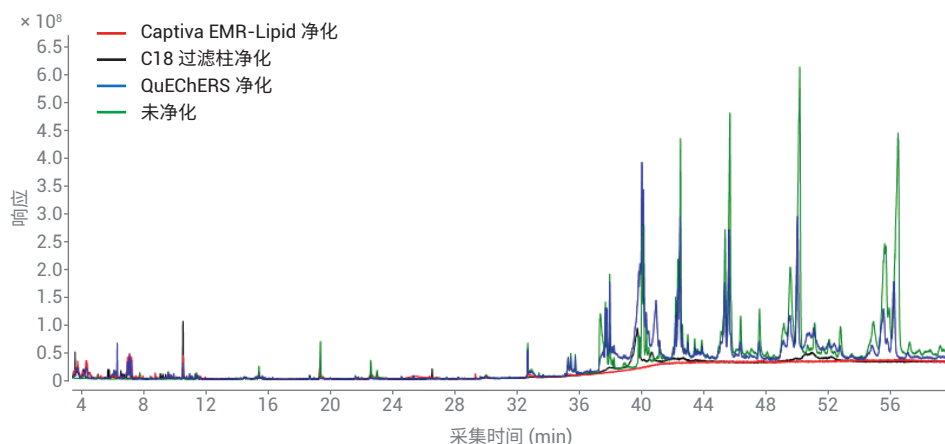


图 4. 使用不同净化方法得到的牛奶样品的 GC/MS 全扫描结果

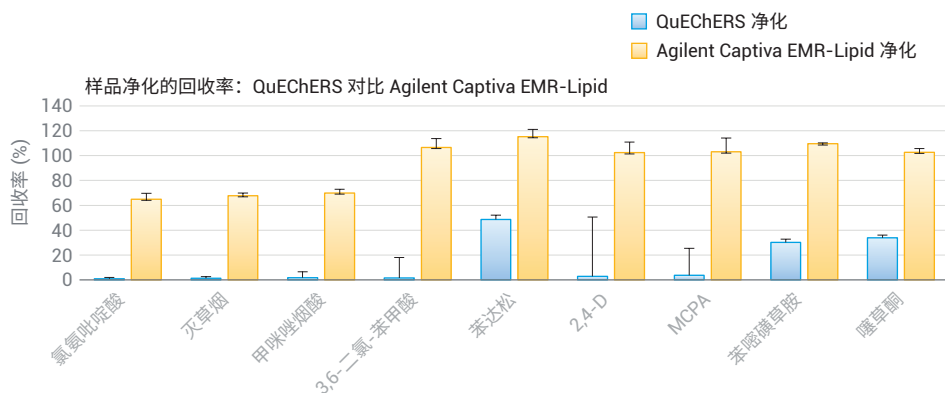


图 5. 在 LC/MS/MS 分析中，使用 Agilent QuEChERS dSPE 净化和 Agilent Captiva EMR-Lipid 净化得到的加标浓度为 40 ng/mL 的酸性农药的回收率的比较

步骤洗脱的总量进行测定。在图 6 所示的经过和不经二次洗脱所得到的回收率数据的箱线图中，方框的中线表示回收率中值，方框底部和顶部的线分别代表下半回收率值和上半回收率值的中值。箱线（垂直线）从方框的两端延伸至最小值和最大值。总体而言，二次洗脱可明显提高农药的回收率。因此，在经过初始 6 mL 样品混合物洗脱后，应用 1.5 mL 80/20 ACN/水进行二次洗脱。

引入残留的水可能会影响气相色谱仪，因此必须除去 Captiva EMR-Lipid 净化后洗脱液中的水。在以前发表的解决方案中，曾采用各种方法在 GC/MS/MS 分析前进行除水^[4,5]。对于分析物具有各种不同的化学物理特性的大范围农药分析，通常建议使用 MgSO₄ 盐析，该方法已被证明是合适的除水方法。

方法验证

GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 的定量方法验证包括校准曲线线性、分析物回收率和四个加标水平下的精密度。详细定量结果列于表 3 和表 4 中，统计汇总结果如图 7 所示。超过 98% 的分析物获得了可接受的回收率（60% 至 120%），超过 95% 的分析物的 RSD 值小于 10%。在 171 种农药中，43 种农药通过 GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 平台检测进行了双重验证。

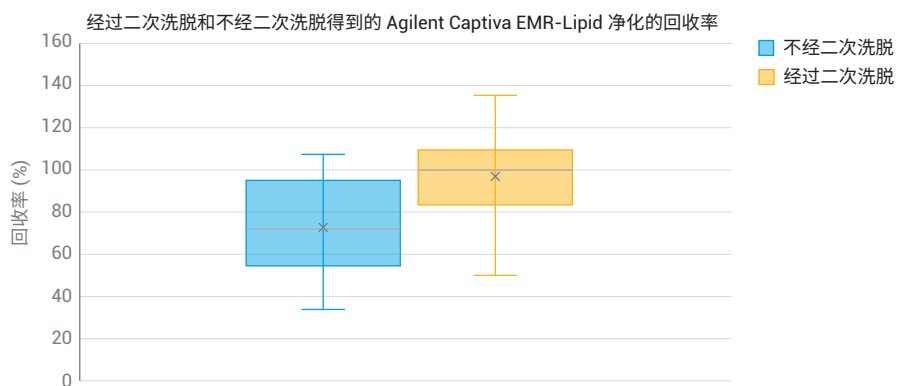


图 6. 在 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 分析中，在经过和不经二次洗脱的条件下得到的牛奶中加标浓度为 40 ppb 的农药总体回收率的比较

