

烟草中的多农药残留分析

安捷伦三重四极杆 GC/MS/MS 烟草农残分析仪

应用简报

食品检测与农业

作者

陈显予和翟晨湫
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

在 Agilent 7000C 三重四极杆 GC/MS 上开发与评估的多反应监测 (MRM) 方法可用于烟草中 162 种农药的分析。此系统配备多模式进样口，在不分流模式下的进样量为 1 μ L。系统应用柱中反吹技术以省时高效地去除 GC 色谱柱中的低挥发性基质组分。此举可缩短分析时间并可防止质谱离子源的污染。实验中采用改进的 QuEChERS 样品前处理技术，并分析了大量烟草样品用于方法验证。研究的关键性能参数包括线性、回收率、%RSD、检测限 (LOD) 以及定量限 (LOQ)。

在假定所有烟草样品中的含水量均为零的前提下，本研究结果表明在 0.05 和 0.5 mg/kg（农药:烟草，w:w）浓度下，95% 以上的被测试农药拥有出色的回收率 (70-120%)，并且大多数农药得到了 0.01 mg/kg 或更低的 LOQ。同时我们在 0.01 - 2 mg/kg（农药:烟草，w:w）范围内获得了出色的线性。在烟草基质中接近 LOQ 浓度和 0.1 mg/kg 浓度下的 7 次重复性进样试验中，我们也得到了出色的重现性。



Agilent Technologies

前言

烟草作为世界上主要的高价值作物之一，极易受到害虫袭击，因此农民采用了多种农药作为害虫防范措施。种植过程中烟草上的农药残留可能在采摘时仍残留于叶片中，甚至安然度过采后加工处理过程最终出现在终产品中。对使用农药可能威胁人类健康的担忧促使全球的烟草行业更加重视烟草中农药残留的风险。为保护消费者权益并控制农药残留限量，相关部门已发布 118 种农药的指导性残留限量 (GRL) [1]。

烟草中的多农药残留分析在样品前处理和分析检测方面都具有极大挑战。由于三重四极杆平台上的串联质谱 (MS/MS) 可以将干扰降至最低，因此非常适用于对此类复杂基质中的痕量目标化合物进行筛查、确认与定量分析。GC/MS/MS 技术提供更好的灵敏度，因此可显著降低系统检测限。对于烟草基质中的目标农药分析，Agilent 7000C 三重四极杆 GC/MS/MS 烟草农残分析仪附带了 162 种农药的全套分析方法。它还包括一个针对 1000 多种化合物的安捷伦农药与环境污染物的 MRM 数据库（部件号 G9250AA），可使分析任务更加简单与高效。

由于 QuEChERS 样品前处理技术 [2,3,4] 极具吸引力的特性（简称为快速、简便、经济、高效、耐用和安全），它在农药多残留分析领域的应用已迅速得到世界范围内的广泛认可。研究通过 GC/MS 对 QuEChERS 萃取液中的多种农药残留进行测定。安捷伦 Bond Elut QuEChERS 萃取试剂盒已对不同基质中的常用农药表现出优异的回收率 [5]。然而，经 QuEChERS 处理后的烟草萃取液仍非常复杂，其中含有包括高沸点天然化合物在内的各种基质残留。

GC/MS/MS 分析中使用的 QuEChERS 萃取液会引起气相色谱分析色谱柱和质谱离子源的污染与性能下降。因此峰形较差、保留时间漂移以及活性分析物的响应丢失将进一步导致数据质量降低。这类萃取物也会导致分析柱使用寿命缩短，且需要频繁对质谱系统进行维护。为获得农药分析的较低定量限，应当使用最出色的技术和备件以获得可靠结果并保护分析柱和质谱离子源。

气相色谱柱的反吹功能可以确保基质中的高沸点化合物不会流经色谱柱，从而减少色谱柱流失，消除鬼峰，并将质谱仪的污染降至最低。由于色谱柱反吹可显著缩短分析时间并减少色谱柱两端的切割以及质谱离子源清洗的频率，因此对于烟草萃取物分析十分有益。安捷伦微板流路技术 (CFT) 使色谱柱反吹逐渐普及 [6]。

安捷伦超高惰性脱活工艺显著提高了玻璃毛衬管的惰性与稳定性。玻璃毛表面已经过彻底脱活。带玻璃毛的超高惰性不分流衬管在多种基质中的活性与难分析农药的定量分析中展现了出色的惰性。带玻璃毛的超高惰性衬管为样品流路提供更佳保护，从而延长了色谱柱寿命并减少了质谱离子源的维护频率 [7]。

本应用简报描述了使用柱中反吹和 7000C 三重四极杆 GC/MS 测定烟草中 162 种农药残留的研究。农药的选择依据为是否存在于 CORESTA GRL 列表 [1] 以及中国烟草种植禁用或推荐农药列表中 (YQ/T 47.1 - 2014) [12]。

实验部分

在采用 QuEChERS 方法萃取的烟草基质空白中加入农药工作溶液。随后通过采用多反应监测 (MRM) 的 GC/MS/MS 分析基质匹配工作校准标样。实验利用 0.01 - 2 mg/kg 范围内的校准曲线评估线性。采用 QuEChERS 对加入已知浓度农药溶液的烟草空白样品进行萃取，用于回收率、样品重复性、检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 的研究。在所有研究中单位 mg/kg 均指农药:烟草重量 (w:w)，并假定烟草样品中的含水量为零。

化学品与试剂

所有试剂和溶剂均为 HPLC 或分析纯级。

试剂溶液制备

采用乙腈:甲苯 (2:1, v:v) 溶剂混合并稀释农药储备溶液以制备农药复合中间溶液 (2 µg/mL)。采用乙腈:甲苯 (2:1, v:v) 溶剂稀释内标 (ISTD) 储备液以制备内标中间溶液 (20 µg/mL)。

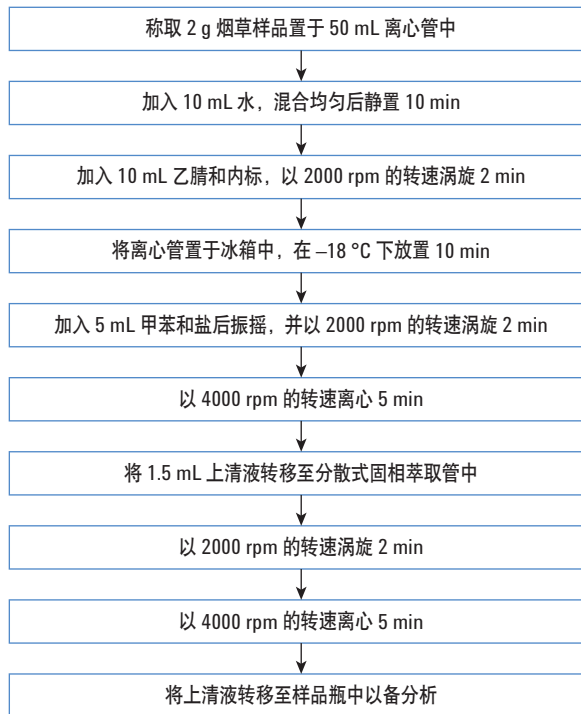
农药工作溶液用于基质匹配标准品的制备。工作溶液含有恒定浓度的内标以及适当浓度的农药分析物。农药复合中间溶液 (2 µg/mL)、内标中间溶液 (20 µg/mL) 和乙腈:甲苯 (2:1, v:v) 溶液可用于制备工作溶液。

基质匹配工作校准标样来自样品前处理步骤中所述的烟草空白萃取液。添加适当农药工作溶液以制得 0.01 - 2 mg/kg (农药:烟草, w:w) 浓度范围的基质匹配工作校准标样, 其中假定空白烟草样品中的含水量为零。

样品前处理

烟草萃取液的前处理根据改进版的欧盟 QuEChERS 方法进行。2 g 烟草依次采用 10 mL 乙腈进行萃取, 采用 5 mL 甲苯进行稀释, 采用安捷伦 Bond Elut QuEChERS 萃取试剂盒 (部件号 5982-5650) 进行萃取, 并采用安捷伦 Bond Elut QuEChERS 分散式固相萃取试剂盒 (部件号 5982-5022) 进行净化。在萃取前将内标加入样品中以控制整个分析过程。QuEChERS 程序如下所示。

除不加内标溶液以及 1 mL 最终上清液在氮气流中被吹至近干外, 空白烟草萃取液的制备方式均与样品处理步骤相同。



仪器

本研究使用 Agilent 7890A 气相色谱联用带电子电离源 (EI) 的 7000C 三重四极杆质谱。气相色谱系统配备了电子气路控制器 (EPC)、多模式进样口 (MMI)、Agilent 7693A 自动液体进样器以及基于由辅助 EPC 模块控制的 Ultimate 吹扫两通的反吹系统。两根 15 m 的 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性气相色谱柱用于分离分析物并提供通至检测器的高度惰性流路。使用安捷伦 MassHunter 软件进行仪器控制以及定性、定量数据分析。保留时间锁定保证了无需调整 MRM 分组的时间片段窗口 [8]。运行时间为 40.5 min，并附加 5 min 的反吹时间。

