



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102735784 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201110089408. 7

(22) 申请日 2011. 04. 11

(73) 专利权人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 刘志强 陈丽娜 宋凤瑞 郑重  
邢俊鹏 刘淑莹

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 张伟

(51) Int. Cl.

G01N 30/88 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102221589 A, 2011. 10. 19,

WO 2011121342 A1, 2011. 10. 06,

CN 101598708 A, 2009. 12. 09,

Cristiana C. Leandro et

al. Ultra-performance liquid chromatography

for the determination of pesticide residues in foods by tandem quadrupole mass spectrometry with polarity switching. 《Journal of Chromatography A》. 2007, 第 1144 卷 161-169.

曹赵云 等. 液相色谱 - 串联质谱法测定蔬菜、水果中 80 种农药残留. 《分析测试学报》. 2010, 第 29 卷 (第 10 期), 1030-1035.

陈丽 等. 大米中环己烯酮类除草剂残留量的测定. 《化学工程师》. 2010, (第 3 期), 31-35.

审查员 肖锡峰

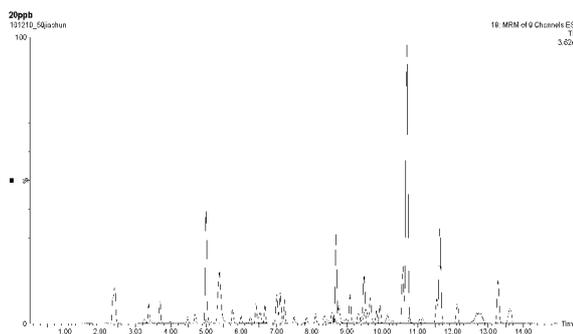
权利要求书 2 页 说明书 43 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种超高效液相色谱 - 串联四级杆质谱同时测定中药中 100 种农药残留的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种超高效液相色谱 - 串联四级杆质谱同时测定中药中 100 种农药残留的方法。中药材粉末用超纯水浸泡, 用含 0.1% 乙酸的乙腈匀浆法提取, N- 丙级乙二胺和石墨化碳固相分散净化, 用超高效液相色谱 - 串联质谱在分时段多反应监测模式下检测, 外标曲线法定量。88% 的农药在 5-500ng/mL 范围内线性关系好, 相关系数在 0.99 以上, 98% 的农药相关系数在 0.97 以上; 农药在低浓度为 10 μg/kg、中浓度为 50 μg/kg、高浓度为 100 μg/kg 的回收率平均值在 70% -130%, 相对标准偏差小于 0.15; 检出限 ≤ 0.01mg/kg, 完全满足常规检测要求。该方法通用性强、选择性好、灵敏度高、快速简便。



1. 一种超高效液相色谱-串联四级杆质谱同时测定中药中 100 种农药残留的方法,其特征在于,步骤如下:[1] 农药标准品储备液的制备:分别称取 100 种农药标准品各 10mg 置于 10mL 容量瓶中,选择乙腈、甲醇或丙酮分别溶解农药标准品并定容至刻度,使 100 种农药标准品储备液的浓度均为  $1000 \mu\text{g/mL}$ ,农药标准品储备液  $-18^\circ\text{C}$  保存;[2] 农药混合标准品溶液的制备:将上述 100 种农药标准品储备液分别取出,然后混合到一起,用乙腈定容,制备农药混合标准品溶液,其中,每种农药标准品在农药混合标准品溶液中的浓度分别为:①浓度为  $0.1 \mu\text{g/mL}$  的农药为:3-羟基克百威、磷酸三苯酯、阿特拉津、百治磷、保棉磷、倍硫磷亚砷、苯醚甲环唑、苯线磷、吡蚜酮、丙环唑、残杀威、虫酰肼、稻瘟灵、敌百虫、敌稗、敌草胺、丁胺磷、定菌磷、毒虫畏、对噻菌环胺、多菌灵、丰索磷、伏杀硫磷、氟磺胺草醚、甲胺磷、甲基嘧啶磷、甲基内吸磷、甲基异柳磷、甲硫威、甲萘威、甲霜灵、腈菌唑、久效磷、抗蚜威、克百威、啶禾灵、啶硫磷、乐果、磷胺、硫双威、咯菌腈、氯唑磷、马拉硫磷、马拉氧磷、猛杀威、嘧啶磷、嘧菌酯、灭多威、灭菌磷、灭克磷、噻虫嗪、三唑磷、三唑酮、杀虫畏、杀铃脲、杀扑磷、霜霉威、速灭磷、速灭威、涕灭威砷、戊唑醇、西玛津、辛硫磷、氧化乐果、氧皮蝇磷、乙草胺、乙霉威、乙酰甲胺磷、异丙甲草胺、异丙威、异稻瘟净、益棉磷、茚虫威、蝇毒磷、增效醚、治螟磷、仲丁威;②浓度为  $1 \mu\text{g/mL}$  的农药为:胺丙畏、倍硫磷砷、苯硫磷、吡虫啉、丙溴磷、虫螨畏、毒死蜱、甲拌磷、甲基立枯磷、甲基托布津、氯苯嘧啶醇、三唑醇、特谱唑、乙嘧硫磷;③浓度为  $2 \mu\text{g/mL}$  的农药为:稻丰散、敌敌畏、啶虫脒、恶唑禾草灵、二嗪磷、氟菌唑、甲草胺、甲基毒死蜱、霜脲氰;[3] 中药材前处理液的制备:①将待检测的中药材饮片粉碎,过 9 号筛,得到待检测的中药材样品粉末,置干燥器中储存;②取 2.00g 待检测的中药材样品粉末,加入 10mL 超纯水,混匀后放置 1 小时,加入 10mL 乙酸体积分数为 0.1% 的乙酸乙腈混合液用涡旋振荡器涡旋提取 1min;③向上述提取物中加入 4g 无水硫酸镁与 1g 氯化钠的混合物,继续涡旋提取 1min;④在  $4^\circ\text{C}$  下,3500rpm 离心 10min;⑤放置至室温时取出 7mL 提取液,加入混合吸附剂净化,振荡 1-2min,3500rpm 离心 10min;⑥移取 5mL 上清液,用氮气吹干,用含甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水质量比为 3:2,过  $0.2 \mu\text{m}$  滤膜,得到中药材前处理液,待检测;所述的混合吸附剂的加入量及组成为:1.05g 无水硫酸镁,210mgN-丙级乙二胺 (PSA),70mg 石墨化碳 (GCB);[4] 基质混合标准品溶液的制备:取检测的不含农药残留的中药材样品粉末 5 份,每份为 2.00g,均用上述的步骤 [3] 的①至⑤进行处理;在所述的⑥,移取 5mL 上清液,分别加入步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液,使得到的溶液中的农药混合标准品溶液中浓度为  $0.1 \mu\text{g/mL}$  的每种农药的最终浓度分别为 5mg/kg、10mg/kg、50mg/kg、100mg/kg、500mg/kg,均用氮气吹干,分别用甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水体积比为 3:2,过  $0.2 \mu\text{m}$  滤膜,得到 5 份待检测的基质混合标准溶液;[5] 中药材前处理液的检测:将步骤 [3] 得到的中药材前处理液用自动进样器进样,进样体积  $5 \mu\text{L}$ ,利用超高效液相色谱对待测的 100 种农药进行分离后,在电喷雾 (ESI) 电离源正、负离子多反应监测模式下对中药材前处理液进行测定;[6] 超高效液相色谱的检测条件如下:超高效液相色谱仪:美国 Waters ACQUITY UPLC;色谱柱:美国 Waters Acquity UPLC BEH C18 色谱柱,规格为  $1.7 \mu\text{m}$ , $2.1 \times 100\text{mm}$ ;流动相 A 为乙腈,B 为甲酸的体积分数为 0.1% 的水溶液;流速:0.3 毫升每分钟;柱温: $35^\circ\text{C}$ ;梯度:0 分钟-1 分钟 A 为 5%-10%,1-4 分钟 A 为 10%-30%,4-8 分钟 A 为 30%-60%,8-13 分钟 A 为 60%-90%,13-14 分钟 A 为 90%-70%,14-15 分钟 A 为 70%-5%;[7] 质谱检测条件

如下：质谱仪：Waters Xevo TQ；电喷雾离子源，正、负离子同时扫描，多反应监测模式，毛细管电压 3.20kV，离子源温度 150℃，脱溶剂气为氮气，温度为 500℃，干燥气流速 800L/Hr，碰撞气为氩气，氩气流速为 0.16mL/min；[8] 标准曲线与基质校准曲线：吸取上述步骤 [2] 的农药混合标准品溶液，制成农药混合标准品溶液中浓度为 0.1 μg/mL 的每种农药的浓度分别为 0.1ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL 的农药混合标准品溶液，分别进样 5 μL，用超高效液相色谱-串联质谱进行分析，记录各待测组分 MRM 色谱峰面积，以各成分的浓度为横坐标 X，各成分的峰面积为纵坐标 Y，进行回归分析，可得到 100 种农药的线性回归方程，每个线性回归方程都可以做出一条曲线，即标准曲线；由此标准曲线判断 100 种农药的线性范围，农药的标准曲线均由仪器软件自动给出；所述的线性范围指的是标准曲线为直线的农药的浓度范围；为消除中药材前处理液中化学成分对测定的影响，用基质校准曲线代替标准曲线进行定量分析；取上述步骤 [4] 的基质混合标准溶液，分别进样 5 μL，用超高效液相色谱-串联质谱进行分析，记录各待测组分 MRM 色谱峰面积，以各成份的浓度为横坐标 X，各成份的峰面积为纵坐标 Y，进行回归分析，得到 100 种农药的线性回归方程；此线性回归方程对应的曲线为基质校准曲线，此曲线可用于定量分析；[9] 灵敏度实验：灵敏度实验包括仪器的灵敏度和方法的灵敏度，仪器的灵敏度用仪器的检出限表示，方法的灵敏度用方法的定量限表示；将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用体积分数为 60% 甲醇的水溶液逐级稀释，并分别进样分析，测定信噪比，取信噪比 ≥ 3 的农药混合标准品溶液的最小浓度作为仪器检测限；将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用中药材前处理液逐级稀释，并进样分析，测定信噪比，取信噪比 ≥ 10 的农药混合标准品溶液的最小浓度作为方法定量限；[10] 准确性及重复性实验：取不含农药残留的中药材粉末 9 份，每份为 2.00g，每 3 份分别加入浓度为 1 μg/mL 的步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液 200 μL、100 μL、20 μL；按照上述步骤 [3] 制备中药材前处理液，并进样分析，计算回收率及相对标准偏差；所述的准确性用回收率来表示，重复性用相对标准偏差来表示。

## 一种超高效液相色谱 - 串联四级杆质谱同时测定中药中 100 种农药残留的方法

### 发明领域

[0001] 本发明属于分析化学领域,具体而言,本发明涉及一种同时分析中药中 100 种农药残留物含量的超高效液相色谱 - 串联四级杆质谱方法。

### 技术背景

[0002] 农药残留是指农药使用后残存于生物体、农副产品和环境中的农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。农药的发明和使用在提高农作物产量的同时也带来了许多负面作用。

[0003] 中药作为一种特殊的物质,由于在治疗疾病和强身健体方面具有独特效果使得需求量不断增大,目前野生药材远远满足不了市场需求,大部分中草药都依赖于人工栽培。为了保证药材质量和产量,在栽培过程中药农不得不大量使用各种类型的农药,因此中药中农药的污染不容忽视。

[0004] 农药残留检测方法主要分为前处理和检测两部分。目前,中药中农药残留的前处理方法大多采用传统的提取和净化方法,溶剂消耗量大,操作过程繁琐,分析周期长,且易造成环境污染。中药相对于其他作物而言,其成分的特殊性和复杂性对前处理的要求更为严格,一些其他领域较为先进的前处理技术不能直接引用进来。Hajou 等 (Hajou M K, Afifi U, Battah H. Comparative determination of multi-pesticide residues in Pimpinella anisum using two different AOAC methods. Food Chemistry, 2004, 88 :469-478) 以两种美国农业化学协会 (AOAC) 指定的方法为指导分析中药茴香中有机氯、有机磷、拟除虫菊酯等农药,认为一般的多种类农药残留前处理方法不能无条件应用于特定中药,需两种以上方法方能实现准确定量。然而,这无疑又增加了实验的工作量和成本,与农药残留分析的发展趋势背道而驰。

[0005] 迄今为止,在中药农药残留检测领域,气象色谱一直居于主导地位,气象色谱 - 质谱联用技术和液相色谱 - 质谱联用技术在中药农药残留分析中的应用很少,超高效液相色谱 - 质谱联用技术几乎没有应用。研究范围主要包括单个农药残留分析或单种类农药残留分析 (吴永江,朱炜等,液 - 质联用法测定铁皮石斛和西洋参及制剂中多菌灵残留,分析化学研究简报,2006,34(2),235-238),多类农药残留同时分析的方法研究较少。因此,存在分析时间长,不能同时分析检测多种类农药残留,分析过程繁琐,成本高等问题。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种超高效液相色谱 - 串联四级杆质谱同时测定中药中 100 种农药残留的方法。目前为止,此方法尚未在中药农药残留检测领域应用。解决主要问题如下:

[0007] 1 建立了一种简单、廉价、有效的中药中多类农药残留的前处理方法。本方法的核心是使用加入类分析保护剂 (乙酸) 的单一溶剂 (乙腈) 提取农药,并通过具有更强吸水功

能的试剂无水硫酸镁代替常用的无水硫酸钠干燥提取溶剂,最后采用 N-丙基乙二胺 (PSA) 和石墨化碳黑 (GCB) 等净化,去除脂肪酸、有机酸和色素等杂质。与过去的中药农药残留前处理方法相比,具有简便、易操作、低成本(不许昂贵的仪器设备,所有操作步骤手动即可)、溶剂使用少、低污染、对环境友好(每个样品只需 10mL 有机溶剂)等特点。

[0008] 2 建立了一种可同时检测 100 种农药残留的分析方法。本方法将超高效液相色谱与串联质谱相结合,不但达到了高分辨率、高灵敏度、高选择性的要求,而且极大地缩短了分析时间(整个分析过程可在 15 分钟内完成),显著提高了工作效率,目前超高效液相色谱与串联质谱相结合尚未在中药农药残留检测领域应用。

[0009] 实施本发明的技术方案如下:

[0010] [1] 农药标准品储备液的制备:分别称取 100 种农药标准品各 10mg 置于 10mL 容量瓶中,选择乙腈、甲醇或丙酮分别溶解农药标准品并定容至刻度,使 100 种农药标准品储备液的浓度均为 1000  $\mu$ g/mL,农药标准品储备液  $-18^{\circ}\text{C}$  保存。

[0011] [2] 农药混合标准品溶液的制备:将上述 100 种农药标准品储备液分别取出,然后混合到一起,用乙腈定容,按照表 3 中的每种农药标准品在农药混合标准品溶液中的浓度数值制备农药混合标准品溶液。

[0012] [3] 中药材前处理液的制备:①将待检测的中药材饮片粉碎,过 9 号筛,得到待检测的中药材样品粉末,置干燥器中储存;②取 2.00g 待检测的中药材样品粉末,加入 10mL 超纯水,混匀后放置 1 小时,加入 10mL 乙酸体积分数为 0.1% 的乙酸乙腈混合液用涡旋振荡器涡旋提取 1min;③向上述提取物中加入 4g 无水硫酸镁与 1g 氯化钠的混合物,继续涡旋提取 1min;④在  $4^{\circ}\text{C}$  下,3500rpm 离心 10min;⑤放置至室温时取出 7mL 提取液,加入混合吸附剂净化,振荡 1-2min,3500rpm 离心 10min;⑥移取 5mL 上清液,用氮气吹干,用含甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水质量比为 3:2,过  $0.2\mu\text{m}$  滤膜,得到中药材前处理液,待检测;所述的混合吸附剂的加入量及组成为:1.05g 无水硫酸镁,210mg N-丙基乙二胺 (PSA),70mg 石墨化碳 (GCB)。

[0013] [4] 基质混合标准品溶液的制备

[0014] 取检测的不含农药残留的中药材样品粉末 5 份,每份为 2.00g,均用上述的步骤 [3] 的①至⑤进行处理;在所述的⑥,移取 5mL 上清液,分别加入步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液,使得到的溶液中的农药的最终浓度分别为 5mg/kg、10mg/kg、50mg/kg、100mg/kg、500mg/kg,均用氮气吹干,分别用甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水体积比为 3:2,过  $0.2\mu\text{m}$  滤膜,得到 5 份待检测的基质混合标准溶液。

[0015] [5] 中药材前处理液的检测:

[0016] 将步骤 [3] 得到的中药材前处理液用自动进样器进样,进样体积  $5\mu\text{L}$ ,利用超高效液相色谱对待测的 100 种农药进行分离后,在电喷雾 (ESI) 电离源正、负离子多反应监测模式下对中药材前处理液进行测定。

[0017] [6] 超高效液相色谱的检测条件如下:

[0018] 超高效液相色谱仪:ACQUITY UPLC(Waters,美国);色谱柱:Acquity UPLCBEH C18 色谱柱 ( $1.7\mu\text{m}$ ,  $2.1\times 100\text{mm}$ ) (Waters,美国);流动相 A 为乙腈, B 为甲酸的体积分数为 0.1% 的水溶液;流速:0.3 毫升每分钟;柱温: $35^{\circ}\text{C}$ ;梯度:0 分钟-1 分钟 A 为 5%-10%, 1-4 分钟 A 为 10%-30%, 4-8 分钟 A 为 30%-60%, 8-13 分钟 A 为 60%-90%, 13-14 分钟

A 为 90% -70%，14-15 分钟 A 为 70% -5%。

[0019] [7] 质谱检测条件如下：

[0020] 质谱仪：Waters Xevo TQ；电喷雾离子源，正、负离子同时扫描，多反应监测模式，毛细管电压 3.20kV，离子源温度 150℃，脱溶剂气为氮气，温度为 500℃，干燥气流速 800L/Hr，碰撞气为氩气，氩气流速为 0.16mL/min。