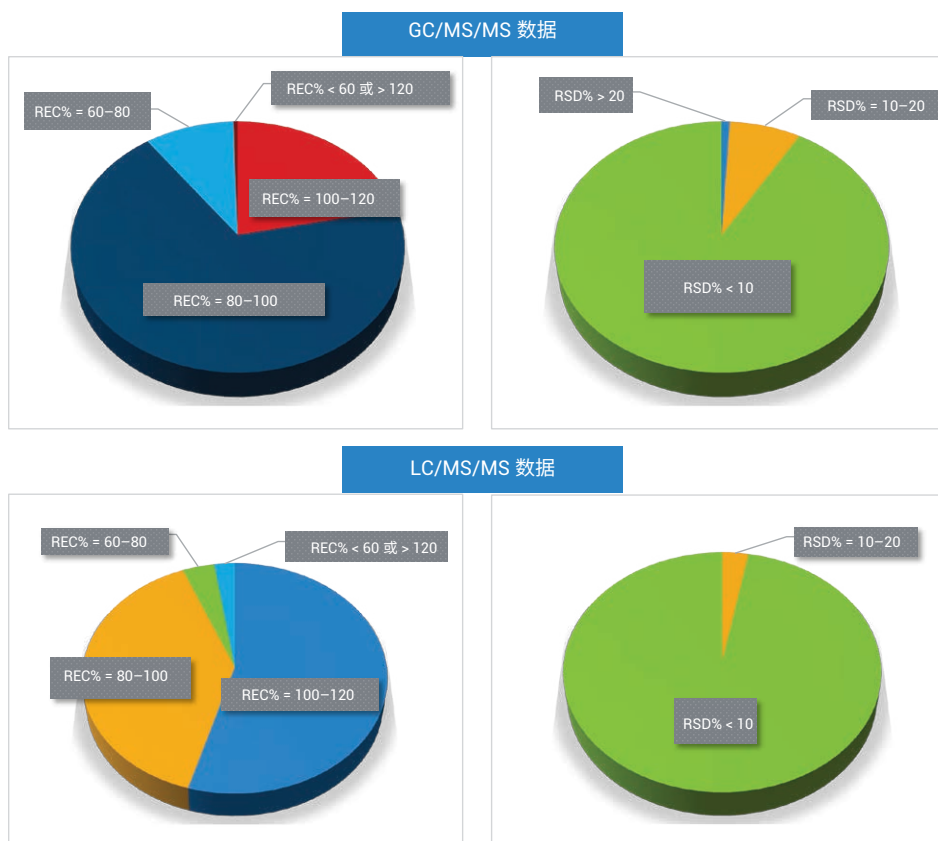


图 7. 牛奶方法验证中农药分析的统计汇总结果

表 3. 使用 GC/MS/MS 得到的牛奶中 118 种农药的方法定量分析结果

农药	线性范围 (ng/mL)	R ²	牛奶中浓度为 5 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 10 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 50 ng/mL 的 中等浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 100 ng/mL 的 高浓度 QC (n = 4)	
			平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%
2,4,6-三氯苯酚	1-500	0.998	98.5	5.2	101.2	2.9	94.8	7.2	92.0	5.5
艾氏剂	1-500	0.998	80.7	6.2	78.4	4.7	74.9	5.6	71.2	2.5
敌敌畏*	5-500	0.998	116.6	6.8	98.1	9.1	96.3	12.4	93.1	4.8
甲拌磷*	2-500	0.993	96.7	9.3	108.1	4.2	99.8	9.1	95.9	2.6
虫螨畏	1-500	0.998	99.7	5.3	110.1	5.3	102.4	8.1	97.8	1.3
五氯硝基苯	1-500	0.997	96.2	7.9	94.2	6.3	95.6	3.8	85.4	5.2
硫丹 I (α-异构体)	2-500	0.997	85.0	11.3	104.8	4.0	95.3	6.6	91.5	1.8
啶虫脒*	5-500	0.995	73.3	20.7	69.8	5.1	78.5	4.1	83.6	2.0
苯达松*	10-500	0.994	98.8	8.1	120.4	8.4	103.3	5.3	104.8	5.6
氯虫苯甲酰胺*	10-500	0.992	80.0	11.9	110.6	7.0	84.0	6.2	94.7	2.3
环丙氨嗪*	2-500	0.990	64.1	10.3	61.4	9.3	60.0	5.0	55.0	3.9
噁唑菌酮*	5-500	0.996	104.2	20.2	105.8	9.8	92.2	2.0	98.2	3.4
甲胺磷*	1-500	0.994	89.5	7.8	91.2	14.4	80.6	13.2	81.9	1.1
螺螨酯*	10-500	0.997	—	—	83.3	22.1	92.8	7.0	97.0	1.9
杀线威*	5-500	0.993	92.0	12.0	106.7	3.3	98.5	4.0	99.0	3.1
咪鲜胺*	2-500	0.998	100.5	14.8	80.5	7.2	89.7	6.7	99.3	5.5
益棉磷	1-500	0.993	98.4	8.8	96.6	2.1	85.4	5.1	94.6	0.7
克菌丹	50-500	0.999	—	—	—	—	70.4	14.4	72.2	5.6
六氯苯	2-500	1.000	93.4	9.5	69.9	12.6	79.6	6.1	64.6	1.2
咪唑菌酮	1-500	0.991	83.4	10.8	86.2	4.2	79.9	1.3	87.8	3.3
灭线磷*	1-500	0.993	101.6	6.1	105.4	2.3	100.9	11.1	96.3	0.5
保棉磷	5-500	0.995	—	—	95.6	6.5	73.4	9.7	89.9	2.7
亚胺硫磷	1-500	0.995	96.3	15.1	90.0	3.0	72.2	7.5	87.1	1.9
啉菌酯*	5-500	0.995	75.3	16.9	92.1	11.8	92.0	4.4	101.9	1.7
联苯菊酯*	1-500	0.990	73.2	12.6	76.8	5.1	70.3	2.8	71.4	3.5
联苯三唑醇*	5-500	0.998	89.4	4.6	90.6	9.5	90.5	8.2	94.5	1.2
啶酰菌胺*	1-500	0.994	99.0	7.7	96.8	1.4	90.0	5.6	98.6	1.2
噻嗪酮*	10-500	0.995	—	—	90.8	7.2	87.1	7.9	86.2	3.8
甲萘威*	2-500	0.991	96.4	12.2	105.3	4.9	99.0	5.8	100.4	1.4
灭螨猛	1-500	0.995	88.8	7.9	89.8	1.6	88.3	5.6	88.8	1.6
顺式氯丹	1-500	0.998	87.4	7.7	90.4	1.8	88.6	5.1	86.6	1.5
氧化氯丹	1-500	0.998	88.9	4.8	93.4	3.3	93.0	5.2	88.1	2.1
反式氯丹	1-500	0.998	91.3	2.7	89.4	0.4	90.8	4.2	83.6	0.9
毒虫畏	1-500	0.994	88.5	14.3	91.5	4.4	80.7	10.9	94.3	2.5
氯苯胺灵	1-500	1.000	104.8	3.2	105.7	3.5	105.9	3.7	99.0	3.5
毒死蜱*	1-500	0.993	90.7	9.6	98.5	3.8	98.1	8.1	94.1	1.4
甲基毒死蜱*	1-500	0.990	94.3	5.9	97.6	4.2	98.4	6.1	96.9	2.1
四螨嗪*	1-500	1.000	111.5	1.8	106.4	5.1	107.7	1.4	107.8	1.4
蝇毒磷	5-500	0.992	83.6	10.1	87.4	4.9	85.7	7.4	96.6	2.0
氟氯氰菊酯-1	2-500	0.998	101.9	5.0	89.1	6.8	83.0	5.2	88.8	3.4
氟氯氰菊酯-2	2-500	0.996	94.4	6.9	92.0	4.5	88.8	5.7	91.9	2.5
氟氯氰菊酯-3	5-500	0.998	94.5	7.8	88.3	6.4	85.4	5.0	93.8	1.4
氟氯氰菊酯-4	5-500	0.996	106.4	5.6	86.9	9.7	89.1	2.9	94.4	0.9

