

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4138—2015

出口水果和蔬菜中敌敌畏、四氯硝基苯、 丙线磷等 88 种农药残留量的筛选检测 QuEChERS-气相色谱-负化学源质谱法

Screening detection of dichlorvos, tecnazene, ethoprophos 88 pesticide
residues in exported fruits and vegetables—
QuEChERS-GC-NCI-MS method

2015-02-09 发布

2015-09-01 实施



中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国山东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：董静、潘玉香、刘文鹏、刘永强、田国宁、孙军、吕建霞、宫小明。

出口水果和蔬菜中敌敌畏、四氯硝基苯、 丙线磷等 88 种农药残留量的筛选检测 QuEChERS-气相色谱-负化学源质谱法

1 范围

本标准规定了水果和蔬菜中 88 种农药(见附录 A)残留量检测的气相色谱-负化学源质谱筛选检测方法。

本标准适用于胡萝卜、白菜、生姜、苹果、梨、黄桃、草莓、菠菜、西瓜、豇豆、火龙果等蔬菜和水果中 88 种农药残留量的筛选检测,本标准不适用于橙子等柑橘类水果中灭藻醌残留量的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法提要

试样用乙腈(含 1%冰醋酸)均质提取,分散固相萃取方法净化,气相色谱-负化学源质谱法测定。基质标准溶液外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 乙腈:色谱级。
- 4.2 丙酮:色谱级。
- 4.3 正己烷:色谱级。
- 4.4 冰醋酸。
- 4.5 无水醋酸钠。
- 4.6 0.1%醋酸-乙腈溶液:加 10 mL 冰醋酸到 990 mL 的乙腈中。
- 4.7 无水硫酸镁:用前在 500 °C 马弗炉内烘 5 h,200 °C 时取出贮存于干燥器中,冷却备用。
- 4.8 C18 吸附剂:40 μm ~60 μm 。
- 4.9 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)吸附剂:40 μm ~60 μm 。
- 4.10 农药标准物质:标准物质清单见附录 A,标准物质纯度 $\geq 95\%$ 。
- 4.11 农药标准溶液。
 - 4.11.1 标准储备溶液:准确称取适量标准品(精确至 0.1 mg),用丙酮(4.2)溶解,配制成浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备溶液,-18 °C 避光保存,有效期为 3 个月。
 - 4.11.2 混合标准溶液(混合标准溶液 A、B、C):按照农药性质和保留时间,将 88 种农药分成 A、B、C 三

个组,本标准对 88 种农药的分组见附录 A。依据每种农药的分组号,移取一定体积的单个农药标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,A、C 组农药用丙酮,B 组农药用丙酮+正己烷混合溶剂定容至刻度。混合标准溶液避光 4 ℃保存,可使用 1 个月。

4.11.3 基质混合标准工作溶液:根据需要将混合标准中间溶液用空白基质稀释成适当浓度的基质标准工作液,现用现配。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪:配有负化学离子源(NCI)。

5.2 冷冻离心机:转速 $\geq 10\,000$ r/min。

5.3 天平:感量 0.1 mg 和感量 0.01 g。

5.4 均质器。

5.5 振荡器。

5.6 氮吹仪。

6 测定步骤

6.1 提取及净化

取试样可食用部分,粉碎并混合均匀,准确称取 10 g(精确至 0.01 g),置于 100 mL 塑料离心管,加入 6.0 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠、20 mL 0.1%冰醋酸/乙腈溶液,均质提取 2 min。以 10 000 r/min 离心 10 min。将上层提取液全部转移于旋蒸瓶中,40 ℃水浴旋转浓缩至近干,再用 N₂ 吹干,用乙腈涡混溶解残渣并定容至 2.0 mL。于另一塑料离心管中分别称入 200 mg C₁₈、150 mg PSA 吸附剂,将上述 2 mL 溶解液转入此离心管中,涡混 2 min,5 000 r/min 离心 3 min。用一次性注射器取上清液,过 0.45 μm 滤膜,供气相色谱-质谱测定。

6.2 测定

6.2.1 气相色谱-质谱参考条件

气相色谱-质谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:RTX-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)石英毛细管柱¹⁾或相当者;
- b) 色谱柱温度:50 ℃保持 2 min,先以 25℃/min 程序升温至 170 ℃,然后以 2℃/min 升温至 230℃,再以 10 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 8 min;
- c) 进样体积:1 μL;
- d) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,流速 1.0 mL/min;
- e) 进样口温度:270 ℃;
- f) 进样方式:不分流进样;
- g) NCI 源:温度 200 ℃;反应气:甲烷,纯度 $\geq 99.999\%$,流速 2.0 mL/min;
- h) GC-MS 接口温度:250 ℃;
- i) 测定方式:选择离子监测模式,每种化合物分别选择一个定量离子,1 个~3 个定性离子。每组所有需要检测的离子按照出峰顺序,分时段分别检测。每种化合物的保留时间、定量离子、定

1) RTX-5MS 石英毛细管柱是由 RTX 公司提供的产品的商品名,给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他产品能有相同的效果,则可使用等效的产品。

性离子及定量离子与定性离子丰度的比值参见附录 B。每组检测离子的开始时间和驻留时间参见附录 C。

6.2.2 定性测定

进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准物质色谱峰保留时间偏差在±0.5%以内,且在扣除背景后,该色谱峰对应的质谱图中出现所选择的离子(离子丰度比与标准物质离子丰度比的偏差不超过表 1 规定范围),则可以判断样品中存在这种农药。