[0021] [8] 标准曲线与基质校准曲线：

[0022] 吸取上述步骤 [2] 的农药混合标准品溶液，制成浓度分别为 0.1ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL 的农药混合标准品溶液，分别进样 5  $\mu$  L，用超高效液相色谱 - 串联质谱进行分析，记录各待测组分 MRM 色谱峰面积，以各成份的浓度为横坐标 X，各成份的峰面积为纵坐标 Y，进行回归分析，可得到 100 种农药的线性回归方程，所述的 100 种农药的线性回归方程及相关系数见表 3，每个线性回归方程都可以做出一条曲线，即标准曲线；可由此标准曲线判断 100 种农药的线性范围，图 2 给出了莠去津、速灭磷、乙草胺、敌百虫、苯醚甲环唑和啉菌酯六种代表性农药的线性回归方程所对应的标准曲线，其它农药的标准曲线均可由仪器软件自动给出。

[0023] 所述的线性范围指的是标准曲线为直线的农药的浓度范围。

[0024] 为消除中药材前处理液中化学成分对测定的影响，用基质校准曲线代替标准曲线进行定量分析。

[0025] 取上述步骤 [4] 的基质混合标准溶液，分别进样 5  $\mu$  L，用超高效液相色谱 - 串联质谱进行分析，记录各待测组分 MRM 色谱峰面积，以各成份的浓度为横坐标 X，各成份的峰面积为纵坐标 Y，进行回归分析，可得到 100 种农药的线性回归方程；此线性回归方程对应的曲线为基质校准曲线，此曲线可用于定量分析；所述的 100 种农药的基质校准曲线对应的线性回归方程及相关系数见表 4、5、6、7、8。

[0026] [9] 灵敏度实验

[0027] 灵敏度实验包括仪器的灵敏度和方法的灵敏度，仪器的灵敏度用仪器的检出限表示，方法的灵敏度用方法的定量限表示。

[0028] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用体积分数为 60% 甲醇的水溶液逐级稀释，并分别进样分析，测定信噪比，取信噪比  $\geq 3$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为仪器检测限。

[0029] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用中药材前处理液逐级稀释，并进样分析，测定信噪比，取信噪比  $\geq 10$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为方法定量限。

[0030] [10] 准确性及重复性实验

[0031] 取不含农药残留的中药材粉末 9 份，每份为 2.00g，每 3 份分别加入浓度为 1  $\mu$  g/mL 的步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液 200  $\mu$  L、100  $\mu$  L、20  $\mu$  L；按照上述步骤 [3] 制备中药材前处理液，并进样分析，计算回收率及相对标准偏差；所述的准确性用回收率来表示，重复性用相对标准偏差来表示。

[0032] 有益效果：中药材样品经提取净化后，利用超高效液相色谱 - 串联四级杆质谱进行检测，88% 的农药在 5-500ng/mL 范围内线性关系良好，相关系数在 0.99 以上，98% 的农药相关系数在 0.97 以上；大部分农药在低浓度为 10  $\mu$  g/kg、中浓度为 50  $\mu$  g/kg、高浓度为 100  $\mu$  g/kg 的三个浓度上的回收率平均值在 70% -130% 之间，相对标准偏差 (RSD) 小于

0.15 ;检出限 $\leq$  0.01mg/kg,完全能满足常规检测要求。该方法通用性强、选择性好、灵敏度高、快速简便。

### 附图说明

[0033] 图1为本发明中10 $\mu$ g/mL的农药混合标准品溶液的超高效液相色谱-质谱联用的多反应监测总离子流图。

[0034] 图2为莠去津、速灭磷、乙草胺、敌百虫、苯醚甲环唑和啉菌酯六种代表性农药的标准曲线。

[0035] 表1为本发明中多反应监测模式的时间窗口划分序列。

[0036] 表2为100种农药标准品的质谱参数及保留时间。

[0037] 表3为农药标准品的标准曲线对应的线性回归方程、相关系数、仪器检出限(LOD)、线性范围、农药标准品在农药混合标准品溶液中的浓度及扫描方式。

[0038] 表4为人参前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限(LOQ)、加样回收率及精密度(RSD)。

[0039] 表5为金银花前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限(LOQ)、加样回收率及精密度(RSD)。

[0040] 表6为山茱萸前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限(LOQ)、加样回收率及精密度(RSD)。

[0041] 表7为桃仁前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限(LOQ)、加样回收率及精密度(RSD)。

[0042] 表8为淡竹叶前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限(LOQ)、加样回收率及精密度(RSD)。

### 具体实施方式

[0043] 以下本文将通过具体的实施例来描述发明。另外,实施例中所使用的材料除有特别说明外,均可通过商业途径从市场上购买。

[0044] 【实施例1】以人参作为根及根茎类中药材的代表。

[0045] [1] 农药标准品储备液的制备:分别称取100种农药标准品各10mg置于10mL容量瓶中,选择乙腈、甲醇或丙酮分别溶解农药标准品并定容至刻度,使100种农药标准品储备液的浓度均为1000 $\mu$ g/mL,农药标准品储备液-18 $^{\circ}$ C保存。

[0046] [2] 农药混合标准品溶液的制备:将上述100种农药标准品储备液分别取出,然后混合到一起,用乙腈定容,按照表3中的每种农药标准品在农药混合标准品溶液中的浓度数值制备农药混合标准品溶液。

[0047] [3] 人参前处理液的制备:①将待检测的人参饮片粉碎,过9号筛,得到待检测的人参样品粉末,置干燥器中储存;②取2.00g待检测的人参样品粉末,加入10mL超纯水,混匀后放置1小时,加入10mL乙酸体积分数为0.1%的乙酸乙腈混合液用涡旋振荡器涡旋提取1min;③向上述提取物中加入4g无水硫酸镁与1g氯化钠的混合物,继续涡旋提取1min;④在4 $^{\circ}$ C下,3500rpm离心10min;⑤放置至室温时取出7mL提取液,加入混合吸附剂净化,振荡1-2min,3500rpm离心10min;⑥移取5mL上清液,用氮气吹干,用含甲酸体积分数为

0.1%的甲醇和水混合溶液定容至1mL,甲醇和水质量比为3:2,过0.2 $\mu$ m滤膜,得到人参前处理液,待检测;所述的混合吸附剂的加入量及组成为:1.05g无水硫酸镁,210mg N-丙级乙二胺(PSA),70mg 石墨化碳(GCB)。

[0048] [4] 基质混合标准品溶液的制备

[0049] 取检测的不含农药残留的人参样品粉末5份,每份为2.00g,均用上述的步骤[3]的①至⑤进行处理;在所述的⑥,移取5mL上清液,分别加入步骤[2]制备的农药混合标准品溶液,使人参处理液中的农药的最终浓度分别为5mg/kg、10mg/kg、50mg/kg、100mg/kg、500mg/kg,均用氮气吹干,分别用甲酸体积分数为0.1%的甲醇和水混合溶液定容至1mL,甲醇和水体积比为3:2,过0.2 $\mu$ m滤膜,得到5份待检测的基质混合标准溶液。

[0050] [5] 人参前处理液的检测:

[0051] 将步骤[3]得到的人参前处理液用自动进样器进样,进样体积5 $\mu$ L,利用超高效液相色谱对待测的100种农药进行分离后,在电喷雾(ESI)电离源正、负离子多反应监测模式下对人参前处理液进行测定。

[0052] [6] 超高效液相色谱的检测条件如下:

[0053] 超高效液相色谱仪:ACQUITY UPLC(Waters,美国);色谱柱:Acquity UPLCBEH C18 色谱柱(1.7 $\mu$ m,2.1 $\times$ 100mm)(Waters,美国);流动相A为乙腈,B为甲酸的体积分数为0.1%的水溶液;流速:0.3毫升每分钟;柱温:35 $^{\circ}$ C;梯度:0分钟-1分钟A为5%-10%,1-4分钟A为10%-30%,4-8分钟A为30%-60%,8-13分钟A为60%-90%,13-14分钟A为90%-70%,14-15分钟A为70%-5%。

[0054] [7] 质谱检测条件如下:

[0055] 质谱仪:Waters Xevo TQ;电喷雾离子源,正、负离子同时扫描,多反应监测模式,毛细管电压3.20kV,离子源温度150 $^{\circ}$ C,脱溶剂气为氮气,温度为500 $^{\circ}$ C,干燥气流速800L/Hr,碰撞气为氩气,氩气流速为0.16mL/min。

[0056] [8] 标准曲线与基质校准曲线:

[0057] 吸取上述步骤[2]的农药混合标准品溶液,制成浓度分别为0.1ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL的农药混合标准品溶液,分别进样5 $\mu$ L,用超高效液相色谱-串联质谱进行分析,记录各待测组分MRM色谱峰面积,以各成份的浓度为横坐标X,各成份的峰面积为纵坐标Y,进行回归分析,可得到100种农药的线性回归方程,所述的100种农药的线性回归方程及相关系数见表3,每个线性回归方程都可以做出一条曲线,即标准曲线;可由此标准曲线判断100种农药的线性范围,农药的标准曲线均可由仪器软件自动给出。

[0058] 所述的线性范围指的是标准曲线为直线的农药的浓度范围。

[0059] 为消除人参前处理液中化学成分对测定的影响,用基质校准曲线代替标准曲线进行定量分析。

[0060] 取上述步骤[4]的基质混合标准溶液,分别进样5 $\mu$ L,用超高效液相色谱-串联质谱进行分析,记录各待测组分MRM色谱峰面积,以各成份的浓度为横坐标X,各成份的峰面积为纵坐标Y,进行回归分析,可得到100种农药的线性回归方程;此线性回归方程对应的曲线为基质校准曲线,此曲线可用于定量分析;

[0061] [9] 灵敏度实验

[0062] 灵敏度实验包括仪器的灵敏度和方法的灵敏度,仪器的灵敏度用仪器的检出限表示,方法的灵敏度用方法的定量限表示。

[0063] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用体积分数为 60% 甲醇的水溶液逐级稀释,并分别进样分析,测定信噪比,取信噪比  $\geq 3$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为仪器检测限。

[0064] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用人参前处理液逐级稀释,并进样分析,测定信噪比,取信噪比  $\geq 10$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为方法定量限。

[0065] [10] 准确性及重复性实验

[0066] 取不含农药残留的人参粉末 9 份,每份为 2.00g,每 3 份分别加入浓度为  $\sim$  g/mL 的步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液 200  $\mu$  L、100  $\mu$  L、20  $\mu$  L;按照上述步骤 [3] 制备人参前处理液,并进样分析,计算回收率及相对标准偏差;所述的准确性用回收率来表示,重复性用相对标准偏差来表示。

[0067] 表 4 为人参前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限 (LOQ)、加样回收率及精密度 (RSD)。

[0068] 【实施例 2】以金银花作为花类中药材的代表。

[0069] [1] 农药标准品储备液的制备;[2] 农药混合标准品溶液的制备同实施例 1;

[0070] [3] 金银花前处理液的制备:①将待检测的金银花饮片粉碎,过 9 号筛,得到待检测的人参样品粉末,置干燥器中储存;②取 2.00g 待检测的金银花样品粉末,加入 10mL 超纯水,混匀后放置 1 小时,加入 10mL 乙酸体积分数为 0.1% 的乙酸乙腈混合液用涡旋振荡器涡旋提取 1min;③向上述提取物中加入 4g 无水硫酸镁与 1g 氯化钠的混合物,继续涡旋提取 1min;④在 4℃ 下,3500rpm 离心 10min;⑤放置至室温时取出 7mL 提取液,加入混合吸附剂净化,振荡 1-2min,3500rpm 离心 10min;⑥移取 5mL 上清液,用氮气吹干,用含甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水质量比为 3:2,过 0.2  $\mu$  m 滤膜,得到金银花前处理液,待检测;所述的混合吸附剂的加入量及组成为:1.05g 无水硫酸镁,210mg N-丙级乙二胺 (PSA, 70mg 石墨化碳 (GCB))。

[0071] [4] 基质混合标准品溶液的制备

[0072] 取检测的不含农药残留的金银花样品粉末 5 份,每份为 2.00g,均用上述的步骤 [3] 的①至⑤进行处理;在所述的⑥,移取 5mL 上清液,分别加入步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液,使金银花处理液中的农药的最终浓度分别为 5mg/kg、10mg/kg、50mg/kg、100mg/kg、500mg/kg,均用氮气吹干,分别用甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水体积比为 3:2,过 0.2  $\mu$  m 滤膜,得到 5 份待检测的基质混合标准溶液。

[0073] [5] 金银花前处理液的检测:

[0074] 将步骤 [3] 得到的金银花前处理液用自动进样器进样,进样体积 5  $\mu$  L,利用超高效液相色谱对待测的 100 种农药进行分离后,在电喷雾 (ESI) 电离源正、负离子多反应监测模式下对金银花前处理液进行测定。

[0075] [6] 超高效液相色谱的检测条件如下:

[0076] 超高效液相色谱仪:ACQUITY UPLC(Waters,美国);色谱柱:Acquity UPLCBEH C18 色谱柱 (1.7  $\mu$  m, 2.1 $\times$ 100mm)(Waters,美国);流动相 A 为乙腈, B 为甲酸的体积分数为 0.1% 的水溶液;流速:0.3 毫升每分钟;柱温:35℃;梯度:0 分钟-1 分钟 A 为 5%-10%,

1-4 分钟 A 为 10% -30%，4-8 分钟 A 为 30% -60%，8-13 分钟 A 为 60% -90%，13-14 分钟 A 为 90% -70%，14-15 分钟 A 为 70% -5%。

[0077] [7] 质谱检测条件如下：

[0078] 质谱仪：Waters Xevo TQ；电喷雾离子源，正、负离子同时扫描，多反应监测模式，毛细管电压 3.20kV，离子源温度 150℃，脱溶剂气为氮气，温度为 500℃，干燥气流速 800L/Hr，碰撞气为氩气，氩气流速为 0.16mL/min。

[0079] [8] 标准曲线与基质校准曲线：

[0080] 吸取上述步骤 [2] 的农药混合标准品溶液，制成浓度分别为 0.1ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL 的农药混合标准品溶液，分别进样 5  $\mu$  L，用超高效液相色谱 - 串联质谱进行分析，记录各待测组分 MRM 色谱峰面积，以各成份的浓度为横坐标 X，各成份的峰面积为纵坐标 Y，进行回归分析，可得到 100 种农药的线性回归方程，所述的 100 种农药的线性回归方程及相关系数见表 3，每个线性回归方程都可以做出一条曲线，即标准曲线；可由此标准曲线判断 100 种农药的线性范围，农药的标准曲线均可由仪器软件自动给出。

[0081] 所述的线性范围指的是标准曲线为直线的农药的浓度范围。

[0082] 为消除金银花前处理液中化学成分对测定的影响，用基质校准曲线代替标准曲线进行定量分析。

[0083] 取上述步骤 [4] 的基质混合标准溶液，分别进样 5  $\mu$  L，用超高效液相色谱 - 串联质谱进行分析，记录各待测组分 MRM 色谱峰面积，以各成份的浓度为横坐标 X，各成份的峰面积为纵坐标 Y，进行回归分析，可得到 100 种农药的线性回归方程；此线性回归方程对应的曲线为基质校准曲线，此曲线可用于定量分析；

[0084] [9] 灵敏度实验

[0085] 灵敏度实验包括仪器的灵敏度和方法的灵敏度，仪器的灵敏度用仪器的检出限表示，方法的灵敏度用方法的定量限表示。

[0086] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用体积分数为 60% 甲醇的水溶液逐级稀释，并分别进样分析，测定信噪比，取信噪比  $\geq 3$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为仪器检测限。

[0087] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用金银花前处理液逐级稀释，并进样分析，测定信噪比，取信噪比  $\geq 10$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为方法定量限。

[0088] [10] 准确性及重复性实验

[0089] 取不含农药残留的金银花粉末 9 份，每份为 2.00g，每 3 份分别加入浓度为 1  $\mu$  g/mL 的步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液 200  $\mu$  L、100  $\mu$  L、20  $\mu$  L；按照上述步骤 [3] 制备金银花前处理液，并进样分析，计算回收率及相对标准偏差；所述的准确性用回收率来表示，重复性用相对标准偏差来表示。

[0090] 表 5 为金银花前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限 (LOQ)、加样回收率及精密度 (RSD)。

[0091] 【实施例 3】以山茱萸作为果实类中药材的代表。

[0092] [1] 农药标准品储备液的制备；[2] 农药混合标准品溶液的制备同实施例 1。

[0093] [3] 山茱萸前处理液的制备：①将待检测的山茱萸饮片粉碎，过 9 号筛，得到待检

测的人参样品粉末,置干燥器中储存;②取 2.00g 待检测的山茱萸样品粉末,加入 10mL 超纯水,混匀后放置 1 小时,加入 10mL 乙酸体积分数为 0.1% 的乙酸乙腈混合液用涡旋振荡器涡旋提取 1min;③向上述提取物中加入 4g 无水硫酸镁与 1g 氯化钠的混合物,继续涡旋提取 1min;④在 4℃ 下,3500rpm 离心 10min;⑤放置至室温时取出 7mL 提取液,加入混合吸附剂净化,振荡 1-2min,3500rpm 离心 10min;⑥移取 5mL 上清液,用氮气吹干,用含甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水质量比为 3 : 2,过 0.2 μm 滤膜,得到山茱萸前处理液,待检测;所述的混合吸附剂的加入量及组成为:1.05g 无水硫酸镁,210mg N-丙级乙二胺 (PSA),70mg 石墨化碳 (GCB)。

#### [0094] [4] 基质混合标准品溶液的制备

[0095] 取检测的不含农药残留的山茱萸样品粉末 5 份,每份为 2.00g,均用上述的步骤 [3] 的①至⑤进行处理;在所述的⑥,移取 5mL 上清液,分别加入步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液,使山茱萸处理液中的农药的最终浓度分别为 5mg/kg、10mg/kg、50mg/kg、100mg/kg、500mg/kg,均用氮气吹干,分别用甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水体积比为 3 : 2,过 0.2 μm 滤膜,得到 5 份待检测的基质混合标准溶液。

#### [0096] [5] 山茱萸前处理液的检测:

[0097] 将步骤 [3] 得到的山茱萸前处理液用自动进样器进样,进样体积 5 μL,利用超高效液相色谱对待测的 100 种农药进行分离后,在电喷雾 (ESI) 电离源正、负离子多反应监测模式下对山茱萸前处理液进行测定。