农药	线性范围 (ng/mL)	R ²	牛奶中浓度为 5 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 10 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 50 ng/mL 的 中等浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 100 ng/mL 的 高浓度 QC (n = 4)	
			平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%
氯氰菊酯-1	5-500	0.997	—	—	92.3	7.7	85.7	6.9	91.9	0.5
氯氰菊酯-2	5-500	0.997	—	—	91.0	5.6	91.4	5.9	97.8	1.9
氯氰菊酯-3	2-500	0.996	—	—	97.5	3.5	84.0	5.6	89.3	2.0
氯氰菊酯-4	2-500	0.996	—	—	93.2	2.9	86.6	5.5	91.5	1.4
啉菌环胺*	1-500	0.993	87.8	6.4	93.2	2.3	89.5	7.2	93.7	1.1
<i>o,p'</i> -DDD	1-500	1.000	85.1	7.6	83.5	4.2	81.9	5.8	79.8	1.2
<i>p,p'</i> -DDD	1-500	1.000	81.9	7.9	78.9	3.3	80.3	7.9	77.8	2.2
<i>p,p'</i> -DDE	1-500	0.999	105.9	5.3	84.6	2.6	80.9	6.6	80.6	2.7
<i>o,p'</i> -DDT	1-500	0.997	80.0	7.4	76.5	2.9	75.3	5.8	73.0	1.6
<i>p,p'</i> -DDT	1-500	0.996	81.2	11.3	72.0	3.3	68.7	5.3	67.6	1.7
溴氰菊酯	2-500	0.993	92.3	8.8	95.2	1.1	90.5	2.9	92.8	2.5
甲基内吸磷	5-500	0.991	95.0	11.6	111.0	7.6	90.5	11.0	94.4	3.3
二嗪磷*	1-500	0.995	101.1	5.8	107.0	4.1	101.1	7.2	98.6	1.4
除线磷	1-500	0.993	99.7	5.8	105.3	2.8	98.2	7.0	95.8	1.5
氯硝胺	1-500	0.995	105.9	5.2	106.9	4.4	101.0	5.9	99.3	0.9
狄氏剂	2-500	0.999	92.3	8.5	90.2	5.1	90.3	5.3	87.6	2.1
苯醚甲环唑 I	1-500	0.994	100.5	12.7	99.4	6.4	92.8	4.5	97.2	1.2
苯醚甲环唑 II	1-500	0.992	98.0	8.2	106.6	2.4	93.4	3.7	98.4	1.2
脱叶嘧	1-500	0.997	95.9	4.7	105.1	4.1	108.3	3.8	103.6	0.7
乐果*	2-500	0.996	101.9	7.4	104.0	2.5	90.1	9.7	99.0	2.1
二苯胺*	1-500	0.998	101.5	3.5	103.6	4.4	99.9	6.9	96.4	1.0
硫丹 II (β-异构体)	1-500	0.997	93.0	4.1	91.0	3.7	92.3	4.5	95.2	0.7
硫丹硫酸酯	1-500	0.993	88.5	7.1	86.5	1.1	83.6	5.8	90.9	1.6
异狄氏剂	2-500	0.993	89.3	9.2	91.3	2.6	86.1	8.1	88.2	2.0
乙硫磷	1-500	0.996	90.7	9.1	92.5	1.3	89.3	6.3	94.5	0.9
醚菊酯	1-500	0.992	92.3	6.7	84.6	3.2	79.5	7.3	81.7	1.1
苯线磷砒*	10-500	0.992	77.9	16.2	83.9	2.1	74.6	10.1	82.0	2.6
杀螟硫磷	1-500	0.996	101.7	7.6	101.9	3.1	97.7	7.4	102.3	0.5
甲氰菊酯	2-500	0.993	82.2	13.9	85.4	6.8	79.2	2.3	87.3	3.9
丁苯吗啉*	1-500	0.994	78.6	4.2	78.9	3.8	79.7	7.3	82.3	2.0
丰索磷	2-500	0.995	97.3	4.9	91.8	1.9	83.8	5.9	97.0	0.7
倍硫磷	1-500	0.992	93.9	9.0	102.2	2.4	97.2	7.3	99.8	1.3
氰戊菊酯 I	1-500	0.994	102.5	6.4	92.8	3.2	87.3	7.0	90.0	1.5
氰戊菊酯 II	1-500	0.994	98.8	8.4	92.1	2.5	89.0	5.2	92.5	1.3
氟虫腈*	1-500	0.994	103.5	5.6	101.8	2.4	97.5	4.2	101.8	1.5
氟虫腈亚砒*	1-500	0.995	90.4	5.2	96.1	1.7	97.1	4.7	102.9	1.2
氟虫腈砒	1-500	0.995	99.0	12.4	102.7	2.3	92.6	6.1	100.7	1.3
氟硅唑*	1-500	0.991	90.9	9.8	97.3	2.1	90.4	6.5	100.9	1.2
α-HCH	1-500	0.999	100.2	5.6	104.6	2.7	104.0	7.8	92.4	2.8
β-HCH	1-500	0.999	102.2	6.4	104.9	4.2	106.1	4.8	97.3	1.1
δ-HCH	1-500	0.998	101.8	3.4	104.5	3.0	104.5	3.9	98.6	0.5
γ-HCH	1-500	0.999	102.0	3.3	101.3	5.3	101.9	3.9	95.7	1.6
七氯	1-500	0.996	93.7	2.2	95.4	5.7	94.3	4.6	93.6	0.9

农药	线性范围 (ng/mL)	R ²	牛奶中浓度为 5 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 10 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 50 ng/mL 的 中等浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 100 ng/mL 的 高浓度 QC (n = 4)	
			平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%
七氯环氧化物	2-500	0.994	92.7	8.3	91.8	4.0	93.5	7.0	88.1	1.9
吡唑萘菌胺*	2-500	0.991	101.3	7.6	91.5	4.7	84.4	6.5	93.3	0.4
马拉硫磷	1-500	0.995	92.1	1.6	98.0	2.9	94.5	7.2	99.2	1.8
灭蚜磷	5-500	0.996	103.6	8.3	96.8	7.5	94.2	7.4	98.7	2.5
杀扑磷*	1-500	0.991	99.7	11.2	98.9	2.2	90.8	6.9	98.8	2.0
苯菌酮*	5-500	0.994	95.7	9.3	92.8	2.9	85.4	6.4	94.1	0.6
百治磷	5-500	0.997	86.2	11.0	96.3	9.5	69.3	22.0	85.2	5.1
对硫磷	1-500	0.990	103.4	8.6	102.3	1.0	101.5	7.3	100.3	1.0
(1R)-顺式-氯菊酯	5-500	0.996	83.5	7.1	82.0	5.2	77.9	6.3	77.5	1.7
(1R)-反式-氯菊酯	5-500	0.995	92.3	9.0	82.0	4.2	80.2	8.8	80.2	2.6
稻丰散	1-500	0.996	90.9	2.4	98.1	3.6	95.6	6.1	98.3	1.9
甲拌磷砒*	2-500	0.992	106.5	7.1	94.1	2.8	96.3	8.0	103.0	5.0
伏杀磷	1-500	0.991	91.0	9.9	91.6	2.2	83.9	3.6	93.4	1.6
抗蚜威	1-500	0.993	102.8	6.8	103.9	2.1	100.1	7.3	99.8	0.8
甲基嘧啶磷*	1-500	0.994	84.7	12.1	98.8	4.1	93.7	7.7	94.6	2.8
丙溴磷*	1-500	0.993	82.9	13.1	83.7	4.6	73.6	9.9	82.2	2.9
敌裨	1-500	0.994	94.7	5.5	105.9	2.5	98.0	6.3	102.6	1.0
丙环唑 I	5-500	0.995	113.5	11.1	101.5	2.3	88.6	6.7	88.7	4.0
丙硫磷	1-500	0.991	82.8	7.2	83.2	2.6	80.5	6.5	79.4	1.9
唑菌胺酯*	10-500	0.991	—	—	92.8	12.4	87.1	5.0	101.5	1.3
啉霉胺*	1-500	0.996	101.4	4.9	104.4	2.9	100.9	7.1	98.6	1.3
吡丙醚	1-500	0.997	80.9	12.2	81.1	4.3	74.2	5.0	83.5	2.1
啉硫磷	1-500	0.995	93.9	7.6	94.1	2.3	94.9	7.0	97.3	1.3
啉氧灵*	1-500	0.992	87.0	7.1	88.9	1.0	83.8	5.1	89.6	1.1
皮蝇磷	1-500	0.991	94.5	8.0	101.5	3.1	95.1	7.6	94.3	0.5
氟啉虫胺腈*	2-500	0.998	102.6	4.0	105.8	6.5	105.3	5.2	100.7	2.4
特丁磷	1-500	0.995	103.5	9.0	104.8	1.0	98.0	8.4	100.0	1.2
特丁硫磷砒*	1-500	0.996	98.7	5.8	104.2	4.9	96.9	7.3	95.6	3.0
四氯杀螨砒	1-500	0.997	93.1	8.2	93.3	4.0	85.1	2.1	89.3	2.5
啉菌灵*	1-500	0.994	85.5	6.5	96.8	3.1	88.3	6.8	95.8	1.1
三唑酮*	1-500	0.993	94.2	5.7	104.8	2.7	100.0	7.2	100.9	1.7
三唑磷	2-500	0.990	93.6	8.3	97.3	0.5	87.4	6.3	97.6	0.5