表 1 使用气相色谱-质谱定性时相对离子丰度最大允许误差

相对丰度/(基峰)	>50	>20~50	>10~20	≤10
GC-MS/NCI 相对离子丰度最大允许误差/%	±20	±25	±30	±50

6.2.3 定量测定

为减少基质对定量结果的影响,本方法采用阴性基体样品溶液配制基质混合标准工作溶液,外标法定量测定。标准溶液的浓度应与待测化合物的浓度相近。样品中农药响应值应在基质混合标准工作溶液线性范围内。各种标准物质的气相色谱-质谱总离子流色谱图参见附录 D。

6.2.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

6.2.5 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

7 结果计算和表达

试样中农药残留量可由色谱数据处理软件计算,或按式(1)计算。

$$x_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{si} \times m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- x_i ——样品中待测组分残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_i ——样品中待测组分定量离子色谱峰的峰面积;
- c_i ——基质标准溶液中农药的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——样品定容体积,单位为毫升(mL);
- A_{si} ——基质标准溶液中待测组分定量离子色谱峰的峰面积;
- m ——最终溶液相当的试样质量,单位为克(g)。

8 测定低限和回收率

8.1 测定低限

采用本方法对胡萝卜、白菜、生姜、苹果、梨、黄桃、草莓、菠菜、西瓜、豇豆、火龙果 11 种蔬菜和水果中 88 种农药残留进行测定,对橙子中除灭藻醌外 87 种农药残留进行测定,各种农药的测定低限均为 0.008 mg/kg。

8.2 回收率

采用本方法对胡萝卜、白菜、生姜、苹果、梨、黄桃、草莓、菠菜、西瓜、豇豆、橙子、火龙果进行添加回收实验,添加水平为 0.008 mg/kg、0.020 mg/kg、0.040 mg/kg,各种农药在基质中的添加回收率范围参见附录 E。

附录 A
(规范性附录)

农药中英文名称、分子式、CAS 编码、分组、溶剂选择表

表 A.1 88 种农药中英文名称、分子式、CAS 编码、分组、溶剂选择表

序号	中文通用名	英文通用名	分子式	CAS 编码	混合标准 溶液分组	溶剂
1	敌敌畏	dichlorvos	$C_4H_7Cl_2O_4P$	62-73-7	C	丙酮
2	四氯硝基苯	tecnazene	$C_6HCl_4NO_2$	117-18-0	B	丙酮+正己烷
3	丙线磷	ethoprophos	$C_8H_{15}O_2PS_2$	13194-48-4	C	丙酮
4	氟草胺	benfluralin	$C_{13}H_{15}F_3N_3O_4$	1861-40-1	B	丙酮+正己烷
5	硫线磷	cadusaphos	$C_{10}H_{23}O_2PS_2$	95465-99-9	A	丙酮
6	α -六六六	alpha-BHC	$C_6H_6Cl_6$	319-84-6	C	丙酮
7	甲基乙拌磷	thiometon	$C_8H_{15}O_2PS_3$	640-15-3	A	丙酮
8	氯硝胺	dicloran	$C_8H_7Cl_2N_2O_2$	99-30-9	B	丙酮+正己烷
9	噻节因	dimethipin	$C_8H_{10}O_4S_2$	55290-64-7	A	丙酮
10	β -六六六	beta-BHC	$C_6H_6Cl_6$	319-85-7	C	丙酮
11	γ -六六六	gamma-BHC	$C_6H_6Cl_6$	58-89-9	A	丙酮
12	杀螟腈	cyanophos	$C_5H_{10}NO_3PS$	2636-26-2	B	丙酮+正己烷
13	五氯硝基苯	quintozene	$C_6Cl_5NO_2$	82-68-8	B	丙酮+正己烷
14	戊炔草胺	propyzamide	$C_{12}H_{11}Cl_2NO$	23950-58-5	B	丙酮+正己烷
15	二嗪农	diazinon	$C_{12}H_{21}N_3O_3PS$	333-41-5	A	丙酮
16	δ -六六六	delta-BHC	$C_6H_6Cl_6$	319-86-8	C	丙酮
17	七氟菊酯	tefluthrin	$C_{17}H_{14}ClF_7O_2$	79538-32-2	C	丙酮
18	野麦畏	tri-allate	$C_{10}H_{17}Cl_3NOS$	2303-17-5	B	丙酮+正己烷
19	敌稗	propanil	$C_8H_9Cl_2NO$	709-98-8	B	丙酮+正己烷
20	溴丁酰草胺	bromobutide	$C_{12}H_{22}BrNO$	74712-19-9	B	丙酮+正己烷
21	乙烯菌核利	vinclozolin	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	50471-44-8	B	丙酮+正己烷
22	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	5598-13-0	B	丙酮+正己烷
23	甲基立枯磷	tolclofos-methyl	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	57018-04-9	C	丙酮
24	杀螟硫磷	fenitrothion	$C_9H_{12}NO_5PS$	122-14-5	A	丙酮
25	灭藻醌	quinoclamine	$C_{10}H_6ClNO_2$	2797-51-5	B	丙酮+正己烷
26	马拉硫磷	malathion	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	121-75-5	C	丙酮
27	甲基毒虫畏	dimethylvinphos	$C_{10}H_{10}Cl_3O_4P$	71363-52-5	C	丙酮
28	毒死蜱	chlorpyrifos	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	2921-88-2	A	丙酮
29	对硫磷	parathion	$C_{10}H_{14}NO_3PS$	56-38-2	A	丙酮