#### [0098] [6] 超高效液相色谱的检测条件如下:

[0099] 超高效液相色谱仪:ACQUITY UPLC (Waters, 美国);色谱柱:Acquity UPLCBEH C18 色谱柱 (1.7 μm, 2.1 × 100mm) (Waters, 美国);流动相 A 为乙腈, B 为甲酸的体积分数为 0.1% 的水溶液;流速:0.3 毫升每分钟;柱温:35℃;梯度:0 分钟-1 分钟 A 为 5% -10%, 1-4 分钟 A 为 10% -30%, 4-8 分钟 A 为 30% -60%, 8-13 分钟 A 为 60% -90%, 13-14 分钟 A 为 90% -70%, 14-15 分钟 A 为 70% -5%。

#### [0100] [7] 质谱检测条件如下:

[0101] 质谱仪:Waters Xevo TQ;电喷雾离子源,正、负离子同时扫描,多反应监测模式,毛细管电压 3.20kV,离子源温度 150℃,脱溶剂气为氮气,温度为 500℃,干燥气流速 800L/Hr,碰撞气为氩气,氩气流速为 0.16mL/min。

#### [0102] [8] 标准曲线与基质校准曲线:

[0103] 吸取上述步骤 [2] 的农药混合标准品溶液,制成浓度分别为 0.1ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL 的农药混合标准品溶液,分别进样 5 μL,用超高效液相色谱-串联质谱进行分析,记录各待测组分 MRM 色谱峰面积,以各成份的浓度为横坐标 X,各成份的峰面积为纵坐标 Y,进行回归分析,可得到 100 种农药的线性回归方程,所述的 100 种农药的线性回归方程及相关系数见表 3,每个线性回归方程都可以做出一条曲线,即标准曲线;可由此标准曲线判断 100 种农药的线性范围,农药的标准曲线均可由仪器软件自动给出。

[0104] 所述的线性范围指的是标准曲线为直线的农药的浓度范围。

[0105] 为消除山茱萸前处理液中化学成分对测定的影响,用基质校准曲线代替标准曲线进行定量分析。

[0106] 取上述步骤 [4] 的基质混合标准溶液,分别进样 5  $\mu$  L,用超高效液相色谱-串联质谱进行分析,记录各待测组分 MRM 色谱峰面积,以各成份的浓度为横坐标 X,各成份的峰面积为纵坐标 Y,进行回归分析,可得到 100 种农药的线性回归方程;此线性回归方程对应的曲线为基质校准曲线,此曲线可用于定量分析;

[0107] [9] 灵敏度实验

[0108] 灵敏度实验包括仪器的灵敏度和方法的灵敏度,仪器的灵敏度用仪器的检出限表示,方法的灵敏度用方法的定量限表示。

[0109] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用体积分数为 60% 甲醇的水溶液逐级稀释,并分别进样分析,测定信噪比,取信噪比  $\geq 3$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为仪器检测限。

[0110] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用山茱萸前处理液逐级稀释,并进样分析,测定信噪比,取信噪比  $\geq 10$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为方法定量限。

[0111] [10] 准确性及重复性实验

[0112] 取不含农药残留的山茱萸粉末 9 份,每份为 2.00g,每 3 份分别加入浓度为 1  $\mu$  g/mL 的步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液 200  $\mu$  L、100  $\mu$  L、20  $\mu$  L;按照上述步骤 [3] 制备金银花前处理液,并进样分析,计算回收率及相对标准偏差;所述的准确性用回收率来表示,重复性用相对标准偏差来表示。

[0113] 表 6 为山茱萸前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限 (LOQ)、加样回收率及精密度 (RSD)。

[0114] 【实施例 4】以桃仁作为种子类中药材的代表。

[0115] [1] 农药标准品储备液的制备;[2] 农药混合标准品溶液的制备同实施例 1。

[0116] [3] 桃仁前处理液的制备:①将待检测的桃仁饮片粉碎,过 9 号筛,得到待检测的人参样品粉末,置干燥器中储存;②取 2.00g 待检测的桃仁样品粉末,加入 10mL 超纯水,混匀后放置 1 小时,加入 10mL 乙酸体积分数为 0.1% 的乙酸乙腈混合液用涡旋振荡器涡旋提取 1min;③向上述提取物中加入 4g 无水硫酸镁与 1g 氯化钠的混合物,继续涡旋提取 1min;④在 4 $^{\circ}$ C 下,3500rpm 离心 10min;⑤放置至室温时取出 7mL 提取液,加入混合吸附剂净化,振荡 1-2min,3500rpm 离心 10min;⑥移取 5mL 上清液,用氮气吹干,用含甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水质量比为 3:2,过 0.2  $\mu$  m 滤膜,得到桃仁前处理液,待检测;所述的混合吸附剂的加入量及组成为:1.05g 无水硫酸镁,210mg N-丙级乙二胺 (PSA,70mg 石墨化碳 (GCB))。

[0117] [4] 基质混合标准品溶液的制备

[0118] 取检测的不含农药残留的桃仁样品粉末 5 份,每份为 2.00g,均用上述的步骤 [3] 的①至⑤进行处理;在所述的⑥,移取 5mL 上清液,分别加入步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液,使桃仁处理液中的农药的最终浓度分别为 5mg/kg、10mg/kg、50mg/kg、100mg/kg、500mg/kg,均用氮气吹干,分别用甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水体积比为 3:2,过 0.2  $\mu$  m 滤膜,得到 5 份待检测的基质混合标准溶液。

[0119] [5] 桃仁前处理液的检测:

[0120] 将步骤 [3] 得到的桃仁前处理液用自动进样器进样,进样体积 5  $\mu$  L,利用超高效液相色谱对待测的 100 种农药进行分离后,在电喷雾 (ESI) 电离源正、负离子多反应监测模

式下对桃仁前处理液进行测定。

[0121] [6] 超高效液相色谱的检测条件如下：

[0122] 超高效液相色谱仪：ACQUITY UPLC(Waters,美国)；色谱柱：Acquity UPLCBEH C18 色谱柱(1.7 μm, 2.1×100mm)(Waters,美国)；流动相 A 为乙腈, B 为甲酸的体积分数为 0.1% 的水溶液；流速：0.3 毫升每分钟；柱温：35℃；梯度：0 分钟-1 分钟 A 为 5% -10%，1-4 分钟 A 为 10% -30%，4-8 分钟 A 为 30% -60%，8-13 分钟 A 为 60% -90%，13-14 分钟 A 为 90% -70%，14-15 分钟 A 为 70% -5%。

[0123] [7] 质谱检测条件如下：

[0124] 质谱仪：Waters Xevo TQ；电喷雾离子源,正、负离子同时扫描,多反应监测模式,毛细管电压 3.20kV,离子源温度 150℃,脱溶剂气为氮气,温度为 500℃,干燥气流速 800L/Hr,碰撞气为氩气,氩气流速为 0.16mL/min。

[0125] [8] 标准曲线与基质校准曲线：

[0126] 吸取上述步骤 [2] 的农药混合标准品溶液,制成浓度分别为 0.1ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL 的农药混合标准品溶液,分别进样 5 μL,用超高效液相色谱-串联质谱进行分析,记录各待测组分 MRM 色谱峰面积,以各成份的浓度为横坐标 X,各成份的峰面积为纵坐标 Y,进行回归分析,可得到 100 种农药的线性回归方程,所述的 100 种农药的线性回归方程及相关系数见表 3,每个线性回归方程都可以做出一条曲线,即标准曲线;可由此标准曲线判断 100 种农药的线性范围,农药的标准曲线均可由仪器软件自动给出。

[0127] 所述的线性范围指的是标准曲线为直线的农药的浓度范围。

[0128] 为消除桃仁前处理液中化学成分对测定的影响,用基质校准曲线代替标准曲线进行定量分析。

[0129] 取上述步骤 [4] 的基质混合标准溶液,分别进样 5 μL,用超高效液相色谱-串联质谱进行分析,记录各待测组分 MRM 色谱峰面积,以各成份的浓度为横坐标 X,各成份的峰面积为纵坐标 Y,进行回归分析,可得到 100 种农药的线性回归方程;此线性回归方程对应的曲线为基质校准曲线,此曲线可用于定量分析；

[0130] [9] 灵敏度实验

[0131] 灵敏度实验包括仪器的灵敏度和方法的灵敏度,仪器的灵敏度用仪器的检出限表示,方法的灵敏度用方法的定量限表示。

[0132] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用体积分数为 60% 甲醇的水溶液逐级稀释,并分别进样分析,测定信噪比,取信噪比 ≥ 3 的农药混合标准品溶液的最小浓度作为仪器检测限。

[0133] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用桃仁前处理液逐级稀释,并进样分析,测定信噪比,取信噪比 ≥ 10 的农药混合标准品溶液的最小浓度作为方法定量限。

[0134] [10] 准确性及重复性实验

[0135] 取不含农药残留的桃仁粉末 9 份,每份为 2.00g,每 3 份分别加入浓度为 1 μg/mL 的步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液 200 μL、100 μL、20 μL;按照上述步骤 [3] 制备桃仁前处理液,并进样分析,计算回收率及相对标准偏差;所述的准确性用回收率来表示,重复性用相对标准偏差来表示。

[0136] 表 7 为桃仁前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限 (LOQ)、加样回收率及精密度 (RSD)。

[0137] 【实施例 5】以淡竹叶作为叶和全草类中药材的代表。

[0138] [1] 农药标准品储备液的制备 ;[2] 农药混合标准品溶液的制备同实施例 1。

[0139] [3] 淡竹叶前处理液的制备 :①将待检测的淡竹叶饮片粉碎,过 9 号筛,得到待检测的人参样品粉末,置干燥器中储存 ;②取 2.00g 待检测的淡竹叶样品粉末,加入 10mL 超纯水,混匀后放置 1 小时,加入 10mL 乙酸体积分数为 0.1% 的乙酸乙腈混合液用涡旋振荡器涡旋提取 1min ;③向上述提取物中加入 4g 无水硫酸镁与 1g 氯化钠的混合物,继续涡旋提取 1min ;④在 4℃ 下,3500rpm 离心 10min ;⑤放置至室温时取出 7mL 提取液,加入混合吸附剂净化,振荡 1-2min,3500rpm 离心 10min ;⑥移取 5mL 上清液,用氮气吹干,用含甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水质量比为 3 : 2,过 0.2 μ m 滤膜,得到淡竹叶前处理液,待检测 ;所述的混合吸附剂的加入量及组成为 :1.05g 无水硫酸镁,210mg N- 丙级乙二胺 (PSA,70mg 石墨化碳 (GCB))。

[0140] [4] 基质混合标准品溶液的制备

[0141] 取检测的不含农药残留的淡竹叶样品粉末 5 份,每份为 2.00g,均用上述的步骤 [3] 的①至⑤进行处理 ;在所述的⑥,移取 5mL 上清液,分别加入步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液,使淡竹叶处理液中的农药的最终浓度分别为 5mg/kg、10mg/kg、50mg/kg、100mg/kg、500mg/kg,均用氮气吹干,分别用甲酸体积分数为 0.1% 的甲醇和水混合溶液定容至 1mL,甲醇和水体积比为 3 : 2,过 0.2 μ m 滤膜,得到 5 份待检测的基质混合标准溶液。

[0142] [5] 淡竹叶前处理液的检测 :

[0143] 将步骤 [3] 得到的淡竹叶前处理液用自动进样器进样,进样体积 5 μ L,利用超高效液相色谱对待测的 100 种农药进行分离后,在电喷雾 (ESI) 电离源正、负离子多反应监测模式下对淡竹叶前处理液进行测定。

[0144] [6] 超高效液相色谱的检测条件如下 :

[0145] 超高效液相色谱仪 :ACQUITY UPLC(Waters,美国) ;色谱柱 :Acquity UPLCBEH C18 色谱柱 (1.7 μ m,2.1×100mm)(Waters,美国) ;流动相 A 为乙腈,B 为甲酸的体积分数为 0.1% 的水溶液 ;流速 :0.3 毫升每分钟 ;柱温 :35℃ ;梯度 :0 分钟 -1 分钟 A 为 5% -10%,1-4 分钟 A 为 10% -30%,4-8 分钟 A 为 30% -60%,8-13 分钟 A 为 60% -90%,13-14 分钟 A 为 90% -70%,14-15 分钟 A 为 70% -5%。

[0146] [7] 质谱检测条件如下 :

[0147] 质谱仪 :Waters Xevo TQ ;电喷雾离子源,正、负离子同时扫描,多反应监测模式,毛细管电压 3.20kV,离子源温度 150℃,脱溶剂气为氮气,温度为 500℃,干燥气流速 800L/Hr,碰撞气为氩气,氩气流速为 0.16mL/min。

[0148] [8] 标准曲线与基质校准曲线 :

[0149] 吸取上述步骤 [2] 的农药混合标准品溶液,制成浓度分别为 0.1ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL 的农药混合标准品溶液,分别进样 5 μ L,用超高效液相色谱 - 串联质谱进行分析,记录各待测组分 MRM 色谱峰面积,以各成份的浓度为横坐标 X,各成份的峰面积为纵坐标 Y,进行回归分析,可得到 100 种农药的线性回归方程,所述的 100 种农药的线性回归方程及相关系数见表 3,每个线性回归方程

都可以做出一条曲线,即标准曲线;可由此标准曲线判断 100 种农药的线性范围,农药的标准曲线均可由仪器软件自动给出。

[0150] 所述的线性范围指的是标准曲线为直线的农药的浓度范围。

[0151] 为消除淡竹叶前处理液中化学成分对测定的影响,用基质校准曲线代替标准曲线进行定量分析。

[0152] 取上述步骤 [4] 的基质混合标准溶液,分别进样  $5\ \mu\text{L}$ ,用超高效液相色谱-串联质谱进行分析,记录各待测组分 MRM 色谱峰面积,以各成份的浓度为横坐标 X,各成份的峰面积为纵坐标 Y,进行回归分析,可得到 100 种农药的线性回归方程;此线性回归方程对应的曲线为基质校准曲线,此曲线可用于定量分析;

[0153] [9] 灵敏度实验

[0154] 灵敏度实验包括仪器的灵敏度和方法的灵敏度,仪器的灵敏度用仪器的检出限表示,方法的灵敏度用方法的定量限表示。

[0155] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用体积分数为 60% 甲醇的水溶液逐级稀释,并分别进样分析,测定信噪比,取信噪比  $\geq 3$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为仪器检测限。

[0156] 将步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液用淡竹叶前处理液逐级稀释,并进样分析,测定信噪比,取信噪比  $\geq 10$  的农药混合标准品溶液的最小浓度作为方法定量限。

[0157] [10] 准确性及重复性实验

[0158] 取不含农药残留的淡竹叶粉末 9 份,每份为 2.00g,每 3 份分别加入浓度为  $1\ \mu\text{g}/\text{mL}$  的步骤 [2] 制备的农药混合标准品溶液  $200\ \mu\text{L}$ 、 $100\ \mu\text{L}$ 、 $20\ \mu\text{L}$ ;按照上述步骤 [3] 制备淡竹叶前处理液,并进样分析,计算回收率及相对标准偏差;所述的准确性用回收率来表示,重复性用相对标准偏差来表示。

[0159] 表 8 为淡竹叶前处理液中农药的基质校准曲线对应的线性回归方程、相关系数、方法定量限 (LOQ)、加样回收率及精密度 (RSD)。

[0160] 表 1

	序号	起始时间	终止时间	扫描方式
	1	0	3.5	ESI+
	2	3.0	4.5	ESI+
	3	4.0	5.5	ESI+
	4	5.0	6.5	ESI+
	5	6.0	7.0	ESI+
	6	6.5	8.0	ESI+
	7	7.5	9.0	ESI+
[0161]	8	8.0	9.0	ESI+
	9	8.5	9.5	ESI+
	10	9.0	10.0	ESI+
	11	9.0	10.5	ESI+
	12	9.5	11.0	ESI+
	13	9.5	11.5	ESI+
	14	10.0	11.0	ESI+
	15	11.5	12.5	ESI+
	16	12.0	15.0	ESI+
	17	6.0	14.0	ESI-

[0162] 表 2

[0163]

序号	中文名	英文名	保留时间	母离子	Cone	定量离子	CE	定性离子	CE
1	3-羟基克白威	Carbofuran-3-hydroxy	4.550	238.06	19	238.06/163.10	14	238.06/181.10	10
2	阿特拉津(莠去津)	Atrazine	7.055	216.03	29	216.03/174.03	18	216.03/96.05	24
3	胺丙畏(异丙氧磷)	Propetamphos	9.795	282.1	13	282.10/156.04	10	282.10/138.09	18
4	百治磷	dicrotophos	3.730	237.99	19	237.25/11	19	237.25/192.89	11
5	保棉磷(谷硫磷)	Azinphos-methyl	8.635	318.37	11	318.37/132.02	16	318.37/124.93	16
6	倍硫磷砒	Fenthion-sulfone	7.885	311.06	29	311.06/125.06	20	311.06/279.00	17
7	倍硫磷亚砒	Fenthion-sulfoxide	6.750	295.15	29	295.15/280.04	18	295.15/109.10	32
8	苯硫磷	EPN	4.450	323.97	22	323.97/295.97	14	323.97/156.92	24
9	苯醚甲环唑	Difenoconazole	10.360	406.06	31	406.06/251.03	24	406.06/337.00	17
10	苯线磷(克线磷)	Fenamiphos	8.730	304.17	26	304.17/217.07	21	304.17/234.01	16
11	吡虫啉	Imidacloprid	4.795	256.35	19	256.35/175.13	17	256.35/209.14	16
12	吡蚜酮	Pymetrozine	2.45	218.26	24	218.26/105.08	18	218.26/88.06	20
13	丙环唑(敌力脱)	Propiconazole	9.790	342.12	31	342.12/158.92	25	342.12/69.10	23
14	丙溴磷	Profenofos	11.67	372.91	23	372.91/302.80	18	372.91/344.82	13
15	残杀威	Propoxur	6.655	210.17	13	210.17/168.09	7	210.17/111.15	15
16	虫螨畏	Methacrifos	5.975	241.05	14	241.05/209.04	8	241.05/125.05	19
17	虫酰肼(米螨)	Tebufozide	9.515	353.25	10	353.25/297.09	7	353.25/133.11	20
18	稻丰散	Phenthoate	10.735	320.97	14	320.97/274.91	10	320.97/163.03	12
19	稻瘟灵	Isoprothiolane	9.400	291.1	12	291.10/207.05	10	291.10/91.08	21
20	敌百虫	Trichlorfon	4.245	256.93	23	256.93/109.02	16	256.93/220.99	10
21	敌稗	Propanil	8.210	218.05	28	218.05/161.99	15	218.05/127.07	27
22	敌草胺(萘丙胺)	Napropamide	9.135	272.12	21	272.12/129.12	16	272.12/171.10	18