* 使用两种仪器平台 (GC/MS/MS 和 LC/MS/MS) 对农药进行验证

表 4. 使用 LC/MS/MS 得到的牛奶中 95 种农药的方法定量分析结果

名称	线性范围 (ng/mL)	R ²	牛奶中浓度为 5 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 10 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 50 ng/mL 的 中等浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 100 ng/mL 的 高浓度 QC (n = 4)	
			平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%
2,4-D	1-500	0.999	83.1	10.8	87.1	16.0	94.7	2.5	100.3	3.1
2-氯苯甲酸	20-500	0.995	—	—	—	—	98.0	14.5	109.7	14.1
3,6-二氯苯甲酸	1-500	0.996	92.2	9.6	96.6	4.7	103.7	2.4	105.3	1.9
4-羟基百菌清	1-500	0.998	97.2	16.2	102.0	7.8	95.0	5.6	99.6	1.9
啶虫脒*	1-200	0.998	103.8	7.3	108.5	3.0	113.2	0.7	110.3	0.8
涕灭威	1-200	0.999	96.3	5.1	102.3	4.9	114.4	2.2	115.0	1.8
涕灭威砒	1-200	0.999	105.1	2.8	104.6	4.7	110.7	3.6	110.5	2.5
涕灭威亚砒	1-500	1.000	92.6	5.2	98.3	3.2	102.9	1.1	105.7	0.7
氯氨吡啶酸	1-100	0.994	69.7	10.5	85.1	6.2	87.2	1.7	82.9	1.9
双甲脒	1-500	0.997	69.7	9.8	66.0	3.0	64.2	3.5	63.7	1.9
啉菌酯*	1-500	0.999	95.4	4.6	97.7	1.2	99.7	2.1	102.4	1.9
苯达松*	1-500	1.000	91.0	8.6	93.1	6.7	103.2	2.7	105.6	3.0
苯并烯氟菌唑	1-500	0.995	101.6	8.9	107.2	4.4	119.2	3.1	121.7	1.5
联苯肼酯	1-200	0.999	99.2	5.9	104.9	2.5	110.7	0.4	110.9	1.0
联苯肼酯代谢物 B	1-200	0.998	91.2	6.9	91.5	2.8	96.0	1.6	101.3	0.5
联苯菊酯*	1-500	1.000	71.9	8.5	81.1	2.3	84.1	4.7	80.2	7.1
联苯三唑醇*	1-500	0.997	101.9	5.3	106.8	2.4	115.6	0.7	116.2	1.6
啶酰菌胺*	1-500	0.994	102.5	7.2	109.7	1.6	117.8	1.6	117.1	0.4
噻嗪酮*	1-500	0.998	89.7	7.3	94.3	3.3	98.6	1.3	102.3	0.2
甲萘威*	1-500	0.999	96.5	5.1	102.3	4.1	107.8	1.2	108.3	1.3
多菌灵	1-200	0.999	94.3	6.5	94.9	1.7	100.1	1.4	106.9	0.3
氯虫苯甲酰胺*	1-500	0.997	97.3	8.2	103.1	4.4	113.7	0.8	116.0	1.5
毒死蜱*	1-500	0.999	85.3	2.7	91.1	5.6	95.9	1.6	99.1	0.5
甲基毒死蜱*	2-500	0.998	89.7	8.0	98.7	7.2	102.9	2.5	105.8	2.8
四螨嗪*	1-500	0.999	94.8	9.9	98.2	2.6	104.5	1.7	106.6	1.2
噻虫胺	1-500	0.994	103.8	5.2	116.7	3.5	120.1	0.7	111.5	1.4
噻草酮	1-500	1.000	88.9	7.1	89.5	3.0	94.5	0.4	96.7	2.6
氯氟氰菊酯	1-200	0.998	91.1	7.2	103.1	5.2	125.9	1.4	126.3	1.6
氯氰菊酯	1-500	0.995	89.8	4.8	100.6	2.6	110.1	3.3	110.3	1.4
啉菌环胺*	1-500	0.998	89.5	6.7	95.7	2.0	107.9	2.6	107.6	1.6
环丙氨嗪*	1-500	0.999	55.9	9.7	58.1	5.4	64.1	1.7	64.9	1.2
二嗪磷*	1-500	1.000	92.5	3.9	97.7	3.6	103.5	2.7	105.1	0.4
麦草畏	5-500	0.997	—	—	85.3	9.0	82.9	10.7	90.0	11.1
敌敌畏*	5-500	0.999	—	—	101.4	8.5	112.0	2.6	115.2	3.6
苯醚甲环唑	1-500	0.999	93.0	5.1	98.4	4.0	106.5	1.1	107.9	1.6
除虫脲	1-200	0.996	100.2	8.4	107.6	2.7	114.8	1.7	111.3	0.8
乐果*	1-500	0.998	98.4	5.9	100.9	3.1	107.3	1.3	110.4	0.9
呋虫胺	1-500	0.998	96.5	4.1	101.9	4.1	111.0	2.2	110.3	1.3
呋虫胺代谢物 UF	1-200	1.000	88.2	4.6	91.4	2.9	96.4	1.2	98.8	0.3
二苯胺*	20-500	0.999	—	—	—	—	108.2	7.5	123.6	2.5
灭线磷*	1-500	0.998	98.3	5.9	104.5	3.7	111.8	2.0	112.6	1.2
醚菊酯	1-500	0.998	75.1	3.0	85.9	3.1	85.8	3.6	78.8	13.1