安捷伦 MRM 数据库通过选择具有最小基质干扰和最大响应的 MRM 离子对以协助建立目标分析物的质谱采集方法。对每种农药来说，可选择两个 MRM 离子对用于定量和定性分析，并同时优化碰撞能量。但为使基质效应最小化，在不同的烟草基质中可使用不同离子对进行定量。因此，在建立定量方法前查看基质中的数据至关重要。

表 1 列出了本研究中使用的仪器参数。表 2 列出消耗品备件，表 3 则按字母表顺序列出了农药及其定量和定性离子对以及每对离子对的碰撞能量。

表 1. 仪器与分析条件

气相色谱条件	
色谱柱 1	Agilent J&W DB-5ms UI, 15 m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 122-5512UI), 连接 MMI 和辅助 EPC
色谱柱 2	Agilent J&W DB-5ms UI, 15 m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 122-5512UI), 连接辅助 EPC 和真空系统
载气	氦气
进样模式	不分流
进样量	1 μL
溶剂清洗	进样前 溶剂 A 2 次, 乙腈, 最大体积 溶剂 B 2 次, 甲苯, 最大体积 进样后 溶剂 A 5 次, 乙腈, 最大体积 溶剂 B 5 次, 甲苯, 最大体积
样品清洗	1 × 3 μL
样品抽取次数	3
进样速度	快速
MMI 温度程序	70 °C 保持 0 min, 然后以 240 °C/min 的速率升至 280 °C 直到分析结束
分流出口吹扫流速	50 mL/min, 自 1.25 min 处开始
载气节省模式	开启, 10 min 后降至 20 mL/min
隔垫吹扫流量	3 mL/min
柱温箱升温程序	60 °C 保持 1 min, 然后以 40 °C/min 升至 120 °C, 再以 5 °C/min 升至 310 °C
色谱柱 1 流量	1 mL/min
色谱柱 2 流量	1.2 mL/min
保留时间锁定	甲基毒死蜱锁定于 18.700 min
运行时间	40.5 min
后运行	310 °C 保持 5 min, 辅助 EPC 压力 50 psi, 进样口压力 2 psi
质谱条件	
质谱离子源	EI, -70 eV
离子源温度	300 °C
四极杆温度	180 °C
传输线温度	280 °C
溶剂延迟	3.75 min
淬灭气 (氦气) 流量	2.25 mL/min
碰撞气 (氦气) 流量	1.5 mL/min
采集模式	多反应监测
MS1/MS2 分辨率	宽
时间段	参考表 3
采集参数	参考表 3
表 2. 消耗品备件	
样品瓶	棕色, 带书写签, 100/包 (部件号 5182-0716)
样品瓶盖	蓝色螺口盖, 100/包 (部件号 5182-0717)
样品瓶内插管	150 μL 玻璃内插管, 带聚合物支脚, 100/包 (部件号 5183-2088)
隔垫	高级绿色隔垫, 50/包 (部件号 5183-4759)
进样口衬管	4 mm 内径超高惰性不分流单细径锥衬管, 带玻璃毛 (部件号 5190-2293)
安捷伦 Bond Elut QuEChERS 萃取试剂盒英文版	部件号 5982-5650
安捷伦 Bond Elut QuEChERS 分散固相萃取试剂盒	部件号 5982-5022

表 3. 目标农药的定量和定性 MRM 离子对*

化合物	定量		定性		化合物	定量		定性	
	离子对	CE	离子对	CE		离子对	CE	离子对	CE
3-羟基克百威	180.0 → 137.0	15	137.0 → 107.0	15	二嗪磷	304.0 → 179.0	15	137.1 → 84.0	10
乙酰甲胺磷	136.0 → 42.0	5	142.0 → 96.0	5	敌敌畏	184.9 → 93.0	10	185.0 → 109.0	15
啶虫脒	152.0 → 116.1	15	126.0 → 73.0	25	氯硝胺	160.1 → 124.1	10	206.1 → 176.0	10
阿拉酸式苯-S-甲基	135.0 → 63.1	20	182.0 → 181.1	5	狄氏剂	262.9 → 193.0	35	262.9 → 191.0	35
甲草胺	237.0 → 160.1	5	269.0 → 188.0	5	苯醚甲环唑	322.8 → 264.8	15	264.9 → 202.0	20
艾氏剂	262.9 → 192.9	35	262.9 → 190.9	35	除虫脲	153.0 → 125.0	15	153.0 → 91.0	30
α-硫丹	262.8 → 192.9	30	195.0 → 160.0	10	甲氟磷	110.0 → 47.0	35	153.0 → 110.0	10
莠去津	214.9 → 58.1	10	214.9 → 200.2	5	菌核净	187.0 → 152.0	5	243.0 → 187.0	10
益棉磷	160.0 → 77.1	20	160.0 → 77.0	20	乐果	86.9 → 46.0	15	92.9 → 63.0	10
保棉磷	160.0 → 77.1	20	132.0 → 51.0	30	烯酰吗啉 (E)	301.0 → 139.0	15	300.9 → 165.0	10
噁菌酯	344.1 → 171.9	40	344.1 → 329.0	15	烯酰吗啉 (Z)	301.0 → 139.0	15	300.9 → 165.0	10
苯霜灵	266.0 → 148.1	5	233.9 → 146.0	20	双苯醚草胺	167.1 → 165.1	20	167.1 → 152.1	15
乙丁氟灵	292.0 → 264.0	5	292.0 → 206.0	10	乙拌磷	88.0 → 60.0	5	142.0 → 81.0	10
丙硫克百威	190.0 → 102.0	10	190.0 → 74.0	20	乙拌磷砒	213.0 → 96.9	15	152.9 → 97.0	10
β-硫丹	241.0 → 206.0	25	206.9 → 172.0	15	乙拌磷亚砒	97.0 → 65.0	20	212.0 → 97.0	30
联苯菊酯	181.2 → 165.2	25	181.2 → 166.2	10	硫丹硫酸酯	271.9 → 237.0	15	273.8 → 238.9	15
联苯三唑醇	170.1 → 141.1	20	170.1 → 115.0	40	异狄氏剂	262.8 → 193.0	35	263.0 → 228.0	20
除草定	205.0 → 188.0	15	207.0 → 190.0	15	苯硫磷	157.0 → 110.0	15	141.0 → 77.1	15
溴硫磷	330.8 → 315.8	15	328.8 → 313.8	15	乙硫磷	230.9 → 129.0	20	231.0 → 175.0	10
仲丁灵	266.0 → 220.2	10	266.0 → 174.2	20	灭线磷	157.9 → 97.0	15	157.9 → 114.0	5
硫线磷	158.8 → 97.0	15	157.9 → 96.9	15	噁唑菌酮	329.9 → 223.9	10	330.0 → 224.0	5
敌菌丹	310.8 → 78.8	15	150.0 → 71.9	5	苯线磷 (phenamiphos)	303.0 → 154.0	15	303.0 → 180.0	20
克菌丹	116.9 → 82.0	30	149.0 → 70.0	15	苯线磷砒	319.8 → 292.0	10	291.8 → 214.0	10
甲萘威	144.0 → 115.1	20	144.0 → 116.1	10	苯线磷亚砒	304.0 → 196.0	5	304.0 → 122.0	15
克百威	221.0 → 164.0	10	164.0 → 103.0	25	皮蝇磷 (Ronnel)	285.0 → 269.9	15	286.9 → 272.0	15
丁硫克百威	118.0 → 76.0	5	160.0 → 62.0	20	杀螟硫磷	277.0 → 260.1	5	277.0 → 109.0	15
灭螨猛	233.9 → 206.1	10	233.9 → 148.1	25	丰索磷	291.8 → 156.0	15	292.8 → 96.8	20
(oxythioquinox)					倍硫磷	278.0 → 169.0	15	278.0 → 109.0	15
氟虫苯甲酰胺	278.0 → 249.0	25	278.0 → 215.0	30	倍硫磷砒	309.9 → 105.0	10	124.9 → 47.0	10
氯丹 (顺式)	372.9 → 265.9	20	271.9 → 236.9	15	倍硫磷亚砒	125.0 → 47.0	10	278.0 → 109.0	15
氯丹 (反式)	271.7 → 236.9	15	372.8 → 265.8	15	氟戊菊酯	224.9 → 119.0	15	167.0 → 125.1	5
杀虫脒	151.9 → 117.1	10	180.9 → 140.0	15	氟氟戊菊酯	156.9 → 107.1	15	198.9 → 107.0	25
毒虫畏	266.9 → 159.1	15	268.9 → 161.0	15	氟节胺	143.0 → 107.1	20	157.0 → 109.0	25
草枯醚	316.6 → 286.6	15	316.6 → 195.6	25	灭菌丹	260.0 → 130.0	15	261.8 → 130.1	15
克氯苯	251.1 → 139.1	15	139.1 → 75.1	30	地虫硫磷	245.9 → 137.0	5	245.9 → 109.0	15
百菌清	263.8 → 133.0	40	264.0 → 168.0	25	安硫磷	124.9 → 47.0	15	170.0 → 93.0	5
毒死蜱	196.9 → 169.0	15	198.9 → 171.0	15	林丹	219.0 → 183.0	5	181.0 → 145.0	15
甲基毒死蜱	285.9 → 92.9	20	124.9 → 47.0	15	α-六六六	216.9 → 181.0	5	219.0 → 183.0	5
氯酞酸甲酯 (DCPA)	300.9 → 223.0	25	298.9 → 221.0	25	β-六六六	218.9 → 183.1	5	219.0 → 183.0	5
异噁草酮	125.0 → 89.0	15	204.0 → 78.0	30	δ-六六六	217.0 → 181.1	5	219.0 → 183.1	5
氟氯氟菊酯	226.0 → 206.0	15	162.9 → 127.0	5	七氯	271.7 → 236.9	15	273.7 → 238.9	15
λ-氟氯氟菊酯	208.0 → 181.0	5	181.1 → 152.0	25	环氧七氯 (顺式)	352.8 → 262.9	15	354.8 → 264.9	15
氟氯菊酯	165.1 → 127.1	5	163.1 → 127.1	5	环氧七氯 (反式)	182.9 → 118.9	25	289.0 → 219.0	30
棉隆	161.9 → 89.0	5	89.0 → 46.0	15	庚烯磷	124.0 → 89.0	10	124.0 → 63.0	35
二溴氯丙烷	157.0 → 75.0	5	155.0 → 75.0	5	六氯苯	283.8 → 213.9	30	281.8 → 211.9	30
溴氟菊酯	252.9 → 93.0	15	253.0 → 174.0	5	茚虫威	202.9 → 134.0	15	203.0 → 78.0	30
内吸磷-O	88.0 → 60.0	5	171.0 → 115.0	10	异稻瘟净	245.9 → 91.0	15	203.9 → 91.0	5
内吸磷-S	88.0 → 60.0	5	126.0 → 65.0	10	异菌脲	313.8 → 55.9	20	313.8 → 244.9	10
甲基内吸磷	88.0 → 60.0	5	142.0 → 78.9	10	氯唑磷	257.0 → 119.0	15	257.0 → 162.0	5
砒吸磷	169.1 → 109.0	15	169.1 → 125.1	5	异丙乐灵	264.0 → 222.2	5	238.0 → 165.2	10