[0164]

## 说明书

23	敌敌畏	Dichlorvos	6. 270	221. 05	25	221. 05/109. 05	18	221. 05/144. 98	12
24	丁胺磷	Butamifos	11. 715	333. 24	12	333. 24/180. 05	10	333. 24/152. 00	18
25	定菌磷(吡啶磷 吡菌磷)	Pyrazophos	10. 745	374. 18	33	374. 18/222. 10	21	374. 18/345. 97	15
26	啶虫脒(吡虫清)	Acetamiprid	5. 100	223. 13	20	223. 13/126. 07	20	223. 13/56. 11	16
27	毒虫畏	Chlorfenvinphos	10. 015	359. 02	17	359. 02/155. 03	13	359. 02/127. 10	17
28	毒死蜱	Chlorpyrifos	13. 240	350. 29	22	350. 29/197. 86	26	350. 29/96. 94	27
29	对噁菌环胺(噁菌磺胺)	Cyprodinil	9. 860	226. 17	41	226. 17/93. 05	30	226. 17/108. 15	23
30	多菌灵	Carbendazim	7. 790	192. 12	21	192. 12/160. 10	17	192. 12/132. 09	27
31	恶唑禾草灵	Fenoxaprop-ethyl	11. 820	361. 93	32	361. 93/288. 06	18	361. 93/244. 03	24
32	二嗪磷(二嗪农)	Diazinon	10. 825	305. 17	26	305. 17/169. 09	21	305. 17/153. 09	22
33	丰索磷	Fensulfotion	7. 575	308. 92	25	308. 92/252. 82	18	308. 92/280. 91	15
34	伏杀硫磷	Phosalone	11. 380	367. 95	18	367. 95/181. 93	18	367. 95/321. 90	9
35	氟磺胺草醚	Fomesafen	6. 445	437. 07	35	437. 07/285. 90	24	437. 07/221. 84	27
36	氟菌唑	Triflumizole	10. 830	346. 35	15	346. 35/284. 09	23	346. 35/88. 06	28
37	甲胺磷	Methamidophos	1. 765	142. 06	20	142. 06/94. 03	13	142. 06/125. 05	14
38	甲拌磷	Phorate	11. 390	261. 11	9	261. 11/75. 01	12	261. 11/198. 83	7
39	甲草胺	Alachlor	9. 585	270. 04	19	270. 04/238. 14	12	270. 04/162. 01	21
40	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	11. 425	321. 92	24	321. 92/125. 01	19	321. 92/289. 84	16
41	甲基噻啶磷	Pirimiphos-methyl	11. 975	306. 1	38	306. 10/164. 10	23	306. 10/108. 06	30
42	甲基立枯磷	tolclofos-methyl	5. 01	301. 12	17	301. 12/269. 00	18	301. 12/125. 00	20
43	甲基内吸磷	Demeton methyl	6. 330	231. 11	7	231. 11/89. 09	10	231. 11/60. 99	26
44	甲基托布津(甲基硫菌灵)	Thiophanate-methyl	6. 510	343. 14	18	343. 14/151. 09	23	343. 14/310. 99	11
45	甲硫威(灭虫威)	Methiocarb	8. 430	243. 07	8	243. 07/226. 06	7	243. 07/169. 19	14

## 说明书

46	甲萘威(西维因)	Carbaryl	7.140	202.24	16	202.24/145.09	10	202.24/127.06	27
47	甲霜灵(瑞毒霉)	Metalaxyl	7.280	280.18	20	280.18/220.16	13	280.18/248.11	9
48	腈菌唑	Myclobutanil	8.900	289.07	25	289.07/70.07	16	289.07/125.06	34
49	久效磷	Monocrotophos	3.44	224.1	16	224.10/193.04	9	224.10/127.07	15
50	抗蚜威	Pirimicarb	7.840	239.05	25	239.05/72.05	20	239.05/182.20	17
51	克百威(呋喃丹、虫螨威)	Carbofuran	6.750	222.18	17	222.18/165.16	12	222.18/123.12	20
52	啶禾灵	Quizalofop-ethyl	373.10	373.1	30	373.10/299.06	18	373.10/91.01	30
53	啶硫磷	Quinalphos	10.320	299.04	21	299.04/147.03	23	299.04/163.02	20
54	乐果	Dimethoate	6.57	230.12	27	230.12/145.08	22	230.12/189.11	11
55	磷胺	Phosphamidon	5.780	300.03	21	300.03/127.03	21	300.03/174.09	13
56	硫双威	thiodicarb	6.530	355.11	16	355.11/88.01	16	355.11/107.97	15
57	咯菌腈	Fludioxonil	8.690	247.04	37	247.04/126.12	29	247.04/180.06	27
58	氯苯密啶醇(呋菌灵)	Fenarimol	8.625	331.03	32	331.03/268.05	23	331.03/81.08	27
59	氟唑磷	Isazofos	9.595	314	23	314.00/161.93	16	314.00/271.92	13
60	马拉硫磷	Malathion	9.530	331.06	16	331.06/127.01	12	331.06/284.94	7
61	马拉氧磷	Malaoxon	6.695	315.05	17	315.05/127.07	12	315.05/99.08	25
62	猛杀威	Promecarb	8.745	208.1	17	208.10/151.06	8	208.10/109.08	19
63	啶啶磷(乙基密啶磷)	Pirimiphos-ethyl	13.750	334.18	29	334.18/198.19	21	334.18/182.08	24
64	啶菌酯	Azoxystrobin	8.835	404.14	20	404.14/372.00	13	404.14/343.84	23
65	灭多威	Methomyl	3.555	162.91	18	162.91/88.11	10	162.91/106.18	10
66	灭菌磷(酞酰磷)	Ditalimfos	9.695	300.05	19	300.05/147.99	18	300.05/243.96	13
67	灭克磷(丙线磷)	Ethoprophos	9.025	242.99	20	242.99/173.05	15	242.99/130.93	21
68	噻虫嗪	Thiamethoxam	4.070	292.1	17	292.10/211.00	13	292.10/131.86	20

69	三唑醇	Triadimenol	8. 125	296. 07	13	296. 07/70. 09	10	296. 07/227. 08	10
70	三唑磷	Triazophos	9. 630	314. 03	22	314. 03/161. 96	18	314. 03/285. 98	13
71	三唑酮 (粉锈宁)	Triadimefon	8. 975	294. 06	23	294. 06/197. 12	16	294. 06/69. 14	20
72	杀虫畏	Tetraclorvinphos	6. 500	366. 7	23	366. 70/127. 02	14	366. 70/240. 93	20
73	杀铃脲	Triflumuron	10. 385	356. 87	19	356. 87/153. 97	13	356. 87/176. 09	23
74	杀扑磷	Methidathion	8. 615	303. 09	16	303. 09/145. 01	8	303. 09/85. 01	21
75	霜霉威	Propamocarb hydrochloride	5. 31	190. 09	22	190. 09/145. 11	18	190. 09/182. 20	17
76	霜脲氰 (克露)	Cymoxanil	5. 435	199. 12	12	199. 12/128. 10	10	199. 12/158. 00	7
77	速灭磷	Mevinphos	4. 530	225. 1	12	225. 10/126. 95	18	225. 10/193. 15	9
78	速灭威	Metolcarb	6. 245	166. 03	14	166. 03/109. 12	10		
79	特普唑 (稀唑醇)	Diniconazole	9. 755	326. 16	33	326. 16/70. 10	25	326. 16/158. 94	29
80	涕灭威枫	Aldicarb-sulfone	3. 320	240. 18	11	240. 18/223. 13	8	240. 18/76. 05	13
81	戊唑醇	Tebuconazole	9. 160	308. 22	27	308. 22/70. 13	19	308. 22/125. 11	36
82	西玛津	Simazine	6. 045	202. 12	30	202. 12/104. 07	26	202. 12/96. 13	23
83	辛硫磷	Phoxim	11. 335	299. 05	15	299. 05/129. 08	11	299. 05/125. 01	10
84	氧化乐果	Omethoate	2. 435	213. 95	20	213. 95/183. 00	10	213. 95/154. 96	12
85	氧皮蝇磷	Fenchlorphos-oxon	10. 810	304. 97	35	304. 97/109. 06	24	304. 97/257. 95	28
86	乙草胺	Acetochlor	9. 600	270. 07	10	270. 04/224. 03	9	270. 04/148. 03	32
87	乙霉威	diethofencarb	8. 495	268. 12	14	268. 12/226. 10	10	268. 12/180. 13	19
88	乙噻硫磷	Etrinfos	10. 745	293. 11	29	293. 11/265. 01	17	293. 11/124. 97	23
89	乙酰甲胺磷(高灭磷)	Acephate	2. 225	184. 06	14	184. 06/143. 00	9	184. 06/125. 04	18
90	异丙甲草胺	Metolachlor	9. 545	284. 12	18	284. 12/252. 10	15	284. 12/176. 16	24
91	异丙威(叶蝉散)	Isoprocarb	7. 66	211. 17	9	211. 17/194. 14	6	211. 17/95. 10	19
92	异稻瘟净	Iprobenfos	9. 350	306. 17	9	306. 17/289. 10	6	306. 17/264. 82	6

93	甲基异柳磷	isofenphos-methyl	10.930	332.02	7	332.02/273.10	5	332.02/231.05	20
94	益棉磷 (乙基谷硫磷)	Azinphos-ethyl	9.845	346.03	10	346.03/159.96	8	346.03/289.00	7
95	茚虫威 (安打)	Indoxacarb	11.54	528.04	28	528.04/149.96	25	528.04/248.97	18
96	蝇毒磷	Coumaphos	10.975	362.92	35	362.92/227.00	28	362.92/306.95	18
97	增效醚 (胡椒基丁醚)	Piperonyl butoxide	12.290	356.36	13	356.36/177.13	16	356.36/147.07	32
98	治螟磷	Sulfotep	11.215	323.04	17	323.04/171.02	13	323.04/294.82	9
99	仲丁威	Fenobucarb	8.475	208.17	18	208.17/95.07	13	208.17/152.09	7
100	磷酸三苯酯	TPP	10.67	327.1	40	327.10/152.13	37	327.10/76.97	39

[0167]

[0168] 表 3

中文名	英文名	线性回归方程	r	LOD (ng/mL)	线性范围 (ng/mL)	农药标准 品在农药 混合标准 品溶液中 的浓度值 ( $\mu$ g/mL)	扫描 方式
3-羟基克百威	Carbofuran-3-hydroxy	$y=896.52x+503.08$	0.9978	1	1-500	0.1	ESI+
磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	$y=801.42x+145.69$	0.9965	1	1-500	0.1	ESI+
阿特拉津(莠去津)	Atrazine	$y=1292.6x-425.88$	0.9969	1	1-500	0.1	ESI+
胺丙畏(异丙氧磷)	Propetamphos	$y=683.17x-1179.64$	0.9999	10	10-500	1	ESI+
百治磷	dicrotophos	$y=5908.69x+32842.4$	0.9952	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
保棉磷(谷硫磷)	Azinphos-methyl	$y=8.96x-83.43$	0.9964	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
倍硫磷砒	Fenthion-sulfone	$y=1159.68x-174.28$	0.9964	1	1-500	1	ESI+
倍硫磷亚砒	Fenthion-sulfoxide	$y=87.28x+493.54$	0.9987	0.1	0.1-500	0.1	ESI+

[0169]

苯硫磷	EPN	$y=74.15x-259.38$	0.9971	10	10-500	1	ESI+
苯醚甲环唑	Difenoconazole	$y=398.27x-431.93$	1	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
苯线磷 (克线磷)	Fenamiphos	$y=4868.54x-2083.56$	0.9954	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
吡虫啉	Imidacloprid	$y=44.11x-74.67$	1	10	10-500	1	ESI+
吡蚜酮	Pymetrozine	$y=343.10x+1498.78$	0.9977	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
丙环唑(敌力脱)	Propiconazole	$y=486.52x-58.92$	0.9984	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
丙溴磷	Profenofos	$y=4352.77x+1114.05$	0.9948	1	1-500	1	ESI+
残杀威	Propoxur	$y=422.26x+477.269$	1	5	5-500	0.1	ESI+
虫螨畏	Methacrifos	$y=244.29x-308.21$	0.9997	10	10-500	1	ESI+
虫酰肼(米螨)	Tebufoenozide	$y=584.33x-1390.12$	0.9976	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
稻丰散	Phenthoate	$y=1993.87x+4651.84$	0.9999	0.1	0.1-500	2	ESI+
稻瘟灵	Isoprothiolane	$y=602.69x+553.96$	0.9984	1	1-500	0.1	ESI+
敌百虫	Trichlorfon	$y=64.25x-298.56$	0.9990	10	10-500	0.1	ESI+
敌稗	Propanil	$y=387.70x+637.12$	0.9958	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
敌草胺 (蔡丙胺)	Napropamide	$y=1886.25x-4389.51$	0.9957	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
敌敌畏	Dichlorvos	$y=994.96x-1223.52$	0.9951	2	2-500	2	ESI+
丁胺磷	Butamifos	$y=10.29x+45.57$	0.9418	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
定菌磷(吡啶磷 吡菌磷)	Pyrazophos	$y=107.98x-560.15$	0.9915	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
啶虫脒(吡虫清)	Acetamiprid	$y=253.36x-52.11$	0.9999	2	2-500	2	ESI+
毒虫畏	Chlorfenvinphos	$y=401.14x-579.86$	0.9853	1	1-500	0.1	ESI+
毒死蜱	Chlorpyrifos	$y=4189.16x-13693$	0.9917	5	5-500	1	ESI+
对噻菌环胺(噻菌磺胺)	Cyprodinil	$y=631.05x-1982.81$	0.9972	1	1-500	0.1	ESI+
多菌灵	Carbendazim	$y=3419.4x+2795.37$	0.9972	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
恶唑禾草灵	Fenoxaprop-ethyl	$y=41800.8x+40924$	0.9975	2	2-500	2	ESI+

[0170]

[0171]

二嗪磷 (二嗪农)	Diazinon	$y=19193.2x+65736.9$	1	2	2-500	2	ESI+
丰索磷	Fensulfothion	$y=1513.46x-1869.62$	0.9965	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
伏杀硫磷	Phosalone	$y=904.39x-2802.23$	0.9858	0.5	0.5-200	0.1	ESI+
氟磺胺草醚	Fomesafen	$y=16.48x-31.15$	0.96	0.1	0.1-500	0.1	ESI-
氟菌唑	Triflumizole	$y=628.78x-589.39$	0.9978	2	2-500	2	ESI+
甲胺磷	Methamidophos	$y=243.37x-780.56$	0.9983	1	1-200	0.1	ESI+
甲拌磷	Phorate	$y=157.77x-651.12$	0.9972	1	1-500	1	ESI+
甲草胺	Alachlor	$y=8178.67x-12706.8$	0.9996	2	2-500	2	ESI+
甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	$y=381.55x+1833.07$	0.999	10	10-500	2	ESI+
甲基噻啉磷	Pirimiphos-methyl	$y=13.45x-136.93$	0.9964	1	1-500	0.1	ESI+
甲基立枯磷	tolclofos-methyl	$y=502x-2224$	0.9990	10	5-500	1	ESI+
甲基内吸磷	Demeton methyl	$y=2215.29x-1094.44$	0.9969	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
甲基托布津 (甲基硫菌灵)	Thiophanate-methyl	$y=270.29x-307.29$	0.9965	5	5-500	1	ESI+
甲基异柳磷	isofenphos-methyl	$y=279.39x+421.37$	0.995	1	1-200	0.1	ESI+
甲硫威 (灭虫威)	Methiocarb	$y=241.54x+354.27$	1	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
甲萘威 (西维因)	Carbaryl	$y=59.91x-180.554$	0.9973	5	5-500	0.1	ESI+
甲霜灵 (瑞毒霉)	Metalaxyl	$y=1122.26x-593.07$	0.9969	1	1-500	0.1	ESI+
腈菌唑	Myclobutanil	$y=1210.74x-1918.01$	0.9947	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
久效磷	Monocrotophos	$y=3867.99x+32768.5$	0.9991	0.5	0.5-200	0.1	ESI+
抗蚜威	Pirimicarb	$y=6052.34x-5037.83$	0.9978	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
克百威 (呋喃丹、虫螨威)	Carbofuran	$y=592.92x+527.05$	0.9993	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
喹禾灵	Quinalofop-ethyl	$y=706.69x+756.46$	0.9977	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
啶硫磷	Quinalphos	$y=1775.37x-421.23$	0.9886	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
乐果	Dimethoate	$y=237.77x+741.41$	0.9989	0.5	0.5-500	0.1	ESI+

磷胺	Phosphamidon	$y=0.9941x-7686.75$	0.9941	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
硫双威	thiodicarb	$y=752.61x-1432.6$	0.9972	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
咯菌腈	Fludioxonil	$y=113.49x-687.21$	0.9926	0.5	0.5-500	0.1	ESI-
氟苯嘧啶醇(呋菌灵)	Fenarimol	$y=2004.41x-542.04$	0.9964	5	5-500	1	ESI+
氟唑磷	Isazofos	$y=3761x+29167.5$	0.9958	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
马拉硫磷	Malathion	$y=841.86x+2920.88$	0.9987	5	5-500	0.1	ESI+
马拉氧磷	Malaoxon	$y=2354.9x-1886.6$	0.9976	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
猛杀威	Promecarb	$y=769.61x+2186.01$	1	1	1-500	0.1	ESI+
啞啞磷(乙基啞啞磷)	Pirimiphos-ethyl	$y=7144.46x-23367.4$	0.9907	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
啞菌酯	Azoxystrobin	$y=517.74x+4963.36$	0.9935	0.1	0.1-500	0.1	ESI+
灭多威	Methomyl	$y=348.73x-1384.92$	0.9962	5	5-500	0.1	ESI+
灭菌磷(酞酰磷)	Ditalimfos	$y=161.5x+2126.02$	0.9992	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
灭克磷(丙线磷)	Ethoprophos	$y=695.16x-242.03$	0.9979	1	1-500	0.1	ESI+
噻虫啉	Thiamethoxam	$y=98.76x+424.96$	0.9991	1	1-500	0.1	ESI+
三唑醇	Triadimenol	$y=3621.71x-5529.8$	0.9899	5	5-500	1	ESI+
三唑磷	Triazophos	$y=3186.98x+33182.6$	0.9981	1	1-500	0.1	ESI+
三唑酮(粉锈宁)	Triadimefon	$y=684.09x-1989.43$	0.9837	1	1-500	0.1	ESI+
杀虫畏	Tetrachlorvinphos	$y=758.30x+119.55$	0.9988	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
杀铃脲	Triflumuron	$y=294.84x-8.83$	0.953		10	0.1	ESI-
杀扑磷	Methidathion	$y=98.09x+247.25$	0.9999	10	10-500	0.1	ESI+
霜霉威	Propamocarb						
	hydrochloride	$y=3472.8x-626.31$	0.9983	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
霜脲氧(克露)	Cymoxanil	$y=435.06x-1369.25$	0.9943	1	1-500	2	ESI+
速灭磷	Mevinphos	$y=138.19x-214.03$	0.9999	0.5	0.5-500	0.1	ESI+
速灭威	Metolcarb	$y=724.69x-1501.82$	0.9969	1	1-500	0.1	ESI+
特谱唑(稀唑醇)	Diniconazole	$y=343.26x+1001.73$	0.9993	5	5-500	1	ESI+