名称	线性范围 (ng/mL)	R ²	牛奶中浓度为 5 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 10 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 50 ng/mL 的 中等浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 100 ng/mL 的 高浓度 QC (n = 4)	
			平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%
噁唑菌酮*	1-200	0.995	102.1	7.3	114.0	5.5	125.6	3.0	118.1	2.5
苯线磷	1-500	0.994	96.1	4.2	103.8	1.9	110.2	2.0	114.8	1.1
苯线磷砒*	1-200	0.998	105.9	3.6	110.9	3.8	115.3	1.1	111.4	1.2
苯线磷亚砒	1-500	0.998	101.4	4.1	108.4	2.4	117.9	1.2	114.7	1.1
丁苯吗啉*	1-500	0.999	77.6	0.7	79.8	2.8	86.1	3.8	85.7	0.7
氰戊菊酯	1-500	0.997	89.9	10.1	107.0	5.5	108.4	3.3	108.5	2.4
氟甲腈	1-500	1.000	90.9	7.8	94.8	3.2	100.9	1.6	105.6	0.9
氟虫腈*	1-500	0.999	93.2	2.4	98.2	5.9	104.0	1.9	107.6	1.8
氟虫腈亚砒*	1-500	0.999	89.9	8.5	89.1	5.6	101.4	2.4	106.9	1.0
氟虫腈砒	1-500	1.000	89.8	2.6	96.2	9.4	101.3	3.7	107.3	2.0
氟虫双酰胺	1-500	0.998	91.3	2.3	90.0	6.0	97.4	2.6	100.2	2.9
氟吡菌胺	1-500	0.995	104.6	5.1	109.8	3.7	117.9	2.2	118.4	2.1
氟硅唑*	1-500	0.995	98.0	9.4	107.1	4.2	115.1	2.4	114.6	2.4
噻螨酮	1-500	1.000	91.5	5.1	93.5	2.7	99.5	1.1	99.2	1.3
灭草烟	1-500	0.999	76.0	5.5	81.9	3.0	89.2	2.1	88.7	1.1
吡虫啉	1-200	0.998	98.4	6.4	103.5	3.6	107.1	0.9	108.1	0.9
吡啶萘菌胺*	1-500	1.000	94.2	7.8	96.9	1.5	102.3	0.7	104.9	1.0
醚菌酯	1-200	0.994	94.2	6.2	103.7	6.4	112.2	3.1	110.7	0.7
MCPA	1-500	0.999	82.9	9.1	90.5	6.8	98.0	3.8	101.6	2.6
氟氟虫脒	1-200	0.996	100.8	6.7	112.7	6.2	122.5	2.4	113.8	1.7
甲胺磷*	1-500	0.998	92.9	5.4	98.3	2.7	104.4	1.1	106.3	0.5
杀扑磷*	1-500	0.999	98.0	3.8	103.2	2.1	108.5	1.1	109.0	1.8
苯菌酮*	1-500	1.000	92.6	6.0	93.4	4.0	99.6	2.1	101.5	0.6
双苯氟脒	1-500	0.998	101.1	6.7	104.7	1.3	111.9	1.4	113.5	1.0
杀线威*	1-500	1.000	99.2	5.2	103.7	3.1	108.3	0.5	108.7	1.3
吡噻菌胺	1-500	0.998	94.3	4.8	98.5	3.4	105.1	2.0	107.8	0.9
吡噻菌胺代谢物 (3-(三氟甲基)-1-甲基- 1H-吡唑-4-甲酰胺)	1-200	0.999	94.9	5.2	97.9	2.9	102.6	1.3	108.5	0.6
甲拌磷*	1-500	0.999	89.5	11.8	97.3	1.8	107.1	1.1	109.0	1.6
甲拌磷砒*	1-500	0.996	95.3	2.6	102.8	2.2	111.7	1.4	113.2	0.5
甲拌磷亚砒	1-500	0.999	96.8	5.0	99.8	3.0	106.0	2.1	109.1	1.3
甲基噻啶磷*	1-500	0.999	92.9	4.4	95.8	2.3	100.7	2.6	101.8	1.1
咪鲜胺*	1-500	1.000	92.2	8.5	94.0	2.7	100.8	1.6	102.5	1.0
丙溴磷*	1-500	0.998	94.6	6.8	101.2	1.1	108.0	1.5	108.7	0.4
克螨特	1-500	1.000	93.5	9.6	98.5	2.7	107.7	2.9	107.4	1.5
丙环唑	1-500	0.997	99.5	6.1	102.8	3.5	113.4	3.9	113.2	0.8
丙硫菌唑	1-500	0.999	95.1	6.8	96.6	2.7	99.0	1.6	100.5	1.1
唑菌胺酯*	1-500	1.000	94.8	6.6	98.4	2.5	104.0	1.4	105.3	1.1
啉霉胺*	1-500	0.999	95.2	6.1	99.9	4.1	108.8	1.1	109.8	0.9
啉氧灵*	1-500	0.999	83.1	9.5	85.9	1.6	90.2	1.6	92.1	0.8
苯啉磺草胺	1-200	0.998	104.2	3.5	110.8	2.1	118.1	1.3	114.7	1.6
单甲脒	1-500	0.996	73.7	9.8	87.6	5.3	95.9	2.3	97.4	2.1
螺螨酯*	1-500	1.000	89.2	5.4	92.9	3.1	96.9	1.8	98.8	0.7

名称	线性范围 (ng/mL)	R ²	牛奶中浓度为 5 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 10 ng/mL 的 低浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 50 ng/mL 的 中等浓度 QC (n = 4)		牛奶中浓度为 100 ng/mL 的 高浓度 QC (n = 4)	
			平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%
螺虫乙酯	1-500	0.994	91.7	7.0	107.9	4.1	112.3	3.7	112.2	3.2
螺虫乙酯代谢物 BYI08330-顺式丁烯醇	1-200	1.000	95.9	5.6	100.6	3.2	109.2	0.9	109.5	0.6
氟啶虫胺胍*	1-500	0.998	100.2	5.2	105.5	3.9	112.0	0.7	113.4	1.0
虫酰肼	1-500	0.998	102.4	8.4	109.3	5.9	116.2	6.2	115.3	1.9
特丁硫磷砒*	1-500	1.000	90.5	3.0	95.9	0.9	102.4	2.3	106.6	1.1
特丁硫磷亚砒	1-500	0.993	95.4	6.9	100.8	2.5	107.8	1.6	113.6	0.3
噻菌灵*	1-500	0.996	96.0	6.7	104.6	4.9	112.8	1.4	113.1	2.3
噻虫啉	1-200	1.000	97.9	5.5	101.1	4.0	105.6	1.2	109.0	1.5
噻虫嗪	1-200	0.999	99.8	6.4	108.7	3.6	116.1	0.9	117.9	1.7
三唑酮*	1-200	0.999	96.6	2.3	102.9	3.4	109.8	1.5	108.3	0.7
三唑醇	1-500	0.999	99.9	7.0	104.4	3.0	108.2	0.6	108.0	1.2
噻嗪灵	1-200	0.999	92.7	5.2	102.9	3.8	114.6	2.4	112.6	1.3

* 使用两种仪器平台 (GC/MS/MS 和 LC/MS/MS) 对农药进行验证

结论

开发并验证了一种采用 QuEChERS 萃取和 Agilent Captiva EMR-Lipid 过滤柱净化并通过 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 分析牛奶中的 171 种农药多残留物的快速、可靠且稳定的工作流程。考察了样品前处理程序，并对萃取方法、基质去除、洗脱效率和除水进行了优化。Captiva EMR-Lipid 净化可提供最出色的基质去除效率和最少的仪器污染。整个工作流程可提供令人满意的定量结果，并展示了一种用于分析牛奶中多类别多残留农药的高效解决方案。