*注：对于具有多个伪峰的分析物，对响应最高的伪峰进行分析与定量。

表 3. 目标农药的定量和定性 MRM 离子对*

化合物	定量		定性		化合物	定量		定性	
	离子对	CE	离子对	CE		离子对 ^c	CE	离子对	CE
稻瘟灵	162.1 → 85.0	20	189.1 → 89.0	20	二甲戊灵 (penoxaline)	251.8 → 162.2	10	251.8 → 161.1	15
溴苯磷	377.0 → 362.0	20	376.8 → 361.8	20	氯菊酯	163.0 → 127.0	5	183.1 → 165.1	10
马拉硫磷	172.9 → 99.0	15	126.9 → 99.0	5	甲拌磷	121.0 → 47.0	30	260.0 → 75.0	10
甲霜灵	234.0 → 146.1	20	234.0 → 174.1	10	伏杀硫磷	182.0 → 75.1	30	182.0 → 111.0	15
甲胺磷	141.0 → 64.0	20	141.0 → 95.0	5	磷胺 (E)	264.0 → 127.0	15	264.0 → 72.0	10
杀扑磷	144.9 → 85.0	5	144.9 → 58.1	15	磷胺 (Z)	264.0 → 127.0	15	192.9 → 127.0	5
甲硫威	168.0 → 109.1	15	168.0 → 91.0	30	增效醚	176.1 → 103.1	25	176.1 → 131.1	15
甲硫威砒	200.0 → 121.0	15	185.0 → 121.0	5	抗蚜威	238.0 → 166.2	10	166.0 → 55.1	20
灭多威	105.0 → 88.0	5	105.0 → 58.0	10	甲基嘧啶磷	290.0 → 125.0	20	232.9 → 151.0	5
烯虫酯	153.0 → 111.1	5	153.0 → 83.0	20	丙溴磷	338.8 → 268.7	15	207.9 → 63.0	30
甲氧滴滴涕	227.0 → 169.1	25	227.0 → 141.1	40	残杀威	110.0 → 63.0	25	110.0 → 64.0	15
异丙甲草胺	238.0 → 162.2	10	162.2 → 133.2	15	丙硫磷	308.9 → 238.9	15	266.9 → 239.0	5
速灭磷	127.0 → 95.0	15	192.0 → 127.0	10	吡菌磷	221.0 → 193.1	10	232.0 → 204.1	10
兹克威	165.1 → 134.0	10	165.1 → 150.0	15	噻硫磷	298.0 → 156.0	20	157.0 → 102.0	30
灭蚊灵	271.8 → 236.8	15	273.8 → 238.8	15	精噻禾灵	371.8 → 298.9	10	163.0 → 136.0	10
久效磷	192.0 → 127.1	10	127.1 → 95.0	15	八甲磷	153.1 → 46.1	15	199.0 → 92.0	5
膈菌唑	179.0 → 125.1	10	150.0 → 123.0	15	七氟菊酯	177.1 → 87.0	30	177.1 → 127.1	15
二溴磷	144.9 → 109.0	15	184.9 → 93.0	15	氟苯脲	197.0 → 135.0	30	197.0 → 142.0	25
二溴磷	271.0 → 72.1	15	128.0 → 72.1	5	特丁硫磷	230.9 → 129.0	20	230.9 → 175.0	10
除草醚	202.0 → 139.1	20	282.9 → 253.0	10	特丁硫磷砒	264.0 → 97.0	25	199.0 → 97.0	20
<i>o,p'</i> -DDD	235.0 → 165.2	20	237.0 → 165.2	20	杀虫畏	330.8 → 108.9	15	328.8 → 108.9	15
<i>o,p'</i> -DDE	246.0 → 176.2	30	248.0 → 176.2	30	三氯杀螨砒	158.9 → 111.0	20	353.8 → 226.8	10
<i>o,p'</i> -DDT	235.0 → 165.0	20	237.0 → 165.0	20	噻虫嗪	212.0 → 139.0	15	212.0 → 125.0	10
氧乐果	155.9 → 110.0	5	155.9 → 79.0	20	虫线磷	143.0 → 79.0	10	175.0 → 79.0	10
噁霜灵	163.0 → 132.1	5	232.9 → 146.1	10	三唑酮	208.0 → 181.1	5	208.0 → 111.0	20
杀线威	98.0 → 58.0	10	145.0 → 71.9	20	三唑醇	168.0 → 70.0	10	128.0 → 65.0	25
<i>p,p'</i> -DDD	235.0 → 165.0	20	237.0 → 165.0	20	三唑磷	257.0 → 162.1	5	161.2 → 134.2	5
<i>p,p'</i> -DDE	315.8 → 246.0	15	246.1 → 176.2	30	敌百虫	145.0 → 109.0	12	109.0 → 79.0	10
<i>p,p'</i> -DDT	235.0 → 165.0	20	237.0 → 165.0	20	杀铃脲	139.0 → 75.0	30	139.0 → 111.0	15
对硫磷	290.9 → 109.0	10	138.9 → 109.0	5	氟乐灵	305.9 → 264.0	5	290.0 → 248.0	5
甲基对硫磷	262.9 → 109.0	10	232.9 → 109.0	10	烯效唑	234.1 → 137.0	15	234.1 → 165.1	10
戊菌唑	248.0 → 192.1	15	248.0 → 157.1	25	蚜灭磷	141.9 → 78.9	10	145.0 → 87.0	5

注：对于具有多个伪峰的分析物，对响应最高的伪峰进行分析与定量。

结果与讨论

回收率

表 4 显示了浓度分别为 0.05 和 0.5 mg/kg 的烟草样品三次重复分析的平均回收率。95% 以上的农药在两个浓度下均显示出优异回收率——处于 70 - 120% 的范围内。70 - 120% 以内的平均回收率和 20% 以内的 RSD 代表农残分析中广为接受的验证标准，而其他标准也可根据分析目的被使用与证明。例如，农药数据项目 (PDP) 要求 PDP 样品的分析方法平均回收率应介于 50 - 150% 之间 [9]，因为此项目的主要目的是提供暴露数据并尽可能多地将农药纳入多残留方法中。