涕灭威砒	Aldicarb-sulfone	$y=1296.83x+747.12$	0.9969	0.5	0.5-500	0.1	EST+
戊唑醇	Tebuconazole	$y=478.08x-1284.22$	0.9895	5	5-500	0.1	EST+
西玛津	Simazine	$y=220.04x-306.97$	0.9974	1	1-500	0.1	EST+
辛硫磷	Phoxim	$y=1227.3x-3096.29$	0.9943	1	1-500	0.1	EST+
氧化乐果	Omethoate	$y=7124.92x+330.67$	1	0.1	0.1-500	0.1	EST+
氧皮蝇磷	Fenchlorphos-oxon	$y=653.34x+3831.45$	1	0.1	0.1-500	0.1	EST+
乙草胺	Acetochlor	$y=36.98x-119.39$	0.9928	1	1-500	0.1	EST+
乙霉威	diethofencarb	$y=1756.34x+1101$	0.999	5	5-500	0.1	EST+
乙密硫磷	Etrimefos	$y=2465.53x+2695.85$	0.9997	10	10-500	1	EST+
乙氧甲胺磷(高灭磷)	Acephate	$y=462.38x+1591.68$	0.9968	5	5-500	0.1	EST+
异丙甲草胺	Metolachlor	$y=1971.05x-1075.48$	1	0.1	0.1-500	0.1	EST+
异丙威(叶蝉散)	Isoprocarb	$y=211.26x-280.58$	0.998	0.5	0.5-500	0.1	EST+
异稻瘟净	Iprobenfos	$y=433.91x-802.85$	0.9892	5	5-500	0.1	EST+
益棉磷(乙基谷硫磷)	Azinphos-ethyl	$y=110.99x-208.11$	0.9878	10	10-500	0.1	EST+
茴虫威(安打)	Indoxacarb	$y=320.56x-639.47$	0.9867	0.5	0.5-500	0.1	EST+
蝇毒磷	Coumaphos	$y=314.02x+1698.33$	0.9996	0.5	0.5-500	0.1	EST+
增效醚(胡椒基丁醚)	Piperonyl butoxide	$y=341.73x-2744.51$	0.9705	5	5-500	0.1	EST+
治螟磷	Sulfotep	$y=574.73x+201.4$	0.9905	11	1-500	0.1	EST+
仲丁威	Fenobucarb	$y=1500.01x+2404.05$	0.9998	5	5-500	0.1	EST+

[0173]

表 4

[0174]  
[0175]

农药名称	线性回归方程	r	LOQ ( $\mu$ g/kg)	低浓度		中浓度		高浓度	
				回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
3-羟基克百威	$y=279.22x+762.93$	0.9989	1	0.91	0.12	0.96	0.03	0.99	0.01
阿拉特				0.97					
津	$y=1658.36x+3805$	0.9994	2		0.03	0.95	0.02	0.95	0.00
胺丙畏	$y=383.31x+730.28$	0.9922	5	1.01	0.18	0.94	0.03	1.13	0.02
百治磷	$y=659.91x+3509.5$	0.9987	0.1	0.82	0.16	0.92	0.08	0.99	0.07
保棉磷	$y=2.78x+152.25$	0.9908	5	0.65	0.23	0.73	0.20	0.82	0.22
倍硫磷				0.81	0.07	1.00	0.07	0.97	0.00
砒	$y=462.63x+459.21$	0.9998	20						
倍硫磷				0.75	0.24	0.84	0.06	0.87	0.08
业砒	$y=57.74x-99.23$	0.9979	1						
苯硫磷	$y=10.54x-75.39$	0.9995	50	1.04	0.21	1.08	0.17	0.91	0.21
苯醚甲环唑	$y=383.62x-688.74$	0.9996	2	1.19	0.01	0.98	0.11	1.11	0.08
苯线磷	$y=1712.31x+2237.5$	0.9984	0.5	0.94	0.08	1.01	0.03	1.06	0.10
吡虫啉	$y=15.19x-12.78$	0.9997	50	0.90	0.23	1.06	0.17	0.92	0.03
吡蚜酮	$y=50.51x-4496.77$	0.9944	5	0.84	0.07	1.09	0.15	0.96	0.04
丙环唑	$y=375.47x-1573.95$	0.9833	5	0.96	0.11	0.98	0.03	0.72	0.01
丙溴磷	$y=2319.63x+4579.95$	0.9999	50	0.93	0.09	0.92	0.03	0.89	0.00
残杀威	$y=243.57x+990.57$	0.9977	1	0.84	0.20	0.88	0.03	0.92	0.02
虫螨畏	$y=170.05x-213.95$	0.9999	50	0.73	0.03	0.73	0.08	0.85	0.05
虫酰肼	$y=269.16x+1072.66$	0.9941	5	0.99	0.11	0.92	0.04	1.05	0.08
稻瘟灵	$y=398x-475.41$	0.9902	5	0.91	0.12	0.98	0.02	1.11	0.07
敌百虫	$y=19.46x-1773.09$	0.9965	10	0.83	0.26	0.88	0.26	0.96	0.03
敌稈	$y=158.07x+1967.75$	0.9996	40	0.89	0.23	0.94	0.04	1.05	0.01
敌草胺	$y=719.55x+788.08$	0.9903	1	0.90	0.13	0.97	0.02	1.08	0.08
敌敌畏	$y=408.07x+8672.44$	0.9994	100	0.88	0.11	0.68	0.19	0.91	0.03
丁胺磷	$y=6.45x-52.94$	0.9821	5	0.81	0.23	1.04	0.18	0.99	0.26

[0176]

定虫脒	$y=3601.07x+8660.39$	0.9993	2	1.02	0.05	0.97	0.01	0.95	0.02
定菌磷	$y=108.13x-357.54$	0.9987	2	1.14	0.02	0.94	0.03	0.97	0.04
毒虫畏	$y=172.33x-381.67$	0.9995	5	0.89	0.10	1.04	0.08	0.87	0.03
毒死蜱	$y=652.85x-7577.18$	0.9667	10	1.41	0.32	3.08	0.56	1.41	0.32
对噻菌				0.62	0.14	0.65	0.11	0.69	0.02
环胺	$y=306.19x+438.39$	0.9903	5						
多菌灵	$y=1995.07x+4916.87$	0.9999	0.1	1.17	0.04	1.17	0.03	1.20	0.02
恶唑禾				0.95	0.05	0.91	0.01	0.93	0.04
草灵	$y=15481.4x+15855.9$	0.9996	200						
二嗪磷	$y=11099x+27451$	0.9946	2	1.00	0.01	0.86	0.02	0.95	0.01
丰索磷	$y=689.99x-136.09$	1	5	1.03	0.08	0.99	0.05	0.99	0.03
伏杀硫				0.95	0.15	0.88	0.03	0.96	0.00
磷	$y=287.52x-51$	0.9988	1						
氟磺胺				0.88	0.17	0.97	0.19	0.92	0.07
草醚	$y=4.96x-19.74$	0.9363	0.1						
氟菌唑	$y=347.34x+1337.85$	0.975	2	0.66	0.11	0.72	0.01	1.08	0.05
甲胺磷	$y=45.46x-1.82$	0.9997	5	0.91	0.12	0.76	0.05	0.73	0.14
甲拌磷	$y=60.37x+249.44$	0.9886	10	0.63	0.32	0.56	0.09	0.77	0.05
甲草胺	$y=3828.13x+5250.96$	0.9856	2	1.18	0.04	0.98	0.01	1.12	0.06
甲基毒				1.06	0.13	0.92	0.02	1.01	0.02
死蜱	$y=280.91x+943.18$	0.9847	100						
甲基噻				1.07	0.06	1.04	0.02	1.10	0.00
啶磷	$y=826.89x+819.4$	0.9982	1						
甲基立				0.80	0.23	0.82	0.05	0.78	0.19
枯磷	$Y=2103x-3442$	0.9952	50						
甲基内	$y=147.93x-1.97$	0.9994	1	0.72	0.17	0.77	0.13	0.84	0.11

[0177]

吸磷										
甲基托										
布津	$y=574.04x+2021.95$	0.9947	50	0.91	0.26	1.05	0.06	0.95	0.03	
甲基异										
柳磷	$y=215.77x+179.37$	0.9989	2	0.89	0.20	0.94	0.09	0.82	0.13	
甲硫威	$y=124.01x-109.06$	0.9987	10	0.97	0.12	0.93	0.07	0.98	0.03	
甲萘威	$y=20.51x+392.17$	0.9374	5	0.94	0.41	0.80	0.08	1.08	0.18	
甲霜灵	$y=563.22x+789.58$	0.9988	5	0.98	0.10	0.88	0.09	1.02	0.00	
腈菌唑	$y=291.32x-26.44$	0.9984	0.5	1.05	0.07	1.04	0.04	0.95	0.02	
久效磷	$y=253.06x+140.77$	0.9992	0.1	1.05	0.11	0.97	0.08	0.96	0.00	
抗蚜威	$y=2524x+3980.88$	0.9981	0.5	0.96	0.03	0.84	0.05	0.89	0.01	
克百威	$y=433.38x+2537$	0.9973	1	0.88	0.04	0.87	0.04	1.01	0.02	
啶禾灵	$y=277.08x-566.74$	0.9985	2	1.08	0.12	0.73	0.05	0.87	0.05	
啶硫磷	$y=283.91x-254.35$	0.9882	10	0.81	0.07	0.84	0.08	1.18	0.13	
乐果	$y=150.63x+229.44$	0.9991	0.2	1.05	0.10	0.96	0.05	0.95	0.07	
磷胺	$y=629.63x+661.70$	0.998	2	1.18	0.07	0.90	0.02	1.01	0.01	
磷酸三										
苯酯	$y=272.42x-155.33$	0.9996	1	0.93	0.11	1.07	0.05	0.93	0.11	
硫双威	$y=356.26x+439.37$	0.9985	0.1	1.01	0.05	0.80	0.03	0.83	0.00	
咯菌腈	$y=34.60x+370.66$	0.984	1	0.61	0.17	0.79	0.09	0.96	0.08	
氯苯嘧										
啶醇	$y=638.06x+2556.9$	0.9987	10	0.76	0.01	0.95	0.02	0.89	0.06	
氯唑磷	$y=3181.7x+5586.66$	0.9917	2	1.06	0.02	0.88	0.01	1.03	0.04	
马拉硫										
磷	$y=564.4x+2000.89$	0.9887	1	1.00	0.08	0.96	0.02	1.10	0.03	

[0178]

马拉氧				1.00						
磷	$y=1210.57x+1350.59$	0.999	1		0.02	0.97	0.03	0.99	0.03	
猛杀威	$y=373.28x+740.11$	0.9927	5	0.94	0.03	0.89	0.02	1.04	0.03	
嘧啶磷	$y=342.16x-12327$	0.9939	10	1.01	0.21	0.93	0.16	0.92	0.11	
嘧菌酯	$y=976.76x-118.76$	0.9927	1	1.12	0.07	1.03	0.02	0.99	0.06	
灭多威	$y=159.34x+780.73$	0.9961	5	0.68	0.12	0.75	0.04	0.81	0.05	
灭菌磷	$y=698.13x-100.71$	0.9947	2	1.13	0.09	0.82	0.02	0.90	0.02	
灭克磷	$y=294.69x-584.17$	0.9985	2	1.06	0.29	0.94	0.03	1.04	0.02	
噻虫嗪	$y=17.41x+30.63$	0.9913	5	0.96	0.16	0.96	0.12	0.99	0.09	
三唑醇	$y=1673.88x+1446.57$	0.9993	5	0.99	0.02	1.05	0.01	1.07	0.02	
三唑磷	$y=2116.29x+545.29$	0.9921	2	1.25	0.02	0.93	0.01	1.05	0.07	
三唑酮	$y=248.78x+504.44$	0.9995	5	0.79	0.19	0.94	0.00	0.98	0.01	
杀虫畏	$y=476.59x+30423$	0.996	5	1.05	0.00	0.97	0.05	1.05	0.00	
杀铃脲	$y=154.36x+81.66$	0.9884	1	0.92	0.02	0.87	0.14	1.11	0.03	
杀扑磷	$y=58.34x+130.42$	0.9999	2	0.74	0.16	0.86	0.16	0.90	0.03	
霜霉威	$y=14886x-1216$	0.9998	5	0.82	0.21	0.78	0.13	0.71	0.12	
霜脲氰	$y=188.2x+1814.96$	0.9686	0.1	1.07	0.00	0.73	0.10	1.05	0.01	
速灭磷	$y=489.58x-291.01$	0.9999	2	1.10	0.11	0.95	0.04	0.96	0.06	
速灭威	$y=378.79x+368.09$	0.9999	5	0.93	0.14	0.95	0.02	1.00	0.01	
特普唑	$y=829.34x+125.10$	0.9917	1	0.80	0.04	0.92	0.02	0.78	0.03	
涕灭威				0.98	0.11	1.03	0.10	1.05	0.09	
砒	$y=48.71x+283.34$	0.9993	5							
戊唑醇	$y=264.4x-945.37$	0.9996	2	0.86	0.21	0.79	0.01	0.80	0.05	
西玛津	$y=84.33x-50.93$	0.9998	5	1.00	0.07	1.14	0.06	1.02	0.07	
辛硫磷	$y=457.96x+2.63$	0.9993	2	0.97	0.09	0.95	0.02	0.96	0.02	
氧化乐	$y=1773.21x+529.5$	0.9996	0.1	0.84	0.04	0.69	0.03	0.78	0.03	
果										
氧皮蝇				1.01	0.04	0.87	0.03	1.11	0.01	
磷	$y=327.56x+2177.82$	0.9884	10							
乙草胺	$y=150.54x+667.95$	0.9798	5	0.98	0.26	0.93	0.03	1.20	0.01	
乙霉威	$y=894.89x+1156.3$	0.9998	0.5	0.87	0.13	0.94	0.03	0.98	0.00	
乙嘧硫				1.15	0.08	0.84	0.03	0.94	0.01	
磷	$y=1030.09x+1200.13$	0.9916	20							
乙酰甲				0.84	0.07	1.13	0.12	0.89	0.12	
胺磷	$y=81.98x+3927$	0.9972	5							
异丙甲				1.18	0.11	0.93	0.02	1.09	0.06	
草胺	$y=1002.77x+549.35$	0.9822	0.2							
异丙威	$y=123.84x-245.42$	0.9939	10	1.00	0.10	0.75	0.07	0.92	0.02	
异稻瘟				0.93	0.13	0.91	0.04	1.13	0.13	
净	$y=229.90x+274.15$	0.9804	10							
益棉磷	$y=64.35x+281.96$	0.9795	10	0.70	0.35	0.77	0.12	1.12	0.02	
茚虫威	$y=142.06x-140.96$	0.999	5	1.03	0.14	0.96	0.01	0.90	0.08	
蝇毒磷	$y=168.84x+586.94$	0.9672	10	0.87	0.14	1.39	0.08	0.95	0.03	
增效醚	$y=140.16x+133.13$	0.9988	5	0.77	0.24	0.91	0.03	1.02	0.11	
治螟磷	$y=284.63x+88.79$	0.9984	5	0.99	0.33	0.94	0.08	0.93	0.03	
仲丁威	$y=707.57x+1102.79$	0.9999	5	0.85	0.06	0.90	0.04	0.96	0.02	

[0179] 表 5

[0180]

农药名称	线性回归方程	r	LOQ μg /kg	低浓度		中浓度		高浓度	
				回收 率	RSD	回收 率	RSD	回收 率	RSD
3-羟基克百威	y=62x+806	0.9967	0.1	0.85	0.05	0.85	0.10	0.96	0.09
阿特拉津(莠去 津)	y=969x+7909	0.9981	0.5	0.88	0.06	0.96	0.02	0.88	0.00
胺丙畏(异丙氧 磷)	y=217x+1525	0.9977	20	0.78	0.27	0.84	0.03	1.02	0.16
百治磷	y=133x+1711	0.9966	0.1	0.71	0.12	0.78	0.12	0.89	0.06
保棉磷(谷硫磷)	y=3.8x+0.17	0.9338	5	0.75	0.03	0.95	0.11	0.81	0.13
倍硫磷砒	y=287x+2271	0.9886	20	0.93	0.11	0.98	0.08	0.93	0.03
倍硫磷亚砒	y=23x+213	0.9852	0.5	1.02	0.05	1.56	0.01	1.37	0.22
苯硫磷	y=9x+88	0.9284	20	0.80	0.30	0.63	0.26	1.23	0.27
苯醚甲环唑	y=500x+2889	0.999	1	0.78	0.08	0.71	0.06	0.70	0.05
苯线磷(克线磷)	y=1145x+9190	0.9956	0.1	0.65	0.20	0.82	0.11	0.85	0.03
吡虫啉	y=2x+128	0.9956	50	0.51	0.07	0.67	0.03	0.68	0.23
吡蚜酮	y=5x+40	0.683	5	0.82	0.09	0.60	0.05	1.26	0.03
丙环唑(敌力脱)	y=222x+1199	0.992	2	1.02	0.15	0.76	0.08	0.70	0.08
丙溴磷	y=1485x+1090	0.9873	1	1.17	0.08	0.95	0.04	0.83	0.04
残杀威	y=4188x+2361	0.9985	0.5	0.80	0.19	1.06	0.06	1.00	0.11
虫螨畏	y=87x+390	0.9863	50	0.76	0.14	0.98	0.24	0.84	0.09
虫酰肼(米螨)	y=181x+1327	0.9961	2	0.83	0.12	0.83	0.03	0.98	0.06
稻丰散	y=653x+6662	0.9947	20	0.88	0.12	0.97	0.13	0.89	0.01
稻瘟灵	y=194x+1927	0.9782	2	0.87	0.14	1.00	0.03	1.00	0.01