表 A.1 (续)

序号	中文通用名	英文通用名	分子式	CAS 编码	混合标准 溶液分组	溶剂
30	三唑酮	triadimefon	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$	43121-43-3	B	丙酮+正己烷
31	敌草索	chlorthal-dimethyl	$C_{10}H_6Cl_4O_4$	1861-32-1	B	丙酮+正己烷
32	酞菌酯	nitrothal-isopropyl	$C_{14}H_{17}NO_6$	10552-74-6	B	丙酮+正己烷
33	四氯苯酞	fthalide	$C_8H_2Cl_4O_2$	27355-22-2	B	丙酮+正己烷
34	溴磷松	bromophos	$C_{10}H_{12}BrCl_2O_3PS$	4824-78-6	B	丙酮+正己烷
35	二甲戊乐灵	pendimethalin	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	40487-42-1	A	丙酮
36	啞斑脒	pyrifenoxy	$C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$	88283-41-4	A	丙酮
37	丙烯菊酯	allethrin	$C_{19}H_{26}O_3$	584-79-2	B	丙酮+正己烷
38	杀螟威	chlorfenvinphos	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	470-90-6	C	丙酮
39	啞硫磷	quinalphos	$C_{12}H_{15}N_3O_3PS$	13593-03-8	C	丙酮
40	氟虫脒	fipronil	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	120068-37-3	B	丙酮+正己烷
41	稻丰散	phenthoate	$C_{12}H_{17}O_4PS_2$	2597-03-7	A	丙酮
42	杀扑磷	methidathion	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	950-37-8	B	丙酮+正己烷
43	α -硫丹	alpha-endosulfan	$C_9H_6Cl_6O_3S$	959-98-8	B	丙酮+正己烷
44	杀虫畏	tetrachlorvinphos	$C_{10}H_3Cl_4O_4P$	22248-79-9	B	丙酮+正己烷
45	甲基咪草酯	imazamethabenz-methyl	$C_{16}H_{20}N_2O_3$	81405-85-8	B	丙酮+正己烷
46	氟担菌宁	flutolanil	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	66332-96-5	C	丙酮
47	丙硫磷	prothiofos	$C_{11}H_{15}Cl_2O_2PS_2$	34643-46-4	A	丙酮
48	稻瘟灵	isoprothiolane	$C_{12}H_{18}O_4S_2$	50512-35-1	B	丙酮+正己烷
49	p, p' -滴滴依	p, p' -DDE	$C_{14}H_8Cl_4$	72-55-9	C	丙酮
50	脱叶麟	tribufos	$C_{12}H_{27}OPS_3$	78-48-8	B	丙酮+正己烷
51	恶草酮	oxadiazon	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$	19666-30-9	B	丙酮+正己烷
52	麦草伏-甲酯	flamprop-methyl	$C_{17}H_{15}ClFNO_3$	52756-25-9	B	丙酮+正己烷
53	乙氧氟草醚	oxyfluorfen	$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$	42874-03-3	B	丙酮+正己烷
54	乙嘧酚磺酸酯	bupirimate	$C_{13}H_{24}N_4O_3S$	41483-43-6	B	丙酮+正己烷
55	苯氧菊酯	kresoxim-methyl	$C_{18}H_{19}NO_4$	143390-89-0	B	丙酮+正己烷
56	恶唑磷	isoxathion	$C_{13}H_{16}NO_4PS$	18854-01-8	B	丙酮+正己烷
57	β -硫丹	beta-endosulfan	$C_9H_6Cl_6O_3S$	33213-65-9	B	丙酮+正己烷
58	溴虫脒	chlorfenapyr	$C_{15}H_{11}BrClF_3N_2O$	122453-73-0	B	丙酮+正己烷
59	p, p' -滴滴滴	p, p' -DDD	$C_{14}H_{10}Cl_4$	72-54-8	A	丙酮
60	乙硫磷	ethion	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	563-12-2	B	丙酮+正己烷
61	啞螨酯	fluacrypyrim	$C_{20}H_{21}F_3N_2O_5$	229977-93-9	B	丙酮+正己烷
62	啞草酮	carfentrazone-ethyl	$C_{15}H_{14}Cl_2F_3N_3O_3$	128639-02-1	B	丙酮+正己烷
63	氟草敏	norflurazon	$C_{12}H_9ClF_3N_3O$	27314-13-2	B	丙酮+正己烷

表 A.1 (续)