参考文献

1. Abou Donia, M. A. et al. Chemical Composition of Raw Milk and the Accumulation of Pesticide Residues in Milk Products. *Global Veterinaria* **2010**, 4(1), 6
2. GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量：
<https://www.codeofchina.com/standard/GB2763-2019.html>
3. Yang, X., Analysis of Formamidone Pesticides and Metabolites in Pork and Porcine Liver Using Agilent Captiva EMR—Lipid and LC/MS/MS (使用 Agilent Captiva EMR-Lipid 和 LC/MS/MS 分析猪肉以及猪肝中的甲脒农药及其代谢物)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-0357EN，**2019**
4. Zhao, L., Determination of Multiclass, Multiresidue Pesticides in Olive Oils by Captiva EMR—Lipid Cleanup and GC/MS/MS (利用 Captiva EMR-Lipid 净化和 GC/MS/MS 对橄榄油中的多类别多残留农药进行测定)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-0405EN，**2018**

附录

GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 的 MRM 参数设置

化合物名称	GC/MS/MS MRM 设置		
	RT (min)	定量离子对	定性离子对
2,4,6-三氯苯酚	7.73	131.8 -> 97.0	96.9 -> 62.0
啶虫脒	27.87	126.0 -> 73.0	152.0 -> 116.1
艾氏剂	19.57	262.9 -> 192.9	254.9 -> 220.0
益棉磷	30.62	132.0 -> 77.1	160.0 -> 77.1
保棉磷	29.35	160.0 -> 77.0	160.0 -> 132.1
啉菌酯	37.06	344.1 -> 329.0	344.1 -> 171.9
苯达松	20.36	119.0 -> 92.0	198.0 -> 119.0
联苯菊酯	28.33	181.2 -> 165.2	181.2 -> 166.2
联苯三唑醇	31.51	170.1 -> 141.1	170.1 -> 115.0
啶酰菌胺	33.36	140.0 -> 112.0	140.0 -> 76.0
噻嗪酮	23.76	104.0 -> 51.0	104.0 -> 77.0
克菌丹	21.42	151.0 -> 80.0	149.0 -> 79.1
甲萘威	18.25	144.1 -> 116.1	144.1 -> 89.0
灭螨猛	21.89	233.9 -> 206.1	206.0 -> 148.1
氯虫苯甲酰胺	28.34	277.8 -> 215.0	277.8 -> 248.8
顺式氯丹	22.55	271.8 -> 236.9	372.8 -> 265.9
氧化氯丹	21.14	114.9 -> 51.1	114.9 -> 87.0
反式氯丹	21.99	271.7 -> 236.9	372.8 -> 265.8
毒虫畏	21.55	266.9 -> 159.1	322.8 -> 266.8
氯苯胺灵	13.31	153.0 -> 90.0	153.0 -> 125.1
毒死蜱	19.99	198.9 -> 171.0	196.9 -> 169.0
甲基毒死蜱	18.10	285.9 -> 93.0	287.9 -> 92.9
四螨嗪	5.28	136.7 -> 102.0	138.7 -> 102.0
蝇毒磷	31.97	210.0 -> 182.0	361.9 -> 109.0
氟氯氰菊酯-1	32.79	226.0 -> 206.0	198.9 -> 170.1
氟氯氰菊酯-2	32.97	226.0 -> 206.0	198.9 -> 170.1
氟氯氰菊酯-3	33.12	226.0 -> 206.0	198.9 -> 170.1
氟氯氰菊酯-4	33.20	226.0 -> 206.0	198.9 -> 170.1
氯氰菊酯-1	33.11	163.0 -> 91.0	163.0 -> 127.0
氯氰菊酯-2	33.20	163.0 -> 91.0	163.0 -> 127.0
氯氰菊酯-3	33.37	163.0 -> 127.0	163.0 -> 91.0
氯氰菊酯-4	33.56	163.0 -> 91.0	163.0 -> 127.0
啉菌环胺	20.90	225.2 -> 224.3	224.2 -> 208.2
环丙氨嗪	15.47	151.0 -> 109.0	165.9 -> 151.0
<i>o,p'</i> -DDD	23.72	235.0 -> 165.2	237.0 -> 165.2
<i>p,p'</i> -DDD	24.93	234.9 -> 165.1	236.9 -> 165.2
<i>p,p'</i> -DDE	23.42	246.1 -> 176.2	315.8 -> 246.0
<i>o,p'</i> -DDT	25.04	235.0 -> 165.2	237.0 -> 165.2
<i>p,p'</i> -DDT	26.27	235.0 -> 165.2	237.0 -> 165.2
溴氰菊酯	36.52	252.9 -> 93.0	250.7 -> 172.0
甲基内吸磷	12.70	88.0 -> 60.0	142.0 -> 78.9

化合物名称	GC/MS/MS MRM 设置		
	RT (min)	定量离子对	定性离子对
二嗪磷	16.42	137.1 -> 84.0	137.1 -> 54.0
除线磷	17.76	278.9 -> 222.9	222.9 -> 204.9
氯硝胺	14.74	206.1 -> 176.0	160.1 -> 124.1
敌敌畏	6.13	109.0 -> 79.0	184.9 -> 93.0
百治磷	13.75	127.0 -> 109.0	127.0 -> 95.0
狄氏剂	23.38	262.9 -> 193.0	277.0 -> 241.0
苯醚甲环唑 I	35.85	322.8 -> 264.8	264.9 -> 202.0
苯醚甲环唑 II	35.98	322.8 -> 264.8	264.9 -> 202.0
脱叶啶	15.25	118.0 -> 58.0	124.0 -> 76.0
乐果	14.85	87.0 -> 46.0	142.9 -> 111.0
二苯胺	12.70	169.0 -> 168.2	168.0 -> 167.2
硫丹 I (α -异构体)	22.42	194.9 -> 159.0	194.9 -> 125.0
硫丹 II (β -异构体)	24.51	206.9 -> 172.0	194.9 -> 124.9
硫丹硫酸酯	26.03	271.9 -> 237.0	273.8 -> 238.9
异狄氏剂	24.16	262.8 -> 193.0	244.8 -> 173.0
乙硫磷	25.19	230.9 -> 129.0	230.9 -> 175.0
醚菊酯	33.92	163.0 -> 107.1	163.0 -> 135.1
灭线磷	12.99	157.9 -> 97.0	157.9 -> 114.0
噁唑菌酮	37.06	197.0 -> 115.0	223.9 -> 196.2
咪唑菌酮	28.62	238.0 -> 237.2	268.0 -> 180.2
苯线磷砒	27.89	319.8 -> 292.0	171.0 -> 107.0
杀螟硫磷	19.17	277.0 -> 260.1	277.0 -> 109.0
甲氰菊酯	28.52	181.1 -> 152.1	207.9 -> 181.0
丁苯吗啉	19.98	128.1 -> 70.1	128.1 -> 110.1
丰索磷	24.77	291.8 -> 156.0	291.8 -> 108.8
倍硫磷	19.90	278.0 -> 109.0	278.0 -> 169.0
氰戊菊酯 I	35.11	167.0 -> 125.1	224.9 -> 119.0
氰戊菊酯 II	35.51	167.0 -> 125.1	224.9 -> 119.0
氟虫腈	21.64	366.8 -> 212.8	368.8 -> 214.8
氟虫腈亚砒	21.38	351.0 -> 254.9	420.0 -> 350.9
氟虫腈砒	23.96	382.8 -> 254.9	384.8 -> 256.8
氟硅唑	23.86	233.0 -> 165.1	233.0 -> 91.0
α -HCH	14.30	216.9 -> 181.0	218.9 -> 183.0
β -HCH	15.34	181.0 -> 145.0	216.9 -> 181.1
δ -HCH	16.50	181.1 -> 145.1	217.0 -> 181.1
γ -HCH	15.56	181.0 -> 145.0	216.9 -> 181.0
七氯	18.28	271.7 -> 236.9	273.7 -> 238.9
七氯环氧化物	21.10	352.8 -> 262.9	354.8 -> 264.9
六氯苯	14.56	283.8 -> 213.9	283.8 -> 248.8
吡唑萘菌胺	31.01	159.0 -> 42.1	159.0 -> 139.0
马拉硫磷	19.65	126.9 -> 99.0	172.9 -> 99.0