[0181]

敌百虫	$y=216x+1295$	0.9924	5	0.92	0.12	0.90	0.09	0.77	0.10
敌稗	$y=94x+1355$	0.9966	20	0.89	0.07	1.00	0.12	0.96	0.02
敌草胺(茶丙胺)	$y=312x+1966$	0.9921	0.5	0.93	0.13	0.87	0.02	1.03	0.03
敌敌畏	$y=263x+3192$	0.9994	50	0.61	0.01	0.63	0.05	0.77	0.12
丁胺磷	$y=4x-25$	0.9349	1	1.06	0.32	1.01	0.29	1.00	0.26
定菌磷(吡啶磷)									
吡菌磷	$y=77x+358$	0.9988	2	1.11	0.11	0.89	0.11	0.98	0.16
啉虫脒(吡虫清)	$y=989x+8271$	0.9979	1	1.04	0.06	0.97	0.01	0.98	0.04
毒虫畏	$y=87x+567$	0.986	1	0.99	0.14	0.88	0.17	1.16	0.15
毒死蜱	$y=4285-4375$	0.9991	5	0.88	0.17	0.74	0.01	0.85	0.04
对噻菌环胺(噻菌									
磺胺)	$y=228x+1809$	0.9961	0.5	0.82	0.10	0.64	0.04	0.65	0.11
多菌灵	$y=821x+9609$	0.9985	5	1.09	0.04	0.98	0.04	1.02	0.05
恶唑禾草灵	$y=12887-101242$	0.9916	10	0.76	0.03	0.73	0.00	0.68	0.09
二嗪磷(二嗪农)	$y=8308x-80888$	0.9942	2	0.91	0.04	0.95	0.04	0.98	0.04
丰索磷	$y=315x+2362$	0.9869	1	1.03	0.14	0.93	0.05	0.94	0.01
伏杀硫磷	$y=189x+1015$	0.9985	5	0.77	0.14	0.75	0.06	0.80	0.10
氟磺胺草醚	$y=5x+40$	0.9663	0.1	0.81	0.13	0.92	0.15	0.81	0.06
氟菌唑	$y=271x+2180$	0.9674	2	0.79	0.16	0.77	0.05	0.74	0.04
甲胺磷	$y=5x+258$	0.7281	0.1	0.51	0.10	0.82	0.05	0.64	0.09
甲拌磷	$y=47x+391$	0.9851	5	0.95	0.23	0.88	0.11	0.88	0.15
甲草胺	$y=2066x-15754$	0.9856	20	1.00	0.08	0.96	0.03	1.02	0.03
甲基毒死蜱	$y=230x+1936$	0.9754	100	0.91	0.24	0.97	0.05	1.11	0.01
甲基嘧啶磷	$y=24174x-16521$	0.9987	1	0.50	0.09	0.79	0.00	0.86	0.07
甲基立枯磷	$y=3x-2$	0.9918	10	0.69	0.16	0.83	0.06	0.83	0.03
甲基内吸磷	$y=71x+582$	0.9917	0.5	0.66	0.11	0.77	0.10	0.73	0.08

[0182]

甲基托布津(甲基 硫菌灵)	$y=224x+548$	0.9895	10	0.73	0.10	0.75	0.28	0.72	0.12
甲基异柳磷	$y=144x+2088$	0.995	2	0.73	0.08	0.80	0.07	0.91	0.15
甲硫威(灭虫威)	$y=64x+596$	0.9984	5	0.96	0.14	0.89	0.09	0.86	0.03
甲萘威(西维因)	$y=10x+175$	0.9889	2	0.98	0.10	0.96	0.17	1.21	0.01
甲霜灵(瑞毒霉)	$y=275x+1296$	0.9973	1	0.95	0.12	0.88	0.00	0.92	0.01
腈菌唑	$y=425x+3951$	0.9959	0.5	0.84	0.05	0.98	0.02	0.98	0.03
久效磷	$y=31x+176$	0.9986	0.1	0.87	0.19	0.89	0.01	1.02	0.04
抗蚜威	$y=1343x+10366$	0.9933	5	0.93	0.05	0.92	0.00	0.92	0.03
克百威(呋喃丹、 虫螨威)	$y=227x+3474$	0.9953	0.1	1.07	0.07	1.18	0.05	1.11	0.05
喹禾灵	$y=196x+1376$	0.995	1	0.94	0.13	0.92	0.06	0.78	0.08
啶硫磷	$y=324x+3494$	0.9991	2	0.80	0.07	0.83	0.06	0.98	0.07
乐果	$y=40x+351$	0.9935	0.1	0.98	0.11	1.00	0.00	1.07	0.12
磷胺	$y=326x+2923$	0.9969	0.1	0.96	0.06	1.08	0.03	1.05	0.00
TPP	$y=220x+1545$	0.9784	0.5	0.90	0.27	0.99	0.21	0.80	0.09
硫双威	$y=190x+1142$	0.9965	0.5	0.89	0.12	0.88	0.05	0.92	0.07
咯菌腈	$y=18x+103$	0.9971	0.5	0.71	0.22	0.71	0.29	1.03	0.02
氯苯嘧啶醇(吡菌 灵)	$y=674x+5350$	0.9888	10	0.93	0.05	1.01	0.03	1.02	0.04
氯唑磷	$y=1999x-7449$	0.9964	2	0.94	0.12	0.98	0.01	1.02	0.02
马拉硫磷	$y=284x+2765$	0.9911	1	0.82	0.17	1.03	0.09	1.05	0.01
马拉氧磷	$y=706x+5316$	0.9845	0.5	0.93	0.02	0.83	0.02	0.87	0.02
猛杀威	$y=281x+1419$	0.9924	2	1.23	0.08	1.01	0.04	0.90	0.04
啶啉磷(乙基啶啉 磷)	$y=10357x-12132$	0.9614	0.1	0.79	0.14	0.92	0.14	1.05	1.17

[0183]

噻菌酯	$y=617x+4855$	0.9924	0.1	0.96	0.10	1.07	0.06	1.11	0.07
灭多威	$y=95x+849$	0.9992	0.5	0.93	0.23	0.91	0.04	0.88	0.04
灭菌磷(酞酰磷)	$y=394x+3010$	0.9949	1	0.70	0.07	0.84	0.08	0.75	0.10
灭克磷(丙线磷)	$y=137x+320$	0.9582	5	0.66	0.17	0.83	0.16	1.09	0.09
噻虫嗪	$y=3x+28$	0.9757	1	0.79	0.11	0.93	0.24	0.90	0.15
三唑醇	$y=1568x+17896$	0.9953	5	0.87	0.08	0.91	0.00	0.86	0.04
三唑磷	$y=1101x+8482$	0.9956	2	0.92	0.07	1.01	0.04	1.00	0.03
三唑酮(粉锈宁)	$y=154x+4616$	0.9947	0.5	1.04	0.02	0.93	0.05	0.84	0.07
杀虫畏	$y=275x+2794$	0.9838	1	0.97	0.11	0.95	0.06	0.96	0.02
杀铃脲	$y=101x+552$	0.9924	0.5	0.95	0.14	0.77	0.09	0.86	0.27
杀扑磷	$y=23x+152$	0.9907	5	1.06	0.16	1.29	0.06	1.21	0.02
霜霉威盐酸盐	$y=304x+1441$	0.9745	0.1	0.81	0.17	0.67	0.08	0.86	0.07
霜脲氰(克露)	$y=39x+304$	0.9945	0.1	0.84	0.06	1.04	0.04	1.02	0.06
速灭磷	$y=131x+1547$	0.9977	1	0.97	0.24	0.85	0.07	0.91	0.07
速灭威	$y=220x+2116$	0.9956	1	0.93	0.10	1.09	0.03	1.04	0.03
特谱唑(稀唑醇)	$y=520x+3968$	0.9992	1	0.88	0.12	0.87	0.01	0.73	0.09
涕灭威砒	$y=831x+1197$	0.9931		1.12	0.27	0.92	0.09	1.04	0.10
戊唑醇	$y=124x+961$	0.9981	1	0.87	0.07	0.86	0.01	0.95	0.04
西玛津	$y=41x+465$	0.9876	1	1.06	0.18	0.88	0.09	1.09	0.04
辛硫磷	$y=340x+2348$	0.995	0.5	0.81	0.10	1.02	0.08	0.84	0.03
氧化乐果	$y=1244x+9236$	0.9885	0.1	0.70	0.10	0.67	0.01	0.74	0.01
氧皮蝇磷	$y=363x+2996$	0.99	5	0.91	0.14	0.73	0.05	1.03	0.06
乙草胺	$y=86x+537$	0.9867	2	0.92	0.14	1.26	0.06	1.05	0.14
乙霉威	$y=428x+4136$	0.9833	0.5	0.78	0.15	1.00	0.08	1.00	0.04
乙嘧硫磷	$y=859x+7546$	0.9936	5	1.01	0.02	0.92	0.03	0.98	0.02
乙酰甲胺磷(高灭磷)	$y=32x+4414$	0.9261	0.5	1.08	0.20	1.12	0.02	0.91	0.17
异丙甲草胺	$y=507x+3736$	0.9923	0.5	0.98	0.05	1.02	0.03	1.04	0.00
异丙威(叶蝉散)	$y=52x+334$	0.9403	2	1.29	0.21	1.09	0.15	0.94	0.11
异稻瘟净	$y=78x+3269$	0.9338	10	0.69	0.14	1.02	0.21	0.89	0.02
益棉磷(乙基谷硫磷)	$y=41x+269$	0.9981	5	0.76	0.23	0.82	0.27	0.79	0.15
茚虫威(安打)	$y=82x+117$	0.9836	1	0.89	0.10	1.01	0.14	0.81	0.16
蝇毒磷	$y=100x+797$	0.9868	2	0.92	0.19	0.81	0.02	0.82	0.11
增效醚(胡椒基丁醚)	$y=200x+1247$	0.9953	1	1.01	0.03	1.11	0.02	1.03	0.12
治螟磷	$y=175x+1631$	0.9619	1	1.11	0.19	1.01	0.07	0.93	0.08
仲丁威	$y=344x+3024$	0.9891	1	1.05	0.11	1.11	0.03	1.12	0.02

[0184] 表 6

[0185]

农药名称	线性回归方程	r	LOQ ( $\mu\text{g}$ /kg)	低浓度		中浓度		高浓度	
				回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
3-OH 克百威	y=483x+531	0.9403	5	0.90	0.20	0.93	0.07	0.94	0.14
阿拉特津	y=5775x+34291	0.9977	5	1.11	0.16	0.89	0.04	0.97	0.03
胺丙畏	y=1217x+3225	0.9975	10	0.98	0.06	0.98	0.20	0.96	0.05
百治磷	y=1067x+3443	0.9933	1	0.81	0.12	1.01	0.27	0.77	0.06
保棉磷	y=78x+56	0.9951	10	0.68	0.16	0.89	0.40	0.89	0.06
倍硫磷砒	y=3012x+1763	0.9974	50	0.92	0.07	1.10	0.04	1.05	0.02
倍硫磷亚砒	y=1915x+1618	0.9990	0.5	1.22	0.13	1.06	0.02	1.14	0.02
苯硫磷	y=64x+1660	0.6795	25	1.05	0.25	1.12	0.13	1.13	0.28
苯醚甲环唑	y=1266x+8249	0.9773	1	0.95	0.28	1.11	0.21	1.01	0.25
苯线磷	y=25500x+54290	0.9995	0.1	1.03	0.10	0.98	0.06	0.94	0.05
吡虫啉	y=762x-316	0.9924	50	1.23	0.09	0.89	0.15	0.96	0.12
吡蚜酮	y=603x-142	0.9991	5	0.68	0.14	0.72	0.08	0.72	0.11
丙环唑	y=2078x+2624	0.9996	1	1.17	0.23	0.98	0.20	0.96	0.11
丙溴磷	y=13076x+12053	0.9981	10	0.91	0.08	1.01	0.06	0.97	0.12
残杀威	y=1478x+1113	0.9982	0.1	1.07	0.14	0.97	0.10	1.02	0.02
虫螨畏	y=572x-179	0.9997	100	0.91	0.22	0.99	0.05	0.90	0.02
虫酰肼	y=2395x+2891	0.9998	0.5	1.27	0.07	1.02	0.05	1.02	0.06
稻丰散	y=1274x+7177	0.9957	100	1.08	0.12	1.01	0.04	1.05	0.06
稻瘟灵	y=1479x+3995	0.9974	2.5	1.04	0.05	0.99	0.13	1.05	0.02
敌百虫	y=245x-6169	0.9825	10	0.86	0.16	0.77	0.09	0.90	0.29
敌稈	y=1657x+3603	0.9999	5	1.16	0.08	1.06	0.14	0.97	0.07
敌草胺	y=4968x+4492	0.9997	0.1	1.12	0.16	1.08	0.14	0.98	0.04
敌敌畏	y=4738x+70903	0.9975	50	0.94	0.11	0.93	0.03	0.95	0.06
丁胺磷	y=345x-551	0.9939	50	1.23	0.10	1.00	0.20	0.89	0.16
定虫脒	y=16254x+11870	0.9998	1	0.86	0.03	0.96	0.05	0.93	0.03
定菌磷	y=1322x+7575	0.9990	10	1.01	0.09	0.96	0.19	0.97	0.14
毒虫畏	y=1248x+3124	0.9966	5	1.12	0.18	1.09	0.19	1.03	0.07
毒死蜱	y=115x-3572	0.6553	50	0.89	0.34	1.03	0.17	1.02	0.22
对噻菌环胺	y=1482x+1771	0.9992	5	0.69	0.13	0.79	0.97	0.75	0.06
多菌灵	y=2772x+1989	0.9969	5	0.68	0.05	0.81	0.45	1.08	0.53
恶唑禾草灵	y=13031x+157211	0.9288	2	1.04	0.12	0.98	0.22	0.92	0.27
二嗪磷	y=71875x+193342	0.9997	2	1.10	0.14	0.98	0.19	0.91	0.06
丰索磷	y=1201-10	0.9993	2.5	0.83	0.05	1.02	0.09	0.95	0.02
伏杀硫磷	y=255x-5078	0.7819	2.5	0.97	0.35	0.94	0.56	1.06	0.20
氟磺胺草醚	y=15x+51	0.9392	1	1.06	0.06	1.10	0.11	1.04	0.19

[0186]

氟菌唑	$y=13111x+28101$	0.9965	10	1.18	0.16	0.98	0.25	0.78	0.15
甲胺磷	$y=298x-896$	0.9958	5	0.84	0.07	0.73	0.02	0.70	0.14
甲拌磷	$y=810x+1614$	0.9977	5	0.99	0.22	1.02	0.17	0.95	0.15
甲草胺	$y=12732x+40253$	0.9973	10	1.01	0.08	1.07	0.09	1.00	0.01
甲基毒死蜱	$y=886x+5836$	0.9933	100	0.91	0.28	1.04	0.66	1.02	0.21
甲基嘧啶磷	$y=5140x+1563$	0.9995	1	1.04	0.05	0.96	0.03	0.94	0.03
甲基立枯磷	$y=371x+2913$	0.9393	10	0.91	0.31	1.04	0.08	0.94	0.25
甲基内吸磷	$y=917x+1873$	0.9907	0.5	0.80	0.10	0.83	0.13	1.03	0.04
甲基托布津	$y=11192x+2309$	0.9993	5	0.71	0.15	0.72	0.13	0.67	0.10
甲基异柳磷	$y=383x+1153$	0.9762	0.5	1.04	0.23	0.82	0.27	1.03	0.07
甲硫威	$y=304x-191$	0.9907	10	0.83	0.07	1.07	0.18	0.90	0.14
甲萘威	$y=1187x+2490$	0.9951	1	0.85	0.12	0.99	0.02	0.90	0.03
甲霜灵	$y=6252x+4069$	0.9998	1	0.99	0.06	1.00	0.02	1.02	0.02
腈菌唑	$y=1845x+1720$	0.9987	2.5	1.09	0.19	1.01	0.16	0.96	0.01
久效磷	$y=196x+337$	0.9661	1	1.02	0.04	0.74	0.28	1.08	0.09
抗蚜威	$y=9193x+5918$	0.9996	0.5	0.72	0.07	0.62	0.04	0.65	0.07
克百威	$y=3555x+6713$	0.9983	0.5	0.88	0.01	1.05	0.08	0.97	0.01
喹禾灵	$y=2943x+1287$	0.9919	1	0.89	0.15	0.92	0.05	0.96	0.07
喹硫磷	$y=2193x+5255$	0.9991	5	0.88	0.11	0.94	0.11	0.97	0.14
乐果	$y=858x+308$	0.9979	1	1.03	0.02	0.94	0.04	0.97	0.03
磷胺	$y=3121x-314$	0.9986	1	1.19	0.20	0.86	0.19	0.79	0.23
磷酸三苯酯	$y=990x+12095$	0.9971	5	1.03	0.21	1.05	0.19	1.12	0.19
硫双威	$y=2682x+2054$	0.9994	0.1	0.76	0.12	0.70	0.06	0.77	0.01
咯菌腈	$y=68x+315$	0.9933	2.5	0.72	0.17	0.93	0.25	0.91	0.23
氯苯嘧啶醇	$y=4030x+10064$	1.0000	5	1.15	0.10	1.05	0.15	0.98	0.07
氯唑磷	$y=8704x+32109$	0.9944	0.5	0.95	0.09	1.00	0.03	0.63	0.07

[0187]