序号	中文通用名	英文通用名	分子式	CAS 编码	混合标准 溶液分组	溶剂
64	丙环唑	Propiconazole	$C_{15}H_{17}Cl_2N_4O_2$	60207-90-1	C	丙酮
65	肟菌酯	trifloxystrobin	$C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$	141517-21-7	B	丙酮+正己烷
66	禾草灵	diclofop-methyl	$C_{16}H_{14}Cl_2O_4$	51338-27-3	B	丙酮+正己烷
67	苯硫磷	EPN	$C_{14}H_{14}NO_4PS$	2104-64-5	A	丙酮
68	派草磷	piperophos	$C_{11}H_{28}NO_3PS_2$	24151-93-7	B	丙酮+正己烷
69	联苯菊酯	bifenthrin	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	82657-04-3	B	丙酮+正己烷
70	甲氧菊酯	fenpropathrin	$C_{22}H_{25}NO_3$	64257-84-7	B	丙酮+正己烷
71	咪唑茵酮	fenamidone	$C_{17}H_{17}N_3OS$	161326-34-7	B	丙酮+正己烷
72	三氯杀螨砜	tetradifon	$C_7H_6Cl_3O_2S$	116-29-0	B	丙酮+正己烷
73	伏杀硫磷	phosalone	$C_{17}H_{17}ClNO_3PS_2$	2310-17-0	C	丙酮
74	氯氟氰菊酯	cyhalothrin	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	68085-85-8	C	丙酮
75	氯苯嘧啶醇	fenarimol	$C_{17}H_{15}Cl_2N_3O$	60168-88-9	C	丙酮
76	吡菌磷	pyrazophos	$C_{14}H_{20}N_3O_2PS$	13457-18-6	B	丙酮+正己烷
77	氟丙菊酯	acrinathrin	$C_{25}H_{21}F_4NO_3$	101007-06-1	A	丙酮
78	哒螨酮	pyridaben	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	96489-71-3	C	丙酮
79	氟氯氰菊酯	cyfluthrin	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	68359-37-5	A	丙酮
80	氯氰菊酯	cypermethrin	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	52315-07-8	C	丙酮
81	溴氟醚菊酯	halfenprox	$C_{23}H_{23}BrF_3O_3$	111872-58-3	A	丙酮
82	氟氰戊菊酯	flucythrinate	$C_{27}H_{23}F_2NO_4$	70124-77-5	C	丙酮
83	氰戊菊酯	fenvalerate	$C_{25}H_{19}ClNO_3$	51630-58-1	A	丙酮
84	丙炔氟草胺	flumioxazin	$C_{15}H_{17}FN_2O_4$	103361-09-7	B	丙酮+正己烷
85	氟胺氰菊酯	fluvalinate	$C_{27}H_{22}ClF_3N_2O_3$	69409-94-5	C	丙酮
86	苯醚甲环唑	difenoconazole	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$	119446-68-3	A	丙酮
87	溴氰菊酯	deltamethrin	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	52918-63-5	C	丙酮
88	氟亚胺草酯	flumiclorac-pentyl	$C_{21}H_{23}ClFNO_3$	87546-18-7	B	丙酮+正己烷

注：溶剂“丙酮+正己烷”中丙酮与正己烷的比例为 1:1(体积比)。

附录 B
(资料性附录)

88 种农药的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值

表 B.1 88 种农药的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值

序号	中文通用名	保留时间/min	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3
1	敌敌畏	6.99	125(100)	134(33)	170(7)	—
2	四氯硝基苯	10.46	215(100)	213(80)	231(30)	—
3	丙线磷	10.75	199(100)	200(12)	201(15)	—
4	氟草胺	11.39	335(100)	305(45)	336(15)	—
5	硫线磷	11.60	213(100)	215(9)	214(9)	211(2)
6	α -六六六	12.02	71(100)	73(58)	35(21)	255(20)
7	甲基乙拌磷	12.14	157(100)	159(8)	158(4)	—
8	氯硝胺	12.40	206(100)	208(60)	190(10)	210(9)
9	噻节因	12.82	128(100)	64(42)	91(32)	210(22)
10	β -六六六	12.99	71(100)	73(61)	35(30)	255(9)
11	γ -六六六	13.23	71(100)	73(60)	255(29)	35(26)
12	杀螟腈	13.34	134(100)	141(41)	135(10)	—
13	五氯硝基苯	13.39	249(100)	247(67)	265(47)	—
14	戊炔草胺	13.43	255(100)	257(62)	188(8)	—
15	二嗪农	13.79	169(100)	170(5)	171(5)	—
16	δ -六六六	14.25	71(100)	73(63)	255(18)	35(17)
17	七氟菊酯	14.25	241(100)	243(35)	205(24)	—
18	野麦畏	14.40	160(100)	161(12)	162(7)	—
19	敌稗	15.54	217(100)	219(66)	221(11)	—
20	溴丁酰草胺	15.68	81(100)	79(98)	232(18)	—
21	乙烯菌核利	16.01	241(100)	243(67)	245(13)	—
22	甲基毒死蜱	16.05	212(100)	214(95)	141(62)	216(31)
23	甲基立枯磷	16.26	250(100)	264(37)	141(35)	95(28)
24	杀螟硫磷	17.51	168(100)	277(23)	141(18)	—
25	灭藻醌	17.79	207(100)	208(13)	209(31)	—
26	马拉硫磷	18.14	172(100)	157(60)	173(11)	—
27	甲基毒虫畏	18.64	125(100)	35(4)	126(4)	—
28	毒死蜱	18.71	313(100)	212(72)	95(19)	—
29	对硫磷	18.77	154(100)	291(29)	155(8)	—
30	三唑酮	18.91	127(100)	166(98)	129(31)	68(6)

表 B.1 (续)