如果结果重现性较好 (RSD ≤ 20%)，则回收率落在 70 - 120% 范围之外的一些化合物仍可通过 QuEChERS 进行分析，但可能需要特别关注。克菌丹、百菌清、除虫脲和灭菌丹等化合物对碱敏感，甚至在乙腈中处于不稳定状态。它们与碱性化合物共存时易于降解（在较高 pH 下），它们在基质中的回收率以及分析中的精确度通常会有一些问题。尽管本研究中未使用克菌丹-d6 和灭菌丹-d4 等这类农药的相应内标，但在进样数超过 40 的较大批量样品分析时，仍建议添加此类内标 [10] 以控制回收率并确保结果的可靠性。丙硫克百威和丁硫克百威等化合物对酸性敏感且易在较低 pH 下降解。

表 4. 方法验证数据: 162 种农药的线性、回收率 (n = 3)、%RSD (n = 3)、LOD 和 LOQ

农药	线性		回收率和 %RSD				LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			0.05 mg/kg		0.5 mg/kg			
	线性范围 (mg/kg)	R ²	回收率 (%)	%RSD	回收率 (%)	%RSD		
3-羟基克百威	0.01-2	0.9958	95.26	11.98	106.21	6.17	0.0416	0.1388
乙酰甲胺磷	0.01-2	0.9973	78.95	9.89	76.12	4.11	0.0036	0.0121
啶虫脒	0.01-2	0.9985	101.3	2.34	107.03	2.11	0.0074	0.0246
阿拉酸式苯-S-甲基	0.01-2	0.9976	88.61	0.48	98.16	1.65	0.0014	0.0045
甲草胺	0.01-2	0.9984	99.29	3.2	100.68	1.86	0.0015	0.0052
艾氏剂	0.01-2	0.9997	92.71	0.93	105.2	0.86	0.002	0.0068
α-硫丹	0.01-2	0.9993	101.24	4.88	108.07	2.46	0.0026	0.0088
益棉磷	0.01-2	0.9925	92.8	2.32	94.73	2.32	0.0018	0.0059
益棉磷	0.01-2	0.9942	103.94	5.11	88.6	0.57	0.0213	0.0711
啉菌酯	0.01-2	0.9977	104.3	6.05	108.05	1.68	0.0037	0.0125
苯霜灵	0.01-2	0.9996	104.12	2.07	106.13	2.77	0.001	0.0034
乙丁氟灵	0.01-2	0.9796	86.6	3.81	85.13	2.57	0.0023	0.0077
丙硫克百威	0.01-2	0.9990	78.45	2.82	78.57	3.09	0.0023	0.0077
β-硫丹	0.01-2	0.9993	103.62	5.35	105.88	1.83	0.0067	0.0223
联苯菊酯	0.01-2	0.9999	103.37	1.28	108.8	1.61	0.0026	0.0088
联苯三唑醇	0.01-2	0.9994	103.58	2.89	106.16	1.45	0.0027	0.0089
除草定	0.01-2	0.9992	96.42	1.63	101.98	1.86	0.0013	0.0044
溴硫磷	0.01-2	0.9990	95.63	1.96	102.49	1.6	0.0012	0.0041
仲丁灵	0.01-2	0.9764	86.01	2.22	84.08	2.05	0.0025	0.0083
硫线磷	0.01-2	0.9990	94.92	5.19	100.05	2.46	0.0026	0.0086
敌菌丹	0.01-2	0.9991	94.37	22.53	74.16	10.38	0.0222	0.0739
克菌丹	0.01-2	0.9954	77.23	3.74	79.66	9.92	0.0061	0.0204
甲萘威	0.01-2	0.9991	98.84	0.78	102.09	2.79	0.0032	0.0107
克百威	0.01-2	0.9967	113.25	13.81	107.89	1.65	0.0134	0.0446
丁硫克百威	0.01-2	0.9980	83.01	5.14	98.27	0.6	0.0018	0.0059
灭螨猛 (oxythioquinox)	0.01-2	0.9989	63.97	5.88	58.37	2.49	0.0017	0.0056
氟虫苯甲酰胺	0.01-2	0.9982	129.44	2.96	123.13	3.23	0.004	0.0132
氟丹 (顺式)	0.01-2	0.9994	94.74	7.3	105.68	2.6	0.0031	0.0103
氟丹 (反式)	0.01-2	0.9995	97.11	2.41	105.74	1.86	0.0027	0.0091
杀虫脒	0.01-2	0.9996	92.57	2.85	93.24	1.97	0.0026	0.0086
毒虫畏	0.01-2	0.9989	101.32	3.62	104.28	1.26	0.0011	0.0037
草枯醚	0.01-2	0.9886	92.29	1.41	93.14	3.44	0.0039	0.0129
克氯苯	0.01-2	0.9996	101.61	1.95	107.34	1.65	0.0011	0.0037
百菌清	0.01-2	0.9958	31.84	15.52	46.19	3.11	0.0019	0.0065
毒死蜱	0.01-2	0.9992	95.06	6.73	105.14	1.95	0.0025	0.0085
甲基毒死蜱	0.01-2	0.9982	94.51	3.18	100.01	1.85	0.0023	0.0076
氯酞酸甲酯 (DCPA)	0.01-2	0.9996	99.72	3.62	106.3	1.58	0.0008	0.0027
异噁草酮	0.01-2	0.9995	97.78	2.71	100.83	3.97	0.0014	0.0045
氟氯氟菊酯	0.01-2	0.9940	99.34	4.3	99.79	2.14	0.0014	0.0047
λ-氯氟菊酯	0.01-2	0.9931	96.48	3.61	95.36	0.57	0.0012	0.004
氟氯菊酯	0.01-2	0.9927	103.83	5.85	101.93	1.04	0.0025	0.0083
棉隆	0.01-2	0.9971	78.53	7.59	88.67	2.76	0.003	0.0099
二溴氯丙烷	0.01-2	0.9999	86.41	0.64	93.17	6.56	0.0019	0.0062
溴氟菊酯	0.01-2	0.9864	95.48	6.67	91.64	2.23	0.003	0.0101
内吸磷-O	0.01-2	0.9991	107.06	10.43	101.67	2.54	0.0017	0.0057
内吸磷-S	0.01-2	0.9980	94.01	6.46	98.75	2.47	0.002	0.0065
甲基内吸磷	0.01-2	0.9979	93.46	6.69	99.2	2.36	0.004	0.0133
砒吸磷	0.01-2	0.9945	90.44	4.22	86.32	3.97	0.0031	0.0103
二嗪磷	0.01-2	0.9992	95.75	3.04	100.53	3.04	0.003	0.0099