马拉硫磷	$y=2328x+10967$	0.9959	1	1.02	0.07	1.11	0.13	1.02	0.02
马拉氧磷	$y=3262x+4112$	0.9978	5	0.81	0.03	1.02	0.03	1.05	0.03
猛杀威	$y=2440x+2365$	0.9961	5	1.12	0.08	0.99	0.05	1.02	0.03
噁啉磷	$y=5384x+6390$	0.9996	0.1	1.08	0.28	0.91	0.06	0.96	0.13
噁菌酯	$y=9082x+8645$	0.9995	0.1	1.05	0.07	1.08	0.16	1.06	0.02
灭多威	$y=371x+1228$	0.9983	0.5	0.82	0.16	0.79	0.06	0.87	0.02
灭菌磷	$y=2084x+12374$	0.9987	1	1.07	0.10	1.00	0.10	0.94	0.04
灭克磷	$y=1091x+6835$	0.9912	10	1.42	0.31	1.01	0.08	0.97	0.03
噻虫嗪	$y=29x+315$	0.9372	2.5	1.15	0.23	1.18	0.26	1.00	0.10
三唑醇	$y=5178x+5424$	0.9991	10	1.06	0.15	0.98	0.13	0.92	0.04
三唑磷	$y=11413x+49839$	0.9969	0.5	1.25	0.13	1.02	0.21	1.02	0.05
三唑酮	$y=1263x+471$	0.9999	1	1.13	0.16	1.03	0.13	0.96	0.03
杀虫畏	$y=596x+3710$	0.9993	0.5	1.06	0.05	1.14	0.09	1.08	0.06
杀铃脲	$y=22x+188$	0.8526	2.5	0.82	0.18	0.93	0.11	0.96	0.15
杀扑磷	$y=1313x+1378$	0.9955	2.5	0.94	0.15	0.87	0.10	0.91	0.03
霜霉威	$y=14305x+2294$	0.9998	0.1	0.70	0.19	0.85	0.06	0.78	0.07
霜脲氰	$y=665x+3180$	0.9960	100	0.83	0.10	1.09	0.13	1.00	0.06
速灭磷	$y=1594x+847$	0.9818	5	0.73	0.15	0.79	0.20	0.75	0.27
速灭威	$y=946x+2343$	0.9940	0.1	0.86	0.03	0.97	0.02	1.10	0.02
特普唑	$y=7213x+32478$	0.9989	0.5	1.13	0.17	0.92	0.19	0.85	0.12
涕灭威砒	$y=804x+22364$	0.9231	10	0.87	0.10	0.93	0.10	1.09	0.12
戊唑醇	$y=1898x+2929$	0.9999	0.1	1.16	0.04	1.03	0.20	0.94	0.13
西玛津	$y=427x+1691$	0.9961	1	0.74	0.10	0.83	0.13	0.98	0.11
辛硫磷	$y=759x+5369$	0.9757	0.5	0.94	0.17	1.00	0.24	0.93	0.20
氧化乐果	$y=8842x+21308$	0.9957	0.5	0.79	0.05	0.87	0.00	0.90	0.02
氧皮蝇磷	$y=1219x+2967$	0.9956	5	1.03	0.15	0.97	0.18	0.90	0.08
乙草胺	$y=431x+1019$	0.9931	2.5	0.96	0.07	0.83	0.10	0.96	0.06
乙霉威	$y=2366x+3528$	0.9998	0.5	1.07	0.10	1.03	0.07	0.95	0.04
乙嘧硫磷	$y=7793x+20465$	0.9998	5	0.95	0.12	1.01	0.10	0.99	0.10
乙酰甲胺磷	$y=912x+20222$	0.9999	0.05	0.96	0.06	0.72	0.19	0.76	0.13
异丙甲草胺	$y=5106x+21233$	0.9962	0.5	1.13	0.05	1.04	0.04	1.02	0.01
异丙威	$y=408x+874$	0.9955	10	0.94	0.23	0.97	0.13	0.92	0.04
异稻瘟净	$y=661x+2306$	0.9872	5	0.77	0.14	1.06	0.07	1.02	0.12
益棉磷	$y=140x+296$	0.9969	1	1.03	0.11	1.07	0.20	0.94	0.09
茚虫威	$y=676x+283$	0.9994	1	0.88	0.17	0.88	0.10	0.86	0.15
蝇毒磷	$y=201x+2115$	0.9807	2.5	0.78	0.16	1.05	0.08	0.97	0.29
增效醚	$y=4704x+31088$	0.9874	0.5	1.06	0.26	1.03	0.12	1.02	0.15
治螟磷	$y=1133x+2312$	0.9981	5	1.01	0.13	1.04	0.09	1.00	0.11
仲丁威	$y=4032x+9304$	0.9988	1	0.95	0.07	0.98	0.05	0.99	0.03

[0188] 表 7

农药名称	线性回归方程	r	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	低浓度		中浓度		高浓度	
				回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
3-羟基克百威	$y=281x+4237$	0.9972	5	0.87	0.17	0.84	0.14	0.91	0.03
阿特拉津(莠去津)	$y=2105x+14923$	0.9998	0.1	0.89	0.13	0.83	0.08	1.05	0.21
胺丙畏(异丙氧磷)	$y=310x+3190$	0.9934	50	0.84	0.13	0.80	0.05	0.94	0.03
百治磷	$y=796x+3491$	0.9972	0.1	0.82	0.13	0.92	0.07	0.91	0.07
保棉磷(谷硫磷)	$y=7x+35$	0.9941	1	0.66	0.15	0.68	0.12	0.79	0.05
倍硫磷砒	$y=540x+7562$	0.9962	50	0.71	0.13	0.98	0.04	0.97	0.01
倍硫磷亚砒	$y=74x+259$	0.9994	2.5	1.09	0.14	0.85	0.10	1.02	0.08
苯硫磷	$y=37x+479$	0.9981	100	0.89	0.33	1.06	0.13	0.94	0.01
苯醚甲环唑	$y=603x+4152$	0.9998	2	1.07	0.12	1.19	0.06	1.01	0.06

[0189]

[0190]

苯线磷(克线磷)	$y=3873x+35179$	0.9994	1	0.64	0.20	0.79	0.09	0.84	0.07
吡虫啉	$y=15x+59$	0.9842	1	0.92	0.26	0.89	0.16	0.97	0.35
吡蚜酮	$y=17x+75$	0.9873	0.1	0.68	0.12	0.70	0.11	0.72	0.13
丙环唑(敌力脱)	$y=261x+1693$	0.9996	5	0.97	0.18	1.03	0.07	1.03	0.03
丙溴磷	$y=2516x+25161$	0.9984	10	0.92	0.06	1.05	0.08	1.06	0.05
残杀威	$y=236x+1849$	0.9999	0.1	0.94	0.01	0.97	0.05	0.95	0.05
虫螨畏	$y=9x+114$	0.9693	50	0.69	0.11	0.83	0.05	0.70	0.05
虫酰肼(米蚜)	$y=464x+3447$	0.9988	2	1.23	0.14	1.05	0.11	1.11	0.08
稻丰散	$y=908x+11629$	0.9981	4	0.92	0.04	1.09	0.05	1.01	0.03
稻瘟灵	$y=399x+3814$	0.9976	2	0.99	0.12	1.03	0.09	0.99	0.09
敌百虫	$y=39x+1515$	0.9843	5	0.97	0.10	1.08	0.04	1.20	0.05
敌稗	$y=144x+1461$	0.9987	5	0.83	0.14	0.83	0.06	0.87	0.10
敌草胺(禁丙胺)	$y=1074x+7673$	0.9999	5	0.89	0.10	0.97	0.03	0.93	0.02
敌敌畏	$y=132x-1024$	0.9527	5	0.69	0.12	0.77	0.13	0.81	0.04
丁胺磷	$y=7x-39$	0.9535	5	0.89	0.31	0.89	0.32	0.98	0.43
定菌磷(吡啶磷 吡菌磷)	$y=198x+1710$	0.9984	2	0.70	0.13	0.74	0.11	0.70	0.14
啶虫脒(吡虫清)	$y=2620x+31214$	0.9991	1	0.91	0.12	1.04	0.16	1.07	0.01
毒虫畏	$y=259x+1586$	0.9954	5	0.89	0.13	1.14	0.07	0.99	0.12
毒死蜱	$y=1004x-4081$	0.9986	100	0.72	0.13	1.08	0.09	0.87	0.04
对密菌环胺(密菌磺胺)	$y=241x+1490$	0.9979	5	0.60	0.09	0.64	0.01	0.61	0.09
多菌灵	$y=2037x+45392$	0.9949	0.2	0.71	0.13	0.95	0.21	1.00	0.04
恶唑禾草灵	$y=23703x+213114$	0.9998	2	0.71	0.08	0.84	0.04	0.80	0.14
二嗪磷(二嗪农)	$y=10910x+121875$	0.9990	2	0.88	0.05	1.08	0.04	1.01	0.03
丰索磷	$y=973x+7934$	0.9992	2	0.87	0.03	0.97	0.04	0.94	0.01

伏杀硫磷	$y=407x+1432$	0.9999	5	1.23	0.11	1.05	0.01	0.98	0.06
氟磺胺草醚	$y=66x+119$	0.9964	0.5	0.97	0.17	0.92	0.27	0.79	0.04
氟菌唑	$y=443x+3977$	0.9996	4	0.75	0.08	0.99	0.13	0.92	0.06
甲胺磷	$y=8x+46$	0.9998	5	0.75	0.12	0.94	0.14	0.93	0.19
甲拌磷	$y=47x+458$	0.9973	20	0.70	0.25	0.84	0.09	0.81	0.04
甲草胺	$y=4252x+40918$	0.9993	20	0.92	0.05	1.00	0.04	0.94	0.06
甲基毒死蜱	$y=331x+3799$	0.9984	100	1.07	0.14	1.08	0.07	1.00	0.01
甲基噻啶磷	$y=1035x+6955$	0.9970	5	0.87	0.09	1.14	0.06	0.98	0.03
甲基立枯磷	$y=5x-6$	0.9293	50	0.70	0.13	0.62	0.05	0.77	0.06
甲基内吸磷	$y=126x+727$	0.9920	2.5	0.66	0.18	0.70	0.14	0.69	0.07
甲基托布津(甲基硫菌灵)	$y=1040x+13285$	0.9961	5	0.67	0.12	0.70	0.07	0.74	0.20
甲基异柳磷	$y=205x+2458$	0.9985	5	1.00	0.04	0.97	0.12	1.01	0.09
甲硫威(灭虫威)	$y=114x+1488$	0.9998	5	0.77	0.06	0.82	0.02	0.81	0.03
甲萘威(西维因)	$y=25x+112$	0.9950	0.1	1.19	0.16	1.06	0.40	0.99	0.11
甲霜灵(瑞毒霉)	$y=683x+4598$	0.9965	5	0.93	0.12	0.91	0.08	0.93	0.12
腈菌唑	$y=640x+5049$	0.9977	2	1.05	0.08	1.18	0.06	0.99	0.03
久效磷	$y=200x+1488$	0.9994	1	0.72	0.17	1.03	0.20	0.95	0.04
抗蚜威	$y=2550x+20244$	0.9982	2	0.81	0.07	0.87	0.02	0.92	0.03
克百威(呋喃丹、虫螨威)	$y=399x+6690$	0.9896	0.1	1.04	0.08	1.01	0.08	1.19	0.07
啶禾灵	$y=445x+3019$	0.9967	5	0.71	0.19	0.68	0.04	0.69	0.19
啶硫磷	$y=622x+5724$	0.9956	5	0.78	0.04	1.10	0.03	0.93	0.06
乐果	$y=97x+650$	0.9974	0.5	0.82	0.14	1.13	0.12	1.01	0.04
磷胺	$y=783x+5688$	0.9991	0.5	0.94	0.07	0.88	0.03	0.94	0.03
TPP	$y=475x+3583$	0.9978	2	1.03	0.17	0.80	0.21	1.04	0.08

[0191]

[0192]

硫双威	$y=607x+6384$	0.9988	0.5	0.73	0.24	0.79	0.11	0.72	0.09
咯菌腈	$y=66x+119$	0.9964	5	0.97	0.27	0.92	0.27	0.79	0.04
氟苯嘧啶醇(吡菌灵)	$y=1428x+11111$	0.9991	50	0.85	0.25	1.03	0.05	0.99	0.08
氟唑磷	$y=3935x+43827$	0.9996	1	0.91	0.07	1.05	0.05	0.95	0.09
马拉硫磷	$y=567x+8509$	0.9989	1	0.75	0.03	0.83	0.01	0.87	0.00
马拉氧磷	$y=1602x+11160$	0.9982	0.2	0.68	0.06	0.80	0.00	0.88	0.03
猛杀威	$y=476x+6617$	0.9976	5	0.72	0.09	0.97	0.07	0.96	0.01
啉啶磷(乙基嘧啶磷)	$y=391x-1939$	0.9996		0.94	0.18	0.90	0.08	1.00	0.12
啉菌酯	$y=2279x+16252$	0.9978	1	0.89	0.12	1.03	0.04	1.00	0.03
灭多威	$y=318x+2894$	0.9990	1	0.78	0.05	0.84	0.10	0.88	0.04
灭菌磷(酞酰磷)	$y=649x+9612$	0.9991	1	1.03	0.13	0.93	0.05	1.00	0.09
灭克磷(丙线磷)	$y=323x+2216$	0.9961	5	0.73	0.23	1.03	0.05	0.97	0.01
噻虫啉	$y=30x+21$	0.9969	0.5	0.85	0.16	1.05	0.23	1.07	0.16
三唑醇	$y=2362x+21700$	0.9991	10	0.89	0.05	0.88	0.05	0.93	0.00
三唑磷	$y=2625x+28645$	0.9993	1	0.99	0.10	0.98	0.03	0.94	0.05
三唑酮(粉锈宁)	$y=323x+2716$	0.9978	2	0.90	0.06	1.12	0.06	0.96	0.05
杀虫脒	$y=415x+5527$	0.9969	2	0.90	0.10	1.01	0.03	0.91	0.07
杀铃脒	$y=183x+821$	0.9950	1	0.90	0.16	0.82	0.16	0.94	0.04
杀扑磷	$y=63x+767$	0.9956	2	0.77	0.15	0.92	0.17	0.96	0.12
霜霉威	$y=922x+3047$	0.9930	0.1	0.68	0.05	0.63	0.15	0.61	0.16
霜脲氰(克露)	$y=89x+435$	0.9945	0.5	0.86	0.15	0.87	0.12	1.07	0.04
速灭磷	$y=339x+2030$	0.9980	2	0.74	0.11	0.72	0.11	0.76	0.06
速灭威	$y=211x+1673$	0.9983	2.5	0.78	0.13	1.01	0.07	1.01	0.01
特普唑(稀唑醇)	$y=699x+7595$	0.9967	20	0.75	0.16	1.04	0.07	0.91	0.11

涕灭威砒	$y=43x+468$	0.9848	0.5	0.93	0.20	0.87	0.12	1.05	0.18
戊唑醇	$y=258x+2148$	0.9978	2	0.83	0.08	1.05	0.04	0.95	0.04
西玛津	$y=109x+1206$	0.9952	5	1.02	0.32	1.13	0.14	1.19	0.02
辛硫磷	$y=496x+2781$	0.9993	5	0.90	0.13	0.96	0.07	0.85	0.06
氧化乐果	$y=2331x+15832$	0.9989	0.5	0.83	0.09	0.87	0.02	0.90	0.06
氟吡蚜酮	$y=321x+5725$	0.9964	5	0.82	0.23	1.10	0.08	1.01	0.08
乙草胺	$y=150x+1829$	0.9630	5	0.69	0.17	0.98	0.05	0.84	0.10
乙霉威	$y=1067x+12461$	0.9985	1	0.69	0.19	0.88	0.17	0.90	0.10
乙噻硫磷	$y=1173x+10734$	0.9979	20	0.91	0.05	1.02	0.02	0.97	0.04
乙醚甲胺磷(高灭磷)	$y=58x+888$	0.9956	1	0.85	0.44	0.83	0.30	0.86	0.10
异丙甲草胺	$y=1072x+13150$	0.9995	1	0.97	0.02	1.03	0.03	0.99	0.00
异丙威(叶蝉散)	$y=66x+454$	0.9770	10	0.92	0.19	1.01	0.06	0.97	0.01
异稻瘟净	$y=295x+5376$	0.9938	10	0.97	0.06	0.89	0.02	1.14	0.00
益棉磷(乙基谷硫磷)	$y=71x+329$	0.9959	5	1.05	0.12	1.10	0.12	0.98	0.08
茚虫威(安打)	$y=194x+600$	0.9927	5	1.10	0.17	1.09	0.09	0.90	0.05
蝇毒磷	$y=161x+1666$	0.9921	5	0.66	0.17	0.73	0.21	0.83	0.24
增效醚(胡椒基丁醚)	$y=322x+1310$	0.9940	5	0.80	0.17	1.04	0.03	0.95	0.00
治螟磷	$y=226x+870$	0.9904	5	0.86	0.34	1.13	0.09	0.92	0.03
仲丁威	$y=571x+7061$	0.9998	2	0.67	0.13	0.97	0.10	0.94	0.05

[0193]

表 8

[0194]  
[0195]

说明书

农药名称	线性回归方程	r	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	低浓度		中浓度		高浓度	
				回收率	rsd	回收率	rsd	回收率	rsd
3-羟克百威	$y=147.60x-293.44$	0.9994	10	1.06	0.18	1.03	0.09	0.93	0.04
阿特拉津(秀去津)	$y=1111x-2702$	0.9991	4	1.03	0.07	1.03	0.01	0.94	0.02
胺丙畏(异丙氧磷)	$y=288x+944$	0.9999	10	0.94	0.07	1.01	0.02	0.96	0.03
百治磷	$y=536x-369$	0.9996	0.2	1.20	0.08	1.05	0.10	0.89	0.02
保棉磷(谷硫磷)	$y=2x-23$	0.9826	10	0.71	0.13	0.85	0.07	0.90	0.07
倍硫磷砒	$y=389x-305$	0.9999	40	1.26	0.13	1.05	0.04	0.89	0.10
倍硫磷亚砒	$y=29x+87$	0.9693	2	0.96	0.07	1.00	0.09	1.16	0.08
苯硫磷	$y=28x-19$	0.9996	100	0.82	0.25	0.82	0.14	0.85	0.09
苯醚甲环唑	$y=470x+142$	0.9999	4	0.78	0.10	0.86	0.01	0.84	0.03
苯线磷(克线磷)	$y=1546x+961$	0.9999	1	0.58	0.08	0.64	0.09	0.69	0.02
吡虫啉	$y=2357x-714$	0.9979	100	1.02	0.33	0.78	0.22	0.88	0.06
吡蚜酮	$y=12x-250$	1.0000	10	0.80	0.06	0.80	0.04	0.79	0.05
丙环唑(敌力脱)	$y=193x+438$	0.9995	10	0.92	0.15	1.04	0.09	0.89	0.05
丙溴磷	$y=1891x+2705$	0.9998	20	0.87	0.04	0.86	0.03	0.76	0.08
残杀威	$y=143x+618$	0.9917	10	1.07	0.09	0.94	0.06	1.01	0.05
虫螨畏	$y=99x+319$	0.9845	100	0.93	0.24	0.77	0.10	0.85	0.09
虫酰肼(米螨)	$y=254x+17$	0.9996	2	0.97	0.09	0.99	0.07	0.92	0.01
稻丰散	$y=907x+3162$	0.9982	80	0.85	0.05	0.90	0.08	0.89	0.03
稻瘟灵	$y=330x-585$	0.9995	10	1.18	0.07	1.05	0.04	0.91	0.05
敌百虫	$y=257x+1691$	0.9990	20	1.04	0.07	0.86	0.09	0.87	0.03
敌碑	$y=201x+629$	0.9993	80	0.74	0.25	0.83	0.07	0.74	0.03
敌草胺(蔡丙胺)	$y=649x+856$	0.9998	2	0.80	0.12	0.87	0.01	0.82	0.05
敌敌畏	$y=219x+1169$	0.9853	200	0.86	0.24	0.82	0.14	0.84	0.18
丁胺磷	$y=7x-69$	0.9831	10	0.57	0.15	0.88	0.23	0.93	0.31
定菌磷(吡啶磷 吡菌磷)	$y=127x-240$	0.9983	4	0.85	0.06	0.60	0.11	0.67	0.15