序号	中文通用名	保留时间/min	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3
31	敌草索	18.99	332(100)	330(91)	334(54)	300(8)
32	酞菌酯	19.26	295(100)	296(19)	279(5)	—
33	四氯苯酞	19.54	272(100)	274(48)	228(40)	226(30)
34	溴磷松	19.71	257(100)	255(64)	81(22)	141(9)
35	二甲戊乐灵	20.69	281(100)	251(10)	219(8)	188(7)
36	Z-啞斑肟	20.96	226(100)	228(34)	35(5)	—
	E-啞斑肟	22.66	226(100)	228(34)	261(12)	—
37	丙烯菊酯-1,2	21.12	167(100)	134(16)	168(11)	—
	丙烯菊酯-3,4	21.40	167(100)	134(13)	168(11)	—
38	杀螟威	21.31	153(100)	154(5)	35(2)	—
39	啞硫磷	21.43	169(100)	298(16)	171(7)	—
40	氟虫腈	21.49	384(100)	331(52)	386(38)	—
41	稻丰散	21.49	157(100)	159(9)	158(5)	—
42	杀扑磷	22.30	157(100)	159(13)	156(10)	—
43	α -硫丹	22.83	242(100)	240(81)	244(49)	—
44	杀虫畏	23.10	125(100)	224(20)	222(19)	200(10)
45	甲基咪草酯	23.45	256(100)	257(19)	258(2)	—
46	氟担菌宁	24.27	307(100)	281(78)	174(37)	—
47	丙硫磷	24.27	237(100)	301(60)	269(34)	199(15)
48	稻瘟灵	24.48	262(100)	263(17)	264(13)	—
49	<i>p,p'</i> -滴滴依	24.72	35(100)	37(28)	318(2)	—
50	脱叶膦	24.78	257(100)	259(14)	258(14)	225(4)
51	恶草酮	25.29	267(100)	344(64)	346(38)	42(25)
52	麦草伏-甲酯	25.55	248(100)	249(16)	250(33)	—
53	乙氧氟草醚	25.78	296(100)	361(14)	332(11)	—
54	乙噻吩磺酸酯	25.98	208(100)	124(35)	209(13)	—
55	苯氧菊酯	26.17	107(100)	174(20)	108(8)	—
56	恶唑磷	26.27	169(100)	170(14)	171(13)	—
57	β -硫丹	26.80	242(100)	240(82)	336(49)	406(42)
58	溴虫腈	26.89	349(100)	347(86)	269(94)	271(29)
59	<i>p,p'</i> -滴滴滴	27.75	248(31)	35(100)	71(46)	250(22)
60	乙硫磷	28.28	185(100)	187(10)	186(7)	—
61	噻螨酯	29.92	221(100)	222(12)	—	—
62	啞草酮	30.37	375(100)	288(85)	355(40)	314(21)

表 B.1 (续)

序号	中文通用名	保留时间/min	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3
63	氟草敏	30.50	267(100)	268(14)	—	—
64	丙环唑	30.86	256(100)	258(67)	220(56)	218(24)
65	肟菌酯	31.35	190(100)	202(46)	174(32)	301(21)
66	禾草灵	32.14	217(100)	219(33)	35(13)	218(14)
67	苯硫磷	34.65	138(100)	154(27)	323(7)	201(7)
68	派草磷	35.17	213(100)	214(9)	215(8)	—
69	联苯菊酯	35.30	205(100)	241(35)	386(29)	190(25)
70	甲氰菊酯	35.71	141(100)	142(9)	—	—
71	咪唑菌酮	35.92	296(100)	297(18)	298(6)	219(6)
72	三氯杀螨砜	36.66	320(100)	318(80)	245(18)	243(18)
73	伏杀硫磷	37.38	185(100)	187(10)	186(8)	—
74	氟氟氰菊酯-1	38.52	241(100)	205(99)	187(44)	243(32)
	氟氟氰菊酯-2	39.06	241(100)	205(99)	187(34)	243(32)
75	氟苯嘧啶醇	38.88	276(100)	277(37)	278(39)	294(8)
76	吡菌磷	39.50	169(100)	236(14)	373(9)	—
77	氟丙菊酯	39.68	333(100)	167(40)	305(9)	—
78	哒螨酮	40.70	217(100)	219(39)	197(36)	183(33)
79	氟氟氰菊酯-1	41.73	207(100)	209(54)	171(63)	173(13)
	氟氟氰菊酯-2	41.90	207(100)	209(61)	171(49)	173(13)
	氟氟氰菊酯-3	42.04	207(100)	209(61)	171(29)	173(8)
	氟氟氰菊酯-4	42.11	207(100)	209(60)	171(31)	173(9)
80	氟氰菊酯-1	42.26	207(100)	209(67)	171(46)	173(17)
	氟氰菊酯-2	42.46	207(100)	209(65)	171(50)	173(19)
	氟氰菊酯-3	42.59	207(100)	209(63)	171(29)	173(10)
	氟氰菊酯-4	42.67	207(100)	209(63)	171(32)	173(17)
81	溴氟醚菊酯	42.30	81(100)	79(95)	397(2)	—
82	氟氟戊菊酯-1	42.67	243(100)	199(24)	244(13)	—
	氟氟戊菊酯-2	43.06	243(100)	199(17)	244(13)	—
83	氟戊菊酯-1	44.06	211(100)	213(33)	167(29)	—
	氟戊菊酯-2	44.54	211(100)	213(33)	167(16)	—
84	丙炔氟草胺	44.19	354(100)	355(20)	356(4)	—
85	氟胺氰菊酯-1	44.55	294(100)	296(33)	295(15)	258(8)
	氟胺氰菊酯-2	44.71	294(100)	296(34)	295(14)	258(7)