化合物名称	GC/MS/MS MRM 设置			化合物名称	GC/MS/MS MRM 设置		
	RT (min)	定量离子对	定性离子对		RT (min)	定量离子对	定性离子对
灭蚜磷	21.63	158.9 -> 131.0	130.9 -> 74.0	丙溴磷	23.30	207.9 -> 63.0	338.8 -> 268.7
虫螨畏	10.43	207.9 -> 180.1	207.9 -> 93.0	敌裨	17.70	161.0 -> 99.0	161.0 -> 90.0
甲胺磷	5.84	141.0 -> 95.0	141.0 -> 79.0	丙环唑 I	26.16	172.9 -> 145.0	172.9 -> 74.0
杀扑磷	22.09	144.9 -> 85.0	144.9 -> 58.1	丙硫磷	23.19	266.9 -> 239.0	308.9 -> 238.9
苯菌酮	30.98	208.9 -> 166.0	394.8 -> 364.8	唑菌胺酯	35.18	132.0 -> 104.0	132.0 -> 77.1
杀线威	11.02	162.0 -> 114.9	98.0 -> 58.0	噁霉胺	16.15	198.0 -> 118.1	198.0 -> 183.1
对硫磷	20.01	139.0 -> 109.0	290.9 -> 109.0	吡丙醚	29.61	136.1 -> 78.1	136.1 -> 96.0
五氯硝基苯	15.76	295.0 -> 237.0	236.9 -> 142.9	啶硫磷	21.63	146.0 -> 118.0	146.0 -> 91.0
(1R)-顺式-氯菊酯	31.61	183.1 -> 168.1	183.1 -> 153.0	啶氧灵	26.03	271.9 -> 237.1	237.0 -> 208.1
(1R)-反式-氯菊酯	31.85	183.1 -> 168.1	183.1 -> 153.0	皮蝇磷	18.64	285.0 -> 269.9	286.9 -> 272.0
稻丰散	21.66	273.7 -> 121.0	273.7 -> 124.9	螺螨酯	31.55	109.1 -> 81.1	109.1 -> 79.1
甲拌磷	14.20	260.0 -> 75.0	230.9 -> 128.9	氟啟虫胺腈	12.70	173.7 -> 104.1	173.7 -> 154.0
甲拌磷砒	19.76	124.9 -> 96.9	153.0 -> 97.0	特丁磷	15.86	230.9 -> 175.0	230.9 -> 129.0
伏杀磷	29.38	182.0 -> 111.0	182.0 -> 102.1	特丁磷砒	21.22	153.0 -> 97.0	198.9 -> 96.9
亚胺硫磷	27.97	160.0 -> 77.1	160.0 -> 133.1	四氯杀螨砒	29.02	158.9 -> 131.0	226.9 -> 199.0
抗蚜威	17.37	166.0 -> 55.1	238.0 -> 166.2	噻菌灵	21.22	201.0 -> 174.0	201.9 -> 175.0
甲基嘧啶磷	19.30	290.0 -> 125.0	232.9 -> 151.0	三唑酮	20.10	208.0 -> 181.1	208.0 -> 111.0
咪鲜胺	32.09	195.9 -> 96.9	180.0 -> 138.0	三唑磷	25.64	161.2 -> 134.2	161.2 -> 106.1

化合物名称	LC/MS/MS MRM 设置					
	RT (min)	母离子	子离子	碎裂电压	碰撞能量	极性
2,4-D	5.79	219.0	161.0	90	15	-
		221.0	163.0		15	
2-氯苯甲酸	4.19	155.0	111.0	65	4	-
		155.0	35.1		10	
3,6-二氯苯甲酸	4.03	204.9	160.9	80	10	-
		204.9	125.0		22	
4-羟基百菌清	4.89	244.9	181.9	146	34	-
		244.9	174.9		30	
啉虫脒	3.60	223.0	126.1	80	18	-
		223.0	99.0		44	
涕灭威	4.52	208.0	116.0	65	6	+
		208.0	89.1		10	
涕灭威砒	2.92	223.1	86.1	80	8	+
		223.1	76.0		0	
涕灭威亚砒	2.85	207.1	131.9	65	2	+
		207.1	105.2		4	
氯氨吡啶酸	2.77	207.0	161.0	90	20	+
		207.0	134.0		32	
双甲脒	14.30	294.2	163.0	90	12	+
		294.2	122.0		32	
啉菌酯	7.11	404.0	372.2	105	10	+
		404.0	344.0		24	
苯达松	4.66	239.0	197.0	105	17	-
		239.0	132.0		25	

化合物名称	LC/MS/MS MRM 设置					
	RT (min)	母离子	子离子	碎裂电压	碰撞能量	极性
苯并烯氟菌唑	9.48	398.1	378.0	90	14	+
		398.1	342.1		18	
联苯肼酯	8.32	301.1	198.2	90	5	+
		301.1	170.1		18	
联苯肼酯代谢物 B	10.78	299.1	213.0	85	10	+
		299.1	197.0		18	
联苯菊酯	15.90	440.2	198.2	100	4	+
		440.2	181.0		14	
联苯三唑醇	10.55	338.1	269.2	70	2	+
		338.1	251.2		6	
啶酰菌胺	7.65	343.2	307.2	140	20	+
		343.2	271.0		35	
噻嗪酮	12.42	306.1	201.2	105	9	+
		306.1	116.0		15	
甲萘威	5.42	202.0	145.0	65	2	+
		202.0	127.1		28	
多菌灵	3.40	192.1	160.1	105	16	+
		192.1	132.1		32	
氯虫苯甲酰胺	6.76	483.9	452.9	105	16	+
		483.9	286.0		12	
毒死蜱	13.05	351.9	199.9	100	15	+
		349.9	197.9		22	
甲基毒死蜱	11.08	322.0	290.0	110	10	+
		322.0	125.0		25	
四螨嗪	10.55	303.0	138.0	80	15	+
		303.0	102.1	110	40	
噻虫胺	3.42	250.0	169.0	90	8	+
		250.0	131.9		8	
噻草酮	11.33	326.2	280.1	90	14	+
		326.2	180.0		22	
氯氟氰菊酯	13.99	467.1	450.1	90	4	+
		467.1	225.0		12	
氯氰菊酯	14.18	435.1	193.0	100	10	+
		433.1	191.0		12	
啉菌环胺	9.51	226.1	108.1	140	24	+
		226.1	93.1		40	
环丙氨嗪	2.64	167.0	125.0	120	20	+
		167.0	108.0		15	
二嗪磷	10.37	305.1	169.0	105	26	+
		305.1	153.1		24	
麦草畏	4.20	221.0	177.0	60	2	-
		219.0	175.0		2	
敌敌畏	5.04	221.0	109.0	100	12	+
		221.0	95.1		32	
苯醚甲环唑	11.08	406.0	251.1	120	25	+
		406.0	188.1		46	