[0196]

[0197]

啶虫脒(吡虫清)	$y=1640x+32$	0.9997	4	1.03	0.05	1.07	0.05	0.98	0.02
毒虫畏	$y=155x+299$	0.9983	10	0.73	0.17	0.90	0.18	0.94	0.08
毒死蜱	$y=873x-104$	0.9423	20	0.75	0.13	0.77	0.12	0.79	0.08
对噻菌环胺(噻菌磺胺)	$y=191x-144$	0.9998	10	0.62	0.08	0.61	0.03	0.61	0.15
多菌灵	$y=1276x-145$	0.9999	0.2	0.65	0.07	0.58	0.02	0.54	0.02
恶唑禾草灵	$y=1629x+2793$	1.0000	4	0.65	0.09	0.65	0.03	0.63	0.05
二嗪磷(二嗪农)	$y=11308x+32027$	0.9970	4	0.96	0.03	0.90	0.02	0.93	0.02
丰索磷	$y=388x-95$	0.9984	10	1.19	0.15	1.05	0.07	0.94	0.03
伏杀硫磷	$y=255x-274$	0.9994	2	0.98	0.17	0.87	0.12	0.81	0.07
氟磺胺草醚	$y=8x-53$	0.9999	0.2	0.76	0.23	0.85	0.12	1.26	0.28
氟菌唑	$y=297x-636$	0.9992	4	0.99	0.05	0.96	0.03	0.88	0.07
甲胺磷	$y=21x+37$	0.9337	10	0.64	0.27	0.68	0.09	0.84	0.15
甲拌磷	$y=73x-298$	0.9967	20	0.72	0.35	0.81	0.08	0.73	0.18
甲草胺	$y=3409x+2819$	0.9999	4	0.98	0.06	0.98	0.02	0.94	0.04
甲基毒死蜱	$y=235x+1394$	0.9452	200	0.72	0.19	0.83	0.04	0.85	0.06
甲基嘧啶磷	$y=641x+2367$	0.9923	2	1.09	0.09	0.82	0.04	0.86	0.01
甲基立枯磷	$y=9x-78$	0.9574	100	0.69	0.06	0.81	0.07	0.73	0.12
甲基内吸磷	$y=84x-399$	0.9998	2	0.62	0.29	0.64	0.18	0.67	0.13
甲基托布津(甲基硫菌灵)	$y=322x-1003$	0.9984	100	0.57	0.24	0.64	0.02	0.65	0.17
甲基异柳磷	$y=192x-850$	0.9999	4	1.25	0.06	0.98	0.05	0.86	0.00
甲硫威(灭虫威)	$y=101x-12$	0.9998	20	1.05	0.08	0.92	0.12	0.83	0.11
甲萘威(西维因)	$y=19x+39$	0.9959	10	0.77	0.13	0.82	0.21	0.91	0.04
甲霜灵(瑞毒霉)	$y=433x-82$	0.9978	10	1.04	0.03	1.13	0.06	0.92	0.01
腈菌唑	$y=428x-457$	0.9995	1	1.03	0.08	0.94	0.02	0.93	0.05

久效磷	$y=177x-761$	0.9968	0.2	1.12	0.15	1.16	0.06	0.93	0.01
抗蚜威	$y=1745x+1178$	0.9999	1	0.93	0.04	0.92	0.02	0.91	0.01
克百威 (呋喃丹、虫螨威)	$y=287x+126$	0.9962	2	1.03	0.10	0.93	0.02	0.94	0.08
啶禾灵	$y=299x+773$	0.9999	4	0.59	0.02	0.64	0.12	0.65	0.14
啶硫磷	$y=538x+1079$	0.9999	20	0.89	0.27	0.81	0.09	0.80	0.02
乐果	$y=83x-512$	0.9987	0.4	1.23	0.07	0.95	0.08	0.85	0.06
磷胺	$y=511x+1267$	0.9997	4	0.90	0.12	1.03	0.04	0.93	0.01
磷酸三苯酯	$y=297.73x-920.31$	0.9937	2	0.94	0.12	0.93	0.06	0.90	0.03
硫双威	$y=216x+451$	0.9996	0.2	0.67	0.07	0.79	0.08	0.72	0.08
咯菌腈	$y=50.48x-23.39$	0.9912	2	1.12	0.12	0.94	0.06	0.93	0.04
氯苯嘧啶醇 (啶菌灵)	$y=825x+1032$	0.9999	20	0.90	0.07	0.98	0.05	0.92	0.07
氯唑磷	$y=2761x+2683$	0.9996	4	0.82	0.41	0.96	0.04	0.88	0.02
马拉硫磷	$y=472x+1041$	0.9983	2	0.99	0.16	1.07	0.05	0.88	0.03
马拉氧磷	$y=807x+375$	0.9994	2	0.89	0.02	1.00	0.04	0.86	0.01
猛杀威	$y=379x-520$	0.9995	10	1.22	0.05	1.00	0.02	0.94	0.03
啶啉磷 (乙基啶啉磷)	$y=3713x-42602$	0.9709	20	0.77	0.16	0.89	0.12	0.92	0.14
啶菌酯	$y=801x-5$	0.9999	2	1.04	0.08	0.97	0.04	0.94	0.05
灭多威	$y=109x-289$	0.9991	10	0.69	0.10	0.74	0.00	0.65	0.07
灭菌磷 (酞酰磷)	$y=521x+1036$	0.9997	10	0.77	0.10	0.72	0.07	0.73	0.05
灭克磷 (丙线磷)	$y=274x+614$	0.9998	10	0.85	0.11	0.88	0.01	0.81	0.04
灭蝇胺 (潜蛆净)	$y=2103x+17948$	0.9954	10	0.75	0.16	0.76	0.12	0.78	0.14
三唑醇	$y=1477x+1608$	0.9997	1	0.96	0.02	1.02	0.01	0.93	0.01
三唑磷	$y=1603x+7224$	0.9997	4	0.82	0.03	0.96	0.03	0.88	0.03

[0198]

[0199]

三唑酮 (粉锈宁)	$y=193x+1416$	0.9989	10	0.69	0.18	0.96	0.09	0.96	0.03
杀虫畏	$y=375x-332$	0.9999	10	1.17	0.06	0.90	0.03	0.81	0.06
杀铃脲	$y=183x-230$	0.9985	2	0.72	0.12	0.81	0.07	0.77	0.04
杀扑磷	$y=41x+42$	0.9975	4	0.73	0.46	0.80	0.16	1.07	0.08
霜霉威	$y=408x-393$	0.9998	0.2	0.77	0.17	0.77	0.03	0.82	0.06
霜脲氰 (克露)	$y=94x-159$	0.9953	0.2	0.87	0.16	0.99	0.01	0.95	0.02
速灭磷	$y=242x+3045$	0.9989	4	0.80	0.10	0.95	0.11	0.99	0.00
速灭威	$y=234x+44$	0.9995	10	0.75	0.11	1.02	0.05	0.94	0.05
特普唑 (稀唑醇)	$y=614x+676$	0.9999	2	0.80	0.14	0.76	0.01	0.72	0.02
涕灭威砒	$y=831x+119745$	0.9931	10	0.91	0.07	0.76	0.03	0.88	0.07
戊唑醇	$y=163x-337$	0.9973	4	0.91	0.18	1.04	0.12	0.81	0.02
西玛津	$y=52x+99$	0.9993	10	0.62	0.20	0.75	0.14	0.91	0.13
辛硫磷	$y=454x+765$	0.9999	4	0.75	0.08	0.88	0.15	0.77	0.16
氧化乐果	$y=2299x-3006$	0.9988	0.2	1.05	0.18	0.95	0.09	0.80	0.13
氧皮蝇磷	$y=317x+5467$	0.9970	20	0.84	0.11	0.85	0.12	0.94	0.03
乙草胺	$y=138x-192$	0.9928	10	1.13	0.24	0.87	0.03	0.96	0.03
乙霉威	$y=638x+504$	0.9999	1	0.85	0.09	0.92	0.03	0.88	0.04
乙噻硫磷	$y=1165x+2270$	0.9985	40	0.89	0.15	0.90	0.05	0.88	0.05
乙酰甲胺磷 (高灭磷)	$y=119x+10169$	0.9998	2	0.73	0.08	0.67	0.29	0.79	0.05
异丙甲草胺	$y=855x+500$	0.9998	0.4	1.04	0.09	0.99	0.01	0.95	0.03
异丙威 (叶蝉散)	$y=65x+386$	0.9980	20	0.80	0.11	0.98	0.09	1.00	0.11
异稻瘟净	$y=217x-938$	0.9983	20	1.06	0.29	0.98	0.12	0.93	0.09
益棉磷 (乙基谷硫磷)	$y=56x-235$	0.9985	20	0.92	0.18	0.82	0.15	0.76	0.17
茚虫威 (安打)	$y=86x+128$	0.9989	10	0.86	0.17	0.94	0.03	1.00	0.04

蝇毒磷	$y=149x+271$	0.9988	20	0.76	0.06	0.85	0.05	0.74	0.03
增效醚（胡椒基丁醚）	$y=332x-844$	0.9999	10	1.23	0.01	0.91	0.13	0.85	0.03
治螟磷	$y=211x+1293$	0.9997	10	0.78	0.17	0.88	0.05	0.96	0.03
仲丁威	$y=526x+378$	0.9999	10	0.97	0.05	1.03	0.02	0.95	0.03

[0200]

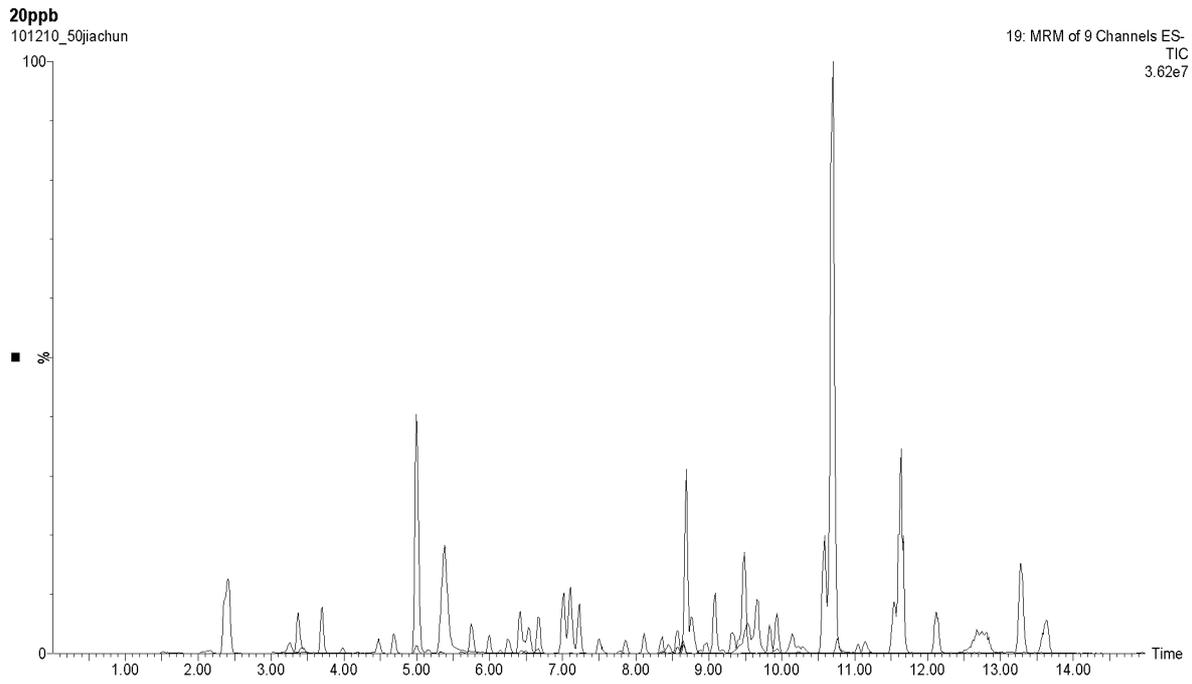
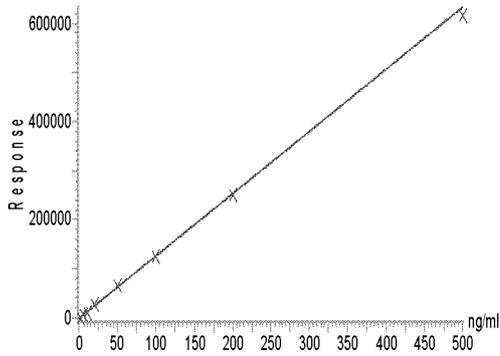
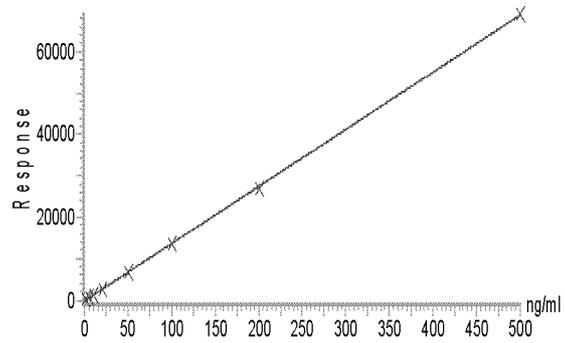


图 1

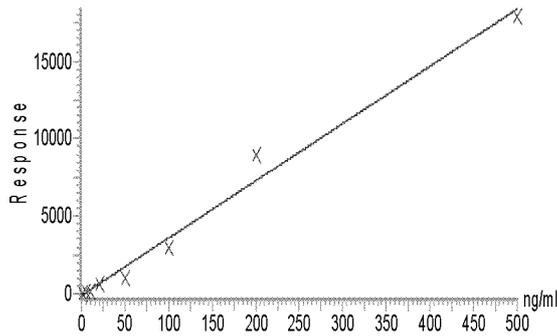
Compound name: alatejin  
 Correlation coefficient:  $r = 0.998885$ ,  $r^2 = 0.997772$   
 Calibration curve:  $1267.16 * x + -209.851$   
 Response type: External Std, Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting:  $1/x^2$ , Axis trans: None



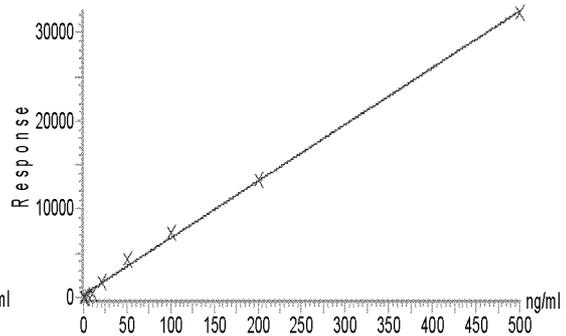
Compound name: sumielin  
 Correlation coefficient:  $r = 0.999948$ ,  $r^2 = 0.999895$   
 Calibration curve:  $138.19 * x + -214.033$   
 Response type: External Std, Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



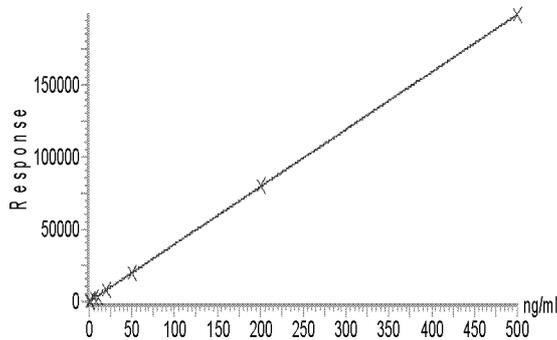
Compound name: yicaoan  
 Correlation coefficient:  $r = 0.992806$ ,  $r^2 = 0.985663$   
 Calibration curve:  $36.9778 * x + -119.39$   
 Response type: External Std, Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound name: dibaichong  
 Correlation coefficient:  $r = 0.999035$ ,  $r^2 = 0.998070$   
 Calibration curve:  $64.2545 * x + 298.565$   
 Response type: External Std, Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound name: benmijiahuanzuo  
 Correlation coefficient:  $r = 0.999979$ ,  $r^2 = 0.999959$   
 Calibration curve:  $398.27 * x + -431.928$   
 Response type: External Std, Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound name: mijunzhi  
 Correlation coefficient:  $r = 0.993510$ ,  $r^2 = 0.987063$   
 Calibration curve:  $517.738 * x + 4963.46$   
 Response type: External Std, Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

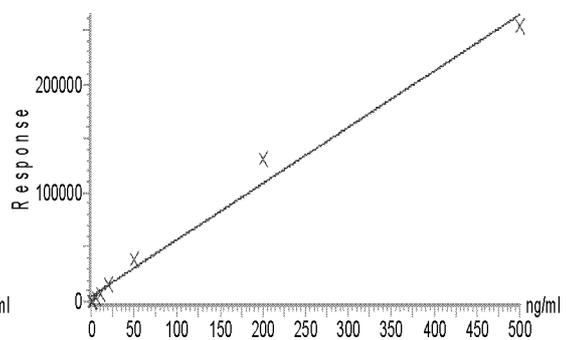


图 2