表 B.1 (续)

序号	中文通用名	保留时间/min	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3
86	苯醚甲环唑-1	45.01	310(100)	312(40)	126(18)	348(12)
	苯醚甲环唑-2	45.17	310(100)	312(95)	348(69)	350(41)
87	溴氰菊酯-1	45.34	81(100)	79(97)	137(57)	297(53)
	溴氰菊酯-2	45.89	81(100)	79(97)	137(57)	297(53)
88	氟亚胺草酯	46.33	423(100)	424(23)	425(34)	—

附 录 C
(资料性附录)
农药选择离子监测分组和驻留时间参数

表 C.1 农药选择离子监测分组和驻留时间参数

组号	时间/min	选择离子	驻留时间/ms
1	6.50	125,134,170	100
2	8.00	213,215,231	100
3	10.63	199,200,201	100
4	11.10	305,335,336	100
5	11.50	211,213,214,215	100
6	11.85	35,71,73,255	100
7	12.09	157,158,159	100
8	12.30	190,206,208,210	100
9	12.60	35,64,71,73,91,128,210,255	50
10	13.27	134,135,141,188,247,249,255,257,265	30
11	13.70	169,170,171	100
12	14.00	35,71,73,160,161,162,205,241,243,255	30
13	15.30	79,81,217,219,221,232	80
14	15.90	141,212,214,216,241,243,245	50
15	16.18	95,141,250,264	100
16	17.10	141,168,277	100
17	17.68	207,208,209	100
18	18.03	157,172,173	100
19	18.43	35,95,125,126,154,155,212,291,313	40
20	18.82	68,127,129,166,300,330,332,334	50
21	19.18	279,295,296	100
22	19.40	81,141,226,228,255,257,272,274	50
23	20.30	188,219,251,281	100
24	20.85	35,226,228	100
25	21.05	134,153,154,157,158,159,167,168,169,171,298,331,384,386	30
26	22.20	156,157,159	100
27	22.50	226,228,240,242,244,261	70
28	22.98	125,220,222,224	100
29	23.30	256,257,258	100
30	24.00	174,199,237,269,281,301,307	50

表 C.1 (续)

组号	时间/min	选择离子	驻留时间/ms
31	24.38	262,263,264	100
32	24.62	35,37,225,257,258,259	70
33	25.15	42,267,344,346	100
34	25.46	107,108,124,169,170,171,174,208,209,248,249,250,296,332,361	30
35	26.62	240,242,269,271,336,347,349,406	50
36	27.50	35,71,248,250	100
37	28.15	185,186,187	100
38	29.80	221,222	100
39	30.20	267,268,288,314,355,375	70
40	30.74	218,220,256,258	100
41	31.25	174,190,202,301	100
42	31.90	35,217,218,219	100
43	34.00	138,154,201,323	100
44	34.90	190,205,213,214,215,241,386	50
45	35.60	141,142	100
46	35.80	219,296,297,298	100
47	36.40	243,245,318,320	100
48	37.15	185,186,187	100
49	38.13	187,205,241,243	100
50	38.70	276,277,278,294	100
51	39.00	187,205,241,243	100
52	39.40	169,236,373	100
53	39.62	167,305,333	100
54	40.50	183,197,217,219	100
55	41.60	79,81,171,173,199,207,209,243,244,397	40
56	42.90	199,243,244	100
57	43.70	167,211,213,258,294,295,296,354,355,356	30
58	44.90	126,310,312,348,350	80
59	45.28	79,81,137,297	100
60	46.10	423,424,425	100