农药	回收率和 %RSD							
	线性		0.05 mg/kg		0.5 mg/kg		LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
	线性范围 (mg/kg)	R ²	回收率 (%)	%RSD	回收率 (%)	%RSD		
敌敌畏	0.01-2	0.9999	112.03	5.74	122.71	3.44	0.0037	0.0122
氯硝胺	0.01-2	0.9950	93.75	2.11	95.61	4.68	0.0028	0.0092
狄氏剂	0.01-2	0.9998	105.82	5.78	108.27	2.73	0.0043	0.0142
苯醚甲环唑	0.01-2	0.9985	105.12	2.14	108.8	1.27	0.0034	0.0115
甲氟磷	0.01-2	0.9997	90.95	8.55	94.64	5.17	0.0036	0.0121
菌核净	0.01-2	0.9998	99.98	5.29	105.32	1.69	0.003	0.01
乐果	0.01-2	0.9960	97.04	5.59	98.46	0.61	0.003	0.0101
烯酰吗啉 (E)	0.01-2	0.9990	104.55	4.02	109.43	1.11	0.0017	0.0055
烯酰吗啉 (Z)	0.01-2	0.9997	105.95	3.4	113.19	2.29	0.0028	0.0093
双苯酰草胺	0.01-2	0.9996	101.55	4.29	105.3	1.21	0.0011	0.0036
乙拌磷	0.01-2	0.9984	92.8	1.86	99.38	2.75	0.0023	0.0075
乙拌磷砒	0.01-2	0.9965	94.79	5.19	99.66	0.95	0.0026	0.0088
乙拌磷亚砒	0.01-2	0.9976	105.45	8.03	104.96	8.06	0.003	0.01
硫丹硫酸酯	0.01-2	0.9995	102.74	2.37	106.35	1.13	0.0009	0.0031
异狄氏剂	0.01-2	0.9994	94.83	3.33	105.86	1.11	0.0039	0.0129
苯硫磷	0.01-2	0.9946	96.29	3.99	97.99	2.26	0.0014	0.0048
乙硫磷	0.01-2	0.9959	97.75	4.41	101.84	2.27	0.0016	0.0052
灭线磷	0.01-2	0.9989	93.44	5.69	100.76	1.57	0.0033	0.0108
噁唑菌酮	0.01-2	0.9845	96.3	7.56	94.2	1.15	0.0039	0.0131
苯线磷 (phenamiphos)	0.01-2	0.9991	99.23	3.11	102.83	1.86	0.0023	0.0075
苯线磷砒	0.01-2	0.9979	101.7	3.25	102.54	1.47	0.0013	0.0045
苯线磷亚砒	0.01-2	0.9840	97.96	6.87	86.91	0.81	0.002	0.0067
皮蝇磷 (Ronnell)	0.01-2	0.9990	97.07	4.74	104.12	0.96	0.002	0.0065
杀螟硫磷	0.01-2	0.9804	86.01	3.82	86.01	0.74	0.0026	0.0085
丰索磷	0.01-2	0.9874	113.76	2.77	120.81	3.12	0.0028	0.0094
倍硫磷	0.01-2	0.9994	97.7	5.98	103.19	0.1	0.0024	0.0078
倍硫磷砒	0.01-2	0.9979	93.67	6.96	97.65	2.82	0.0031	0.0102
倍硫磷亚砒	0.01-2	0.9976	95.04	4.15	96.24	1.56	0.002	0.0066
氟戊菊酯	0.01-2	0.9878	112.17	1.57	95.4	2.55	0.0072	0.0241
氟氰戊菊酯	0.01-2	0.9959	106.16	2.37	106.38	2.89	0.0009	0.0031
氟节胺	0.01-2	0.9904	90.29	5.57	93.81	1.97	0.0023	0.0076
灭菌丹	0.01-2	0.9906	75.72	5.77	71.03	8.01	0.0025	0.0082
地虫硫磷	0.01-2	0.9985	93.59	3.44	98.78	2.8	0.0017	0.0056
安硫磷	0.01-2	0.9971	86.49	2.55	87.42	3.52	0.0029	0.0098
林丹	0.01-2	0.9988	93.99	1.46	96.48	4.32	0.0013	0.0043
α-六六六	0.01-2	0.9991	94.48	2.64	100.32	3.89	0.0015	0.0049
β-六六六	0.01-2	0.9981	97.69	3.91	98.73	3.95	0.0012	0.0039
δ-六六六	0.01-2	0.9990	96.07	3.67	97.4	4.18	0.0013	0.0043
七氯	0.01-2	0.9967	89.21	3.27	98.28	2.77	0.0013	0.0043
环氧七氯 (顺式)	0.01-2	0.9993	95.93	3.73	105.75	2.06	0.002	0.0066
环氧七氯 (反式)	0.01-2	0.9996	104.44	6.65	106.73	2.91	0.0037	0.0125
庚烯磷	0.01-2	0.9989	93.56	5.38	99.32	2.22	0.0029	0.0098
六氯苯	0.01-2	0.9997	83.24	2.29	95.74	3.13	0.0015	0.0051
茚虫威	0.01-2	0.9998	106.45	3.22	115.42	1.11	0.003	0.0099
异稻瘟净	0.01-2	0.9968	96.43	3.84	100.83	1.52	0.0035	0.0117
异菌脲	0.01-2	0.9999	99.45	5.51	105.61	2.37	0.0025	0.0085
氯唑磷	0.01-2	0.9988	97.65	2.42	98.61	5.92	0.0029	0.0096
异丙乐灵	0.01-2	0.9822	87.37	1.75	87.92	1.55	0.0024	0.0081
稻瘟灵	0.01-2	0.9996	101.5	1.29	106.6	1.06	0.0009	0.0029
溴苯磷	0.01-2	0.9991	96.11	3.87	104	1.77	0.0016	0.0052
马拉硫磷	0.01-2	0.9976	96.68	4.77	100.62	1.21	0.0021	0.007

农药	回收率和 %RSD							
	线性		0.05 mg/kg		0.5 mg/kg		LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
	线性范围 (mg/kg)	R ²	回收率 (%)	%RSD	回收率 (%)	%RSD		
甲霜灵	0.01-2	0.9997	99.25	4.16	105.66	1.52	0.0026	0.0087
甲胺磷	0.01-2	0.9985	64.8	9.05	72.27	3.05	0.004	0.0134
杀扑磷	0.01-2	0.9980	94.26	2.82	98.29	1.07	0.0023	0.0075
甲硫威	0.01-2	0.9993	97.78	4.25	102.84	1.89	0.0017	0.0057
甲硫威砒	0.01-2	0.9973	92.5	2.96	100.65	1.07	0.0035	0.0118
灭多威	0.01-2	0.9970	120.17	10.64	106.37	10.74	0.006	0.0201
烯虫酯	0.01-2	0.9988	107.7	10.08	104.43	3.23	0.0179	0.0595
甲氧滴滴涕	0.01-2	0.9970	93.03	1.39	94.25	5.39	0.0022	0.0072
异丙甲草胺	0.01-2	0.9991	97.92	2.1	103.27	1.29	0.0009	0.003
速灭磷	0.01-2	0.9992	95.16	4.22	97.9	1.37	0.0058	0.0195
兹克威	0.01-2	0.9991	99.65	4.42	101.16	3.76	0.0021	0.007
灭蚁灵	0.01-2	0.9995	88.83	1.75	103.68	1.92	0.001	0.0032
久效磷	0.01-2	0.9946	88	10.24	90.02	2.7	0.0052	0.0172
腈菌唑	0.01-2	0.9997	103.08	1	106.29	1.24	0.0013	0.0044
二溴磷	0.01-2	0.9872	27.35	2.48	15.82	18.06	0.0019	0.0062
敌草胺	0.01-2	0.9995	101.99	1.08	105.75	1.08	0.0025	0.0083
除草醚	0.01-2	0.9924	93.4	2.75	94.42	1.19	0.0028	0.0095
<i>o,p'</i> -DDD	0.01-2	0.9997	101.75	0.8	110.48	1.03	0.001	0.0034
<i>o,p'</i> -DDE	0.01-2	0.9997	95.92	1.07	107.07	0.81	0.0015	0.0051
<i>o,p'</i> -DDT	0.01-2	0.9975	95.75	1.18	100	4.94	0.0021	0.007
氧乐果	0.01-2	0.9961	83.31	11.12	82.39	4.61	0.0037	0.0123
噁霜灵	0.01-2	0.9995	106.24	3.18	106.29	1.77	0.0015	0.0051
杀线威	0.01-2	0.9971	107.18	8.43	96.25	5.86	0.0207	0.0689
<i>p,p'</i> -DDD	0.01-2	0.9991	105.79	2.1	109.09	1.4	0.001	0.0032
<i>p,p'</i> -DDE	0.01-2	0.9990	158.52	6.65	111.94	2.2	0.0105	0.035
<i>p,p'</i> -DDT	0.01-2	0.9967	100.53	3.45	95.5	6.79	0.0036	0.0119
对硫磷	0.01-2	0.9754	88.29	3.98	86.33	1.52	0.003	0.0099
甲基对硫磷	0.01-2	0.9863	87.19	4.1	88.47	3.18	0.0028	0.0094
戊菌唑	0.01-2	0.9994	100.09	3.94	103.44	0.47	0.0018	0.0059
二甲戊灵 (penoxaline)	0.01-2	0.9769	82.87	3.16	83.8	1.8	0.003	0.0099
氯菊酯	0.01-2	0.9993	102.01	0.87	107.26	1.24	0.002	0.0066
甲拌磷	0.01-2	0.9978	94.43	3.97	98.14	2.82	0.0029	0.0095
伏杀硫磷	0.01-2	0.9986	96.62	2.4	100.12	1.4	0.0012	0.0039
磷胺 (E)	0.01-2	0.9971	93.1	13.39	98.58	3.89	0.0012	0.0041
磷胺 (Z)	0.01-2	0.9972	97.94	4.64	98.44	2.45	0.0015	0.005
增效醚	0.01-2	0.9996	110.28	1.59	106.4	2.06	0.0023	0.0075
抗蚜威	0.01-2	0.9997	101.58	1.97	103.44	1.41	0.0014	0.0047
甲基嘧啶磷	0.01-2	0.9981	95.16	4.76	101.25	1.21	0.0017	0.0058
丙溴磷	0.01-2	0.9988	98.56	2.31	104.9	1.83	0.0024	0.0082
残杀威	0.01-2	0.9993	97.23	4.97	103.62	1.99	0.0026	0.0087
丙硫磷	0.01-2	0.9989	97.98	1.05	103.32	1.17	0.0016	0.0052
吡菌磷	0.01-2	0.9970	99.63	1.98	100.77	1.4	0.0015	0.005
啶硫磷	0.01-2	0.9984	99.95	3.3	101.18	3.7	0.0041	0.0138
精哇禾灵	0.01-2	0.9988	102.46	4.23	107.96	1.99	0.0014	0.0048
八甲磷	0.01-2	0.9939	94.61	7.7	85.95	3.14	0.0023	0.0076
七氟菊酯	0.01-2	0.9996	101.33	1.27	105.38	3.87	0.0014	0.0048
氟茶胺	0.01-2	0.9996	95.89	6.64	99.87	5.37	0.0016	0.0052
特丁硫磷	0.01-2	0.9965	92.01	5.13	97.03	3.05	0.0024	0.0079
特丁硫磷砒	0.01-2	0.9972	91.68	4.51	100.41	2.53	0.0013	0.0042
杀虫畏	0.01-2	0.9989	97.53	1.72	99.85	1.16	0.0025	0.0082
三氯杀螨砒	0.01-2	0.9997	103.63	2.25	106.68	2.12	0.0008	0.0028