化合物名称	LC/MS/MS MRM 设置					
	RT (min)	母离子	子离子	碎裂电压	碰撞能量	极性
除虫脲	9.09	311.0	158.0	80	18	+
		311.0	141.0		46	
乐果	3.70	230.0	199.0	70	4	+
		230.0	171.0		12	
呋虫胺	2.82	203.1	157.0	85	2	+
		203.1	129.0		6	
呋虫胺代谢物 UF	2.83	159.1	102.1	85	10	+
		159.1	67.1		22	
二苯胺	8.42	170.1	93.1	115	32	+
		170.1	92.6		24	
灭线磷	9.02	243.0	173.1	90	12	+
		243.0	131.0		16	
醚菊酯	15.79	394.2	359.2	100	12	+
		394.2	177.2		13	
噁唑菌酮	10.14	392.0	331.1	75	6	+
		392.0	238.1		18	
苯线磷	9.30	304.1	234.0	120	16	+
		304.1	217.1		20	
苯线磷砷	5.15	336.1	308.0	110	12	+
		336.1	266.0		16	
苯线磷亚砷	5.02	320.1	233.0	115	20	+
		320.1	171.1		16	
丁苯吗啉	6.99	304.0	147.0	120	30	+
		304.0	130.0		30	
氰戊菊酯	14.80	437.2	181.0	90	38	+
		437.2	167.0		14	
氟甲腈	8.80	387.0	351.0	90	14	-
		387.0	331.0		34	
氟虫腈	9.24	435.0	330.0	70	12	-
		435.0	250.0		28	
氟虫腈亚砷	9.50	419.2	383.2	80	18	-
		419.2	262.0		13	
氟虫腈砷	9.92	450.9	415.0	100	9	-
		450.9	282.0		25	
氟虫双酰胺	9.61	681.0	274.0	101	14	-
		681.0	271.9		14	
氟吡菌胺	8.02	385.0	147.0	112	60	+
		382.9	172.9	110	32	
氟硅唑	9.26	316.0	247.2	120	15	+
		316.0	219.1		26	
噁唑酮	13.11	353.0	228.1	90	12	+
		353.0	194.1		24	
灭草烟	3.47	262.1	217.0	121	22	+
		262.1	69.2		30	
吡虫啉	3.36	256.0	209.1	80	12	+
		256.0	175.1		22	

化合物名称	LC/MS/MS MRM 设置					
	RT (min)	母离子	子离子	碎裂电压	碰撞能量	极性
吡唑萘菌胺	11.17	360.0	320.0	75	10	+
		360.0	244.1		20	
醚菌酯	7.44	300.1	253.0	85	2	+
		300.1	222.0		10	
MCPA	6.10	201.0	143.0	100	15	-
		199.0	141.0		15	
氰氟虫腙	12.29	507.0	287.1	150	20	+
		507.0	267.0		40	
甲胺磷	2.75	142.0	125.0	85	10	+
		142.0	94.1		12	
杀扑磷	6.71	302.9	145.0	55	6	+
		302.9	85.1		20	
苯菌酮	10.38	409.1	226.9	106	22	+
		409.1	209.0		14	
双苯氟脲	11.55	493.1	310.0	90	16	+
		493.1	158.1		18	
杀线威	2.94	237.1	220.0	50	2	+
		237.1	90.0		2	
吡噻菌胺	9.36	360.1	276.0	90	14	+
		360.1	256.0		22	
吡噻菌胺代谢物	3.05	194.1	174.0	80	6	+
		194.1	154.0		14	
甲拌磷	10.69	261.0	199.0	60	2	+
		261.0	75.1		6	
甲拌磷砒	6.07	293.0	171.0	80	6	+
		293.0	143.0		15	
甲拌磷亚砒	5.92	277.0	199.0	80	5	+
		277.0	171.0		12	
甲基嘧啶磷	10.72	306.0	164.2	130	24	+
		306.0	136.1		32	
咪鲜胺	10.42	376.0	308.0	70	4	+
		376.0	265.9		12	
丙溴磷	11.99	374.9	347.0	120	9	+
		373.0	344.9		10	
克螨特	13.55	368.1	81.0	82	44	+
		368.0	231.1		1	
丙环唑	10.29	342.0	158.9	115	36	+
		342.0	123.1		56	
丙硫菌唑	9.10	312.1	125.0	111	46	+
		312.1	70.0		26	
唑菌胺酯	10.44	388.0	194.1	95	6	+
		388.0	163.1		20	
啉霉胺	7.57	200.1	167.9	120	28	+
		200.1	107.1		20	
啉氧灵	12.89	308.0	214.1	120	40	+
		308.0	197.0		36	

化合物名称	LC/MS/MS MRM 设置					
	RT (min)	母离子	子离子	碎裂电压	碰撞能量	极性
苯噻磺草胺	7.00	501.1	459.0	160	8	+
		501.1	349.0		24	
单甲脒	3.14	163.1	122.0	116	10	+
		163.1	107.0		18	
螺螨酯	14.10	411.1	313.0	110	6	+
		411.1	213.1		36	
螺虫乙酯	8.69	374.1	330.3	117	10	+
		374.1	302.2		14	
螺虫乙酯代谢物	5.65	302.2	270.1	131	22	+
		302.2	216.0		34	
氟啶虫胺腈	3.81	278.2	174.1	95	8	+
		278.2	154.1		32	
虫酰肼	9.40	353.0	297.2	95	5	+
		353.0	133.1		15	
特丁硫磷砷	7.20	321.0	171.0	80	5	+
		321.0	142.9		20	
特丁硫磷亚砷	7.30	305.1	186.9	50	10	+
		305.1	96.9		50	
噻菌灵	3.68	202.0	175.1	151	22	+
		202.0	131.1		30	
噻虫啉	3.86	253.0	126.0	100	20	+
		253.0	99.1		44	
噻虫嗪	3.11	292.0	211.1	85	10	+
		292.0	181.1		28	
三唑酮	8.13	294.1	225.0	111	2	+
		294.1	197.0		6	
三唑醇	8.50	298.1	70.1	70	10	+
		296.1	227.2		6	
噻嗪灵	6.76	434.9	389.9	110	12	+
		434.9	214.9		28	

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

DE.4167708333

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, 2020
2020年6月24日, 中国出版
5994-2038ZHCN