附录 D
(资料性附录)
标准物质 GC-NCI-MS 总离子流图

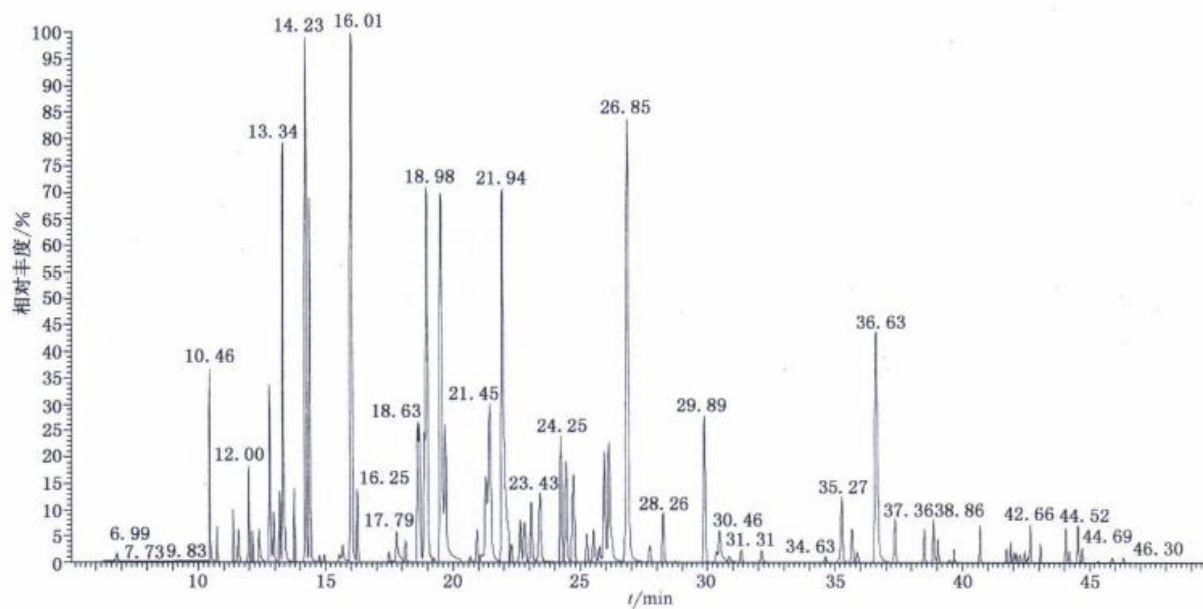


图 D.1 88 种农药标准物质总离子流图

附录 E
(资料性附录)
88 种农药在胡萝卜、白菜、生姜、苹果、梨、黄桃、草莓、菠菜、西瓜、豇豆、橙子及火龙果中的添加回收率范围

表 E.1 88 种农药在胡萝卜、白菜、生姜、苹果、梨、黄桃、草莓、菠菜、西瓜、豇豆、橙子及火龙果中的添加回收率范围

序号	农药名称	添加水平/ (mg/kg)	添加回收率范围(添加水平 0.008 mg/kg~0.040 mg/kg)/%											
			胡萝卜	白菜	生姜	苹果	梨	黄桃	草莓	菠菜	西瓜	豇豆	橙子	火龙果
1	敌敌畏	0.008	64~86	66~79	66~99	60~89	69~86	61~82	72~80	62~89	70~92	67~93	67~96	67~98
		0.020	62~82	66~83	73~91	67~80	65~77	70~86	75~98	70~82	78~97	69~95	74~94	73~92
		0.040	70~84	71~85	72~95	68~79	79~99	71~90	76~97	72~94	77~100	72~91	75~98	72~99
2	四氯硝基苯	0.008	60~85	68~92	80~90	70~86	79~99	61~74	61~71	62~77	70~97	70~96	67~97	66~95
		0.020	71~92	68~78	82~104	66~80	68~81	65~81	68~95	70~78	76~100	71~99	76~90	72~101
		0.040	72~83	71~94	70~106	68~82	69~90	68~86	71~92	72~81	73~98	78~101	75~96	72~93
3	丙线磷	0.008	62~80	70~98	76~88	80~98	72~107	66~87	62~71	63~76	66~103	68~99	68~90	67~100
		0.020	71~97	72~84	72~105	70~83	70~95	70~99	68~85	71~83	75~102	74~106	72~85	80~104
		0.040	70~86	80~94	90~104	76~91	71~97	73~98	72~102	76~80	74~100	80~103	72~97	77~107
4	氟草胺	0.008	68~96	61~94	92~104	74~88	74~88	60~82	69~92	63~89	65~100	73~102	73~106	77~102
		0.020	70~95	86~102	94~105	70~83	67~81	71~84	75~101	72~83	77~105	71~104	76~107	81~108
		0.040	84~99	73~87	92~110	76~88	70~80	70~82	77~97	73~89	75~98	81~102	76~104	80~103
5	硫线磷	0.008	60~72	72~95	81~98	81~93	70~98	68~78	61~74	62~77	64~99	70~99	67~98	70~92
		0.020	71~87	71~89	71~101	70~84	71~89	71~98	70~97	63~79	71~100	74~104	73~100	79~101
		0.040	70~87	80~93	74~88	71~88	73~90	70~86	74~94	70~82	76~104	80~102	79~98	75~99
6	α-六六六	0.008	60~71	62~77	60~76	61~77	60~71	61~73	62~76	63~80	63~96	67~90	66~97	69~86
		0.020	61~90	63~76	67~80	61~78	63~80	61~74	66~89	87~104	72~97	73~100	73~90	73~87
		0.040	77~87	70~87	88~99	62~80	71~88	70~87	70~91	81~95	80~98	77~97	70~97	71~88

表 E.1 (续)