农药	线性		回收率和 %RSD				LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			0.05 mg/kg		0.5 mg/kg			
	线性范围 (mg/kg)	R ²	回收率 (%)	%RSD	回收率 (%)	%RSD		
噻虫嗪	0.01-2	0.9986	101.04	3.29	100.03	1.66	0.0018	0.006
虫线磷	0.01-2	0.9988	94.57	5.34	100.92	2.39	0.0028	0.0094
三唑酮	0.01-2	0.9994	97.77	3.36	103.18	2.13	0.002	0.0066
三唑醇	0.01-2	0.9998	96.31	4.96	104.37	0.66	0.0017	0.0058
三唑磷	0.01-2	0.9976	101.33	1.78	101.32	2.38	0.0022	0.0073
敌百虫	0.01-2	0.9970	86.41	12	84.19	5.46	0.0042	0.0138
杀铃脲	0.01-2	0.9993	96.79	4.56	103.99	1.55	0.0031	0.0103
氟乐灵	0.01-2	0.9887	91.83	6.06	92.37	2.27	0.0034	0.0113
烯效唑	0.01-2	0.9995	102.08	2.6	104.09	0.82	0.0025	0.0084
蚜灭磷	0.01-2	0.9944	86.29	11.05	85.34	2.68	0.0024	0.0081

反吹色谱柱

GC/MS/MS 系统采用的 Ultimate 吹扫两通 (PUU) 的配置如图 1 所示。在运行后通过升高 PUU 处的压力并降低进样口的压力进行 5 min 反吹。这样做可使通过色谱柱的液流逆流，并将柱头中的高沸点基质组分通过进样口的分流出口吹扫出去。安装 PUU 后，无需排空质谱仪即可进行进样口和气相色谱柱的维护。图 2 显示出 5 min 反吹可清洁分析色谱柱并缩短烟草萃取液中目标分析物的分析时间。

如图 3 所示，在本次研究过程中，200 次以上 1 μ L 浓缩烟草萃取液进样后，并没有影响 GC/MS/MS 系统中的色谱柱或质谱性能。

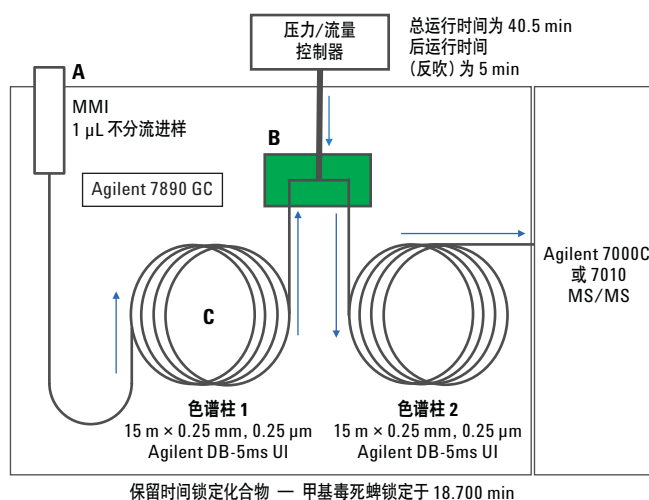


图 1. 安捷伦烟草分析仪硬件示意图。用于 MRM 分析的 GC/MS/MS 系统配置了 A) 多模式进样口、B) Ultimate 吹扫两通和 C) 两根 Agilent J&W DB-5ms UI (15 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m) 气相色谱柱