序号	农药名称	添加水平/ (mg/kg)	添加回收率范围(添加水平 0.008 mg/kg~0.040 mg/kg)/%												
			胡萝卜	白菜	生姜	苹果	梨	黄桃	草莓	菠菜	西瓜	豇豆	橙子	火龙果	
7	甲基拌磷	0.008	62~78	63~89	73~95	75~88	75~94	63~89	60~73	68~80	69~96	73~99	73~97	67~86	
		0.020	70~94	72~90	67~98	65~79	73~84	70~96	70~85	71~82	76~101	73~104	74~98	73~93	
		0.040	70~82	70~84	74~90	70~84	71~81	70~88	72~99	70~81	77~100	79~100	78~95	76~92	
8	氯硝胺	0.008	61~78	63~79	63~90	84~104	68~86	63~85	63~76	64~86	66~95	73~96	70~98	73~94	
		0.020	70~97	70~84	93~109	78~96	75~82	71~83	70~92	73~86	78~105	71~101	79~101	77~108	
		0.040	71~85	70~88	71~105	73~90	70~87	72~84	71~90	73~90	77~102	72~107	78~102	75~104	
9	噻节因	0.008	71~82	79~102	61~84	65~95	98~119	89~110	64~88	85~104	71~95	71~95	71~94	65~81	
		0.020	72~101	77~105	64~88	80~104	79~110	83~108	80~110	81~109	80~102	72~92	76~99	71~89	
		0.040	70~82	93~110	70~105	75~90	90~107	92~109	87~107	85~110	82~107	80~104	73~97	70~83	
10	β-六六六	0.008	61~70	63~81	60~74	60~75	60~74	60~72	82~82	65~76	68~89	68~93	69~99	69~95	
		0.020	69~94	63~79	68~82	62~81	61~74	63~83	70~82	82~105	74~99	71~97	71~97	74~90	
		0.040	71~82	70~82	72~95	61~85	72~87	73~90	71~90	76~99	76~100	70~102	73~94	71~90	
11	γ-六六六	0.008	65~78	61~78	62~76	61~74	65~76	61~71	60~74	65~75	69~93	67~98	70~98	64~92	
		0.020	65~99	63~76	67~103	62~76	62~75	61~77	69~86	83~102	72~94	73~104	71~94	71~87	
		0.040	77~98	72~82	80~95	62~82	71~85	71~89	72~94	76~98	77~98	79~95	71~91	72~89	
12	杀螟脲	0.008	61~73	69~92	63~92	79~98	75~101	84~96	62~76	68~86	68~99	70~103	74~100	71~94	
		0.020	71~96	71~90	70~98	71~88	72~82	73~95	71~95	74~103	76~101	76~108	82~104	75~99	
		0.040	70~90	85~101	80~109	76~98	70~86	73~109	79~102	72~98	78~106	78~102	77~101	70~95	
13	五氯硝基苯	0.008	60~93	64~83	83~91	69~86	78~90	61~74	60~77	64~88	67~98	70~97	72~96	65~96	
		0.020	67~94	72~84	71~105	66~77	70~83	65~84	73~97	70~80	76~96	77~99	75~98	75~103	
		0.040	74~100	71~85	71~107	70~82	69~81	66~84	73~92	71~85	73~97	73~104	78~100	73~99	

表 E.1 (续)

序号	农药名称	添加水平/ (mg/kg)	添加回收率范围(添加水平 0.008 mg/kg~0.040 mg/kg)/%											
			胡萝卜	白菜	生姜	苹果	梨	黄桃	草莓	菠菜	西瓜	豇豆	橙子	火龙果
14	戊炔草胺	0.008	68~87	63~83	88~105	68~88	71~97	69~81	61~78	63~80	63~94	69~95	71~100	67~92
		0.020	82~96	70~87	71~101	67~80	70~86	70~88	70~80	72~87	76~98	73~99	75~108	74~104
		0.040	73~86	73~84	73~93	71~84	70~90	72~87	74~97	74~82	77~97	80~103	79~107	76~97
15	二嗪农	0.008	63~78	79~100	79~102	64~78	74~106	68~79	62~80	68~85	68~94	70~103	74~99	62~99
		0.020	77~93	71~92	71~97	71~80	71~82	70~84	72~102	74~91	75~99	74~104	74~102	75~92
		0.040	71~80	82~97	76~95	72~82	71~83	70~88	76~95	78~93	77~104	83~98	80~99	70~93
16	δ-六六六	0.008	62~86	62~77	60~72	63~77	62~77	60~73	61~72	63~76	71~97	72~98	69~101	62~90
		0.020	68~78	64~78	70~78	66~75	64~78	64~84	71~87	81~99	77~96	71~105	77~99	75~91
		0.040	72~81	73~84	74~85	64~79	70~88	70~84	71~90	78~99	75~101	80~94	78~92	72~87
17	七氟菊酯	0.008	75~94	80~97	80~98	64~78	79~96	63~79	70~83	66~80	73~99	71~99	73~94	76~92
		0.020	72~102	81~100	75~94	75~84	71~87	73~86	79~96	93~105	79~98	74~96	76~93	73~98
		0.040	81~89	94~100	86~93	72~86	73~83	74~89	70~100	83~92	81~105	80~103	80~101	72~95
18	野麦畏	0.008	54~81	81~100	76~93	64~76	71~96	64~83	63~82	61~80	66~95	73~98	71~87	63~91
		0.020	78~103	71~89	71~89	74~86	70~86	71~85	74~107	76~95	73~102	71~100	72~91	71~87
		0.040	70~88	74~85	78~85	70~90	70~89	71~87	73~100	78~95	79~100	72~97	78~99	70~89
19	敌稗	0.008	61~80	73~94	70~84	75~100	76~90	60~77	63~75	64~76	74~101	71~96	68~88	70~93
		0.020	71~98	70~85	73~104	71~99	70~91	80~108	71~84	72~88	73~102	70~99	71~95	76~101
		0.040	71~83	72~86	70~88	75~98	70~88	71~103	72~97	70~81	72~98	78~98	74~99	77~97
20	溴丁酰草胺	0.008	63~78	75~93	78~100	68~84	75~94	70~98	61~76	62~90	68~97	72~89	65~86	67~87
		0.020	77~107	71~91	70~108	73~87	71~88	71~86	70~86	70~83	70~108	72~97	75~97	70~86
		0.040	72~88	71~93	72~96	70~82	70~88	71~88	71~106	74~91	78~102	79~102	78~90	71~90