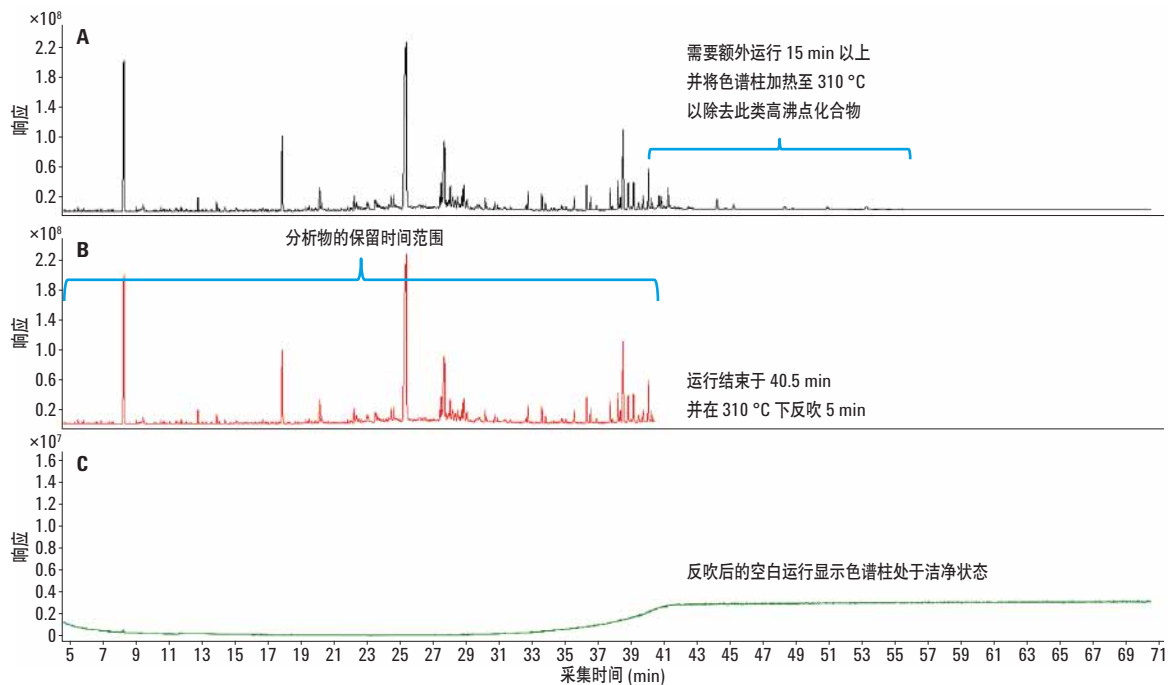


图 2. 反吹可清洁分析色谱柱并缩短烟草萃取液中目标分析物的分析时间

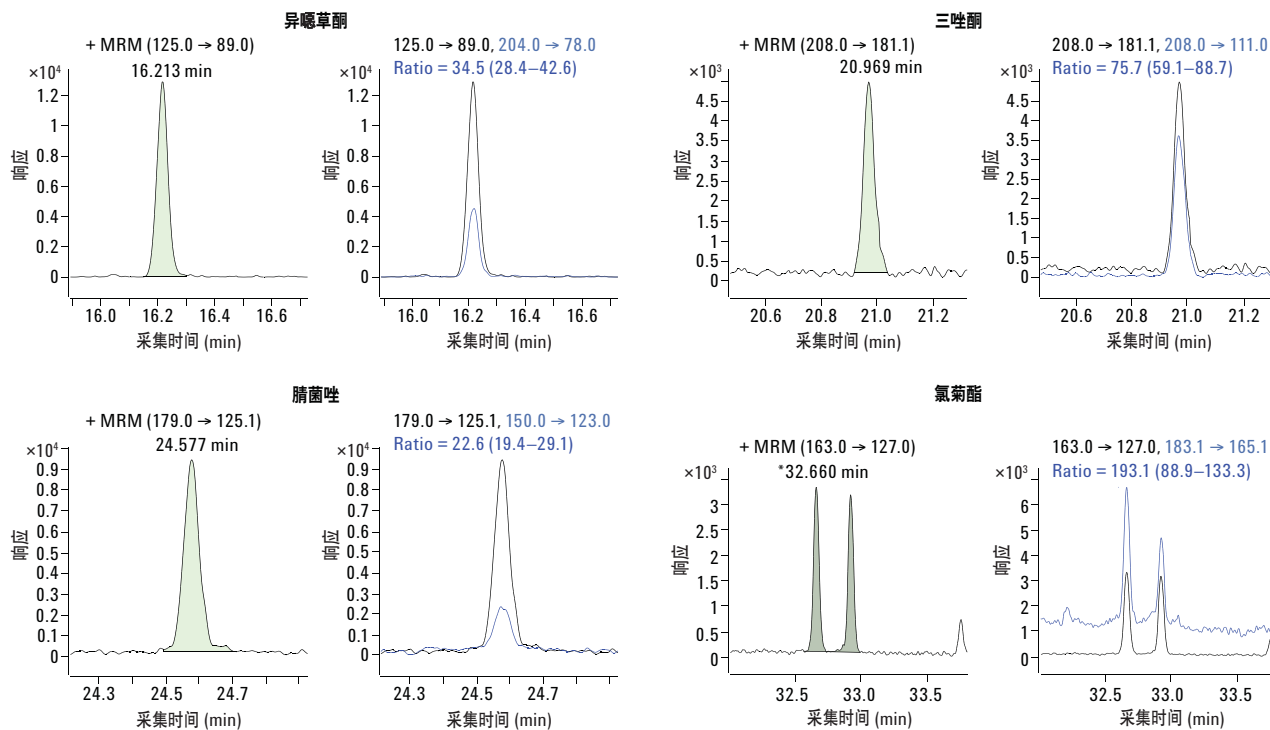


图 3. 200 次以上 1 μ L 浓缩烟草萃取液进样分析后浓度为 0.01 mg/kg 的异噁草酮、三唑酮、腈菌唑和氟菊酯的色谱图

准确校准

连续进样一组含有 8 个不同浓度的校准基质标准液，92% 以上的相关系数值 (R^2) 均 > 0.99 。二溴磷、氟乐灵、乙丁氟灵、甲基对硫磷、杀螟硫磷、异丙乐灵、二甲戊灵、丰索磷、草枯醚、苯线磷亚砷、氰戊菊酯、溴氰菊酯以及噁唑菌酮的校准曲线 R^2 值均介于 0.98 - 0.99 之间。对硫磷和仲丁灵的校准曲线 R^2 值介于 0.97 - 0.98 之间。图 4 显示了六种烟草中常检测农药的烟草基质生成的校准曲线，这六种农药分别为三唑酮、甲霜灵、稻瘟灵、异噁草酮、啶虫脒和氟氯氰菊酯。

某些农药（特别是有机磷酸酯类）可在溶剂中降解。对于这类农药，建议以纯固相标准品形式储存，现配现用以获得更好的线性。在本研究中将当前质谱增益因子设置为 10。如有必要，可降低设置以获得更大的线性范围。

LOQ 远低于 MRL

本研究中的 LOD 和 LOQ 计算采用了 EPA 模型，重复性进样采用 99% 置信区间的 t 值来计算得到结果 [11]。在本研究中，对加入已知低浓度农药的烟草基质空白的七次重复进样进行分析，以计算 LOD 和 LOQ。所有 162 种农药的 LOQ 均远低于 ACAC 发布的 GRL [1]。

虽然所有 162 种农药均可采用 GC/MS 进行分析，但为了获得更低的 LOQ，某些农药的首选技术仍是 LC/MS。这类农药包括除虫脒、氟苯脲和杀铃脲等某些苯甲酰脲杀虫剂；丙硫克百威、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、丁硫克百威、甲硫威、灭多威、杀线威、抗蚜威等氨基甲酸酯；乙酰甲胺磷、甲基/乙基谷硫磷、乐果、甲胺磷、久效磷、二溴磷和氧乐果等极性更强或其他棘手的有机磷类；啶虫脒和噁虫啉等一些新烟碱类；以及非卤代拟除虫菊酯类农药。

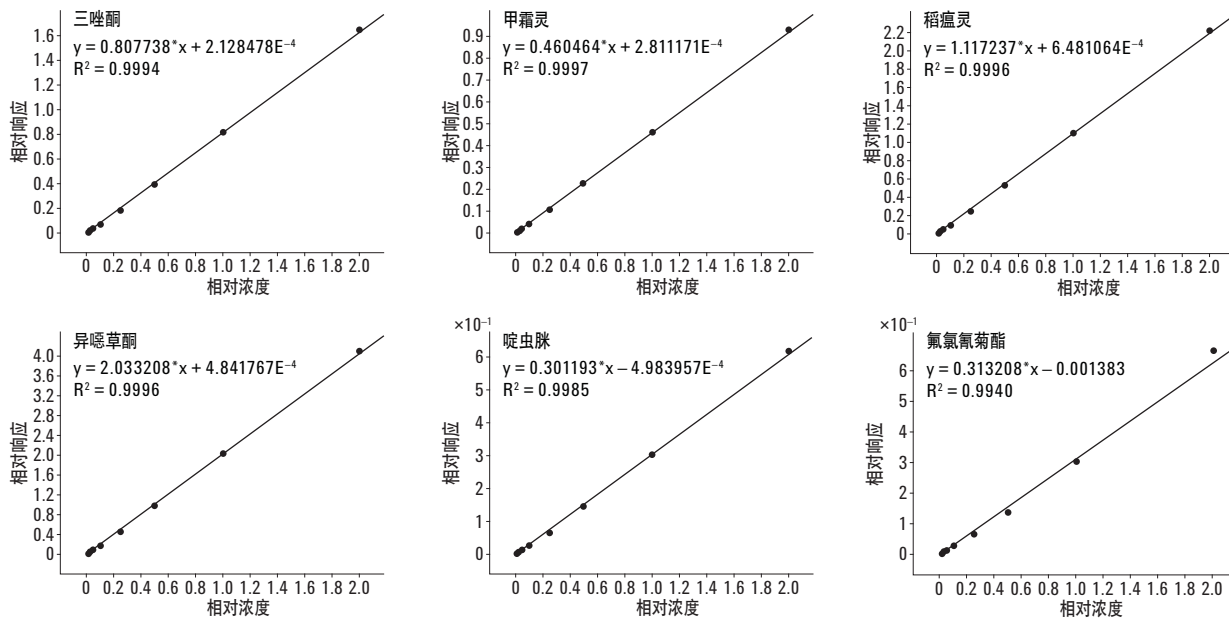


图 4. 烟草基质中的代表性农药三唑酮、甲霜灵、稻瘟灵、异噁草酮、啶虫脒和氟氯氰菊酯的校准曲线

其他能影响 LOQ 的特征包括农药稳定性和使用电子电离时缺少特征性母离子。在采用电子电离时，敌菌丹和烯虫酯等农药具有碎裂的 EI 质谱并缺少特征性母离子、子离子或 MRM 离子对，这将对它们的 LOQ 产生影响。农药降解也是某些农药具有较差 LOQ 的常见原因。由于二溴磷和敌百虫可在室温下降解为敌敌畏，因此有时对这三种农药进行同时分析时仅需使用敌敌畏进行定量。氟苯脲将降解为三个主要的伪峰，本研究中仅对响应最高的伪峰进行了分析。克菌丹不仅具有碎裂的 EI 质谱图，而且易于降解为 1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺，这将对其 LOD 和 LOQ 产生影响。

优异的 RSD

图 5A 分别显示浓度接近 LOQ 以及在 0.1 mg/kg 下的每个样品的七次连续进样。所测试的 162 种农药中，159 种浓度接近 LOQ 的农药以及 161 种 0.1 mg/kg 浓度下的农药的 %RSD 均小于 15%。

图 5B 显示了附有 %RSD 范围值的农药数量，该范围值是根据烟草中的两种浓度，即 0.05 和 0.5 mg/kg 计算得出的。RSD 百分比来自三个回收率研究重复样品，每个样品在 GC/MS/MS 上进样一次。所测试的 162 种农药中，0.05 mg/kg 浓度下的 160 种农药 (98.8%) 以及 0.5 mg/kg 浓度下的 161 种农药 (99.4%) 的 %RSD 均小于 15%。

两个研究中的重现性均十分出色，其中 95% 以上的农药均显示出小于 15% 的 RSD%，即使是最具挑战性的化合物（氧乐果、乙酰甲胺磷和 DDT）也不例外。*p,p'*-DDT 和甲氧滴滴涕等某些农药具有相似结构，且易在 GC 进样口中降解从而导致信号变化。在此类情况下，可在仪器分析前将适当的化合物特定内标加入最终萃取液中用于信号归一化。对于 *p,p'*-DDT，在萃取后进样前加入标记内标 (13C12-*p,p'*-DDT)，可成为解决降解和其他与 GC 相关问题的高性价比方法。

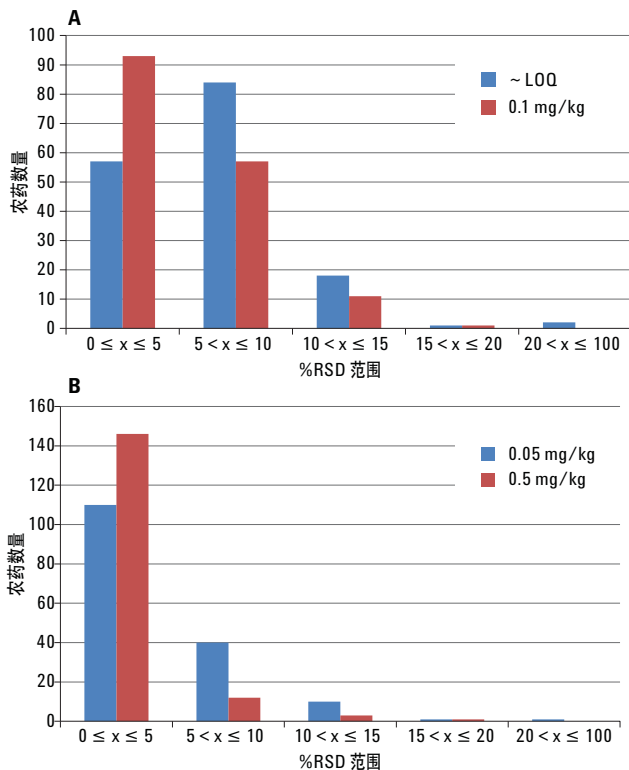


图 5. 烟草基质中 162 种农药的 %RSD 分布: (A) 浓度接近 LOQ 和浓度为 0.1 mg/kg 的单个样品的七次连续进样, (B) 在 0.05 和 0.5 mg/kg 两个不同浓度下, 三个回收率研究重复样品的单次进样

基质效应

某些农药在不同基质中显示出一致的响应，但有些农药由于基质增强或基质抑制而在不同基质中具有不同响应，且有时甚至会导致保留时间略微不同。在本例中，加入的 0.1 mg/kg 浓度的乙拌磷亚砷、安硫磷、庚烯磷和七氟菊酯可作为探针来检测基质效应。图 6 显示了来自两个不同国家的三种不同烟草基质的基质效应。

烟草基质 3 中的乙拌磷亚砷和安硫磷的基质增强效应比基质 1 和 2 中的效应更强。乙拌磷亚砷的保留时间也将受到不同基质的影响。庚烯磷和七氟菊酯在所有三种基质中表现出一致结果。因此，基质效应取决于化合物，所以使用基质匹配的校准对获得准确定量结果至关重要。

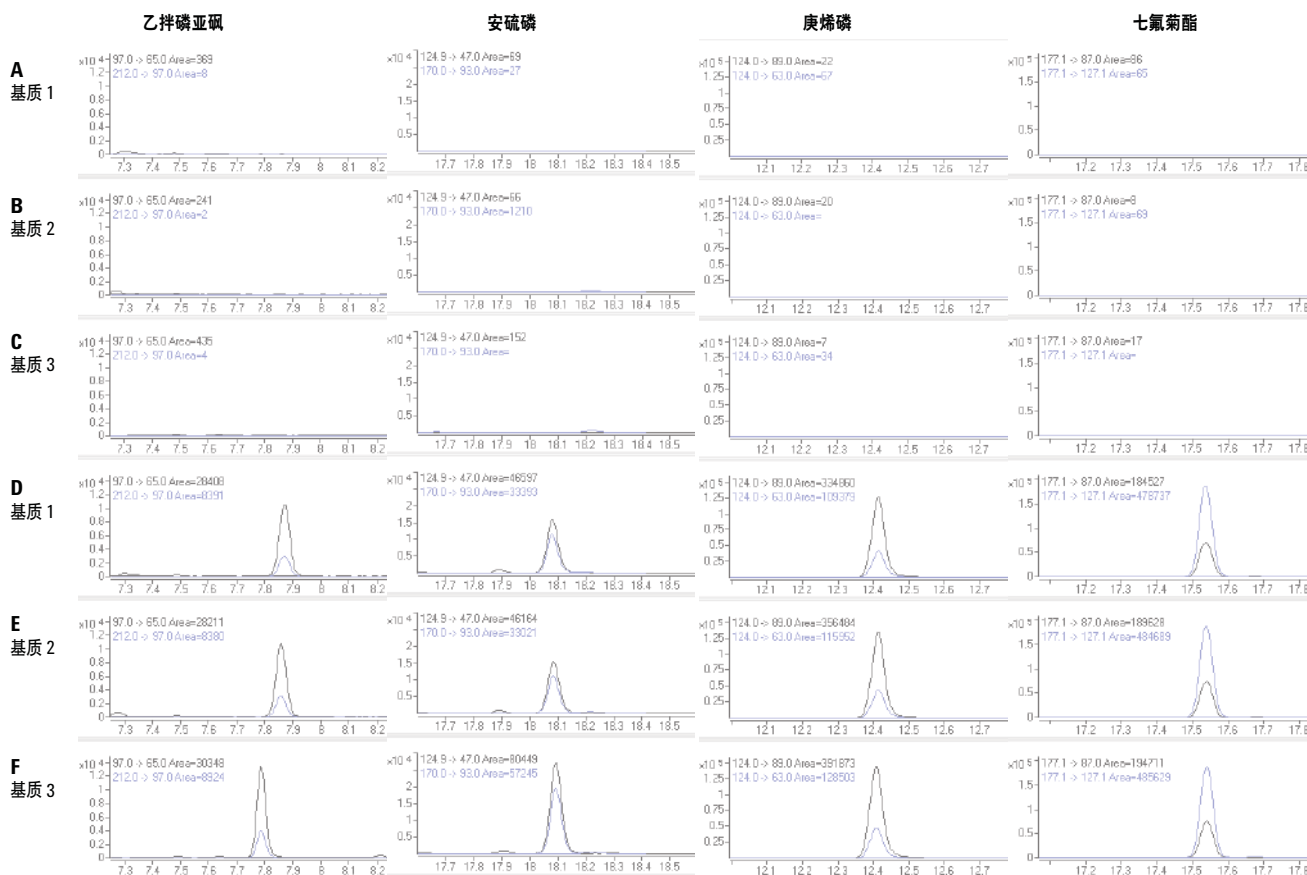


图 6. 三种不同烟草基质中的乙拌磷亚砷、安硫磷、庚烯磷与七氟菊酯的色谱图：(A-C) 为三种不同烟草基质的基质空白色谱图，(D-F) 为三种不同基质空白中加标 0.1 mg/kg 后的色谱图

结论

Agilent 7000C 三重四极杆 GC/MS/MS 烟草农残分析仪是分析此类复杂基质中目标农药的灵敏且耐用的工具。精心设计的系统与惰性样品流路和气相色谱柱反吹功能相结合，可降低农残分析的检测限。即使对于烟草基质，具有改善的热力学特性的高灵敏度 EI Extractor 离子源也能提供可靠的痕量分析，三轴 HED-EM 检测器利用 HED-EM 双重偏轴位置降低了中性粒子噪声。这些特性使得 LOQ 远低于 ACAC 发布的 GRL。烟草基质中的 162 种农药中 92% 以上的农药实现了优异的线性 ($R^2 > 0.99$)，95% 以上的农药实现了出色的分析重现性 (%RSD < 15%)。修改后改进版的 QuEChERS 方法采用安捷伦 Bond Elut QuEChERS 试剂盒，使 95% 的所测试农药获得了优异的回收率 (70 - 120%)。

致谢

作者感谢 Cynthia Cai、王春晓和吉建国（安捷伦科技有限公司）所做出的贡献。

参考文献

1. *CORESTA Guide No. 1 - The concept and implementation of CPA guidance residue levels, July 2013*. Agro-Chemical Advisory Committee (ACAC) of the Cooperation Center for Scientific Research Relative to Tobacco (CORESTA), Paris, France
2. Anastassiades, M.; Lehotay, S. J.; Stainbahr, D.; Schenck, F. J. *J. AOAC Int.* **2003**, *86*, 412-431
3. Lehotay, S. J.; de Kok, A.; Hiemstra, M.; Bodegraven, P. *J. AOAC Int.* **2005**, *88*, 595-614
4. <http://www.quechers.com>
5. Zhao, L.; Schultz, D.; Stevens, J., 采用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 试剂盒测定苹果中农药残留的 GC/MS 分析, 应用简报, 安捷伦科技有限公司, 出版号 5990-4068CHCN, **2012**
6. Meng, C-K., 利用反吹技术提高效率并延长柱寿命, 应用简报, 安捷伦科技有限公司, 出版号 5989-6018CHCN, **2006**
7. Zhao, L.; Broske, A. D.; Mao, D.; Vickers, A., 采用气相色谱和活性化合物评估超高惰性衬管去活技术, 应用简报, 安捷伦科技有限公司, 出版号 5990-7380CHCN, **2011**
8. Wylie, P. L.; Meng, C-K., 使用安捷伦三重四极杆 GC/MS/MS 对 175 种农药进行痕量分析的方法, 应用简报, 安捷伦科技有限公司, 出版号 5990-3578CHCN, **2009**
9. www.ams.usda.gov/science/pdp
10. *Analysis of Captan and Folpet via QuEChERS and GCMS(Cl) - Brief Description*. EU Reference Laboratory for Single Residue Methods, Fellbach, Germany
11. *Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits, April 1996*. Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program, Madison, WI, USA
12. 边照阳、刘珊珊、陈晓水等, 烟草及烟草制品多种农药残留量的测定第 1 部分: 气相色谱-串联质谱联用法, YQ/T 47.1-2014, 2014

更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找安捷伦客户服务中心

www.agilent.com/chem/contactus-cn

安捷伦客户服务中心：

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

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015
2015年4月29日，中国出版
5991-5763CHCN



Agilent Technologies