

使用 APCI-LCMS™-8060 分析水中的克菌丹、
灭菌丹及其代谢产物

■ 前言

克菌丹和灭菌丹是带有邻苯二甲酰亚胺环的农药，被广泛用作杀菌剂。灭菌丹尽管未被分类为毒性最高的农药，但是一种使用最为广泛的农药之一，特别是用在了葡萄田及小麦、蕃茄等的作物中。

克菌丹中根据指令 2007/5/EC，被收录到指令 91/414/EEC 的附录 I 中的活性物质 (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32007L0005>)。该化合物对人体造成影响的每日容许摄入量 (ADI) 被设置为 0.01-0.1 mg/kg/day。

克菌丹和灭菌丹及其代谢产物邻苯二甲酰亚胺和四氢邻苯二甲酰亚胺具有水生生物毒性。在本文中，对饮用水及地表水中的克菌丹、灭菌丹及其代谢产物进行了定量分析。介绍使用具有 APCI 离子源的 LC-MS/MS 进行快速、高灵敏度分析的方法。样品可直接分析，不需要进行预处理，6 分钟就可以完成一次分析。

D. Toino

■ 方法

克菌丹和邻苯二甲酰亚胺是从和光纯药株式会社采购的，灭菌丹是从 Riedel-de Haën 公司采购的，四氢邻苯二甲酰亚胺是从东京化成工业株式会社采购的。检测仪器使用的是本公司的 UHPLC Nexera™ X2 和安装了 APCI 离子源的三重四极杆质谱仪 LCMSTM-8060 联用系统。使用流动注射分析 (FIA) 对各组分进行 MRM 优化。同时，通过对接口参数的优化，改善了电离和去溶剂化，提高了灵敏度。

在本方法中，使用含 0.1% 醋酸的水溶液制备了样品。通过添加酸，使各组分稳定、测定得到良好的峰形。本次未使用内标物质，但使用内标物质对校正质谱仪中可能出现的基质效应是有效的。在京都采集的自来水和河水中添加标准样品溶液，进行了定量分析。

HPLC 及质谱仪的分析条件分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 HPLC 分析条件

[LC]	
系统	: Nexera™ UHPLC 系统
色谱柱	: Shim-pack Scepter™ C18 (30 mm×2.0 mm I.D., 1.9 μm)
温度	: 40 °C
进样量	: 计 300 μL (100 μL×3 次)
流动相	: 水 + 10 mM 醋酸铵甲醇
流量	: 200 μL/min
分析时间	: 6 min

表 2 质谱仪 分析条件

[MS]	
系统	: LCMS-8060
离子源	: 大气压化学离子化 (APCI)
雾化气流速	: 3 L/min
干燥气流速	: 3 L/min
脱溶剂温度	: 150 °C
加热块温度	: 300 °C
离子源温度	: 400 °C

■ 结果和考察

使用通过 0.1% 醋酸水制备的标准样品溶液，在 9 至 900 pg/mL 的范围内绘制了标准曲线。为确认是否可以对不同水样品进行定量，我们制备了在蒸馏水、自来水和河水中添加标准样品溶液的样品进行测试，结果显示重复性良好。

标准曲线数据

图 1 所示为标准曲线。上述标准曲线的相关系数为 0.99 以上，校准点的准确性为 80-120%。各组分在 9 pg/mL 下均可检出，判断定量下限 (LOQ) 为 27 pg/mL。

重复性

在蒸馏水、自来水、河水中添加标准样品溶液，使之分别达到 27、45、63 pg/mL，对制备的样品进行分析，确认了其重复性 (n=3)。根据分析河水得到的 LOQ，MRM 色谱图和重复性结果分别如图 2 和表 3 所示。含 LOQ 在内的所有浓度下的 RSD% 均小于 12%，取得了良好的结果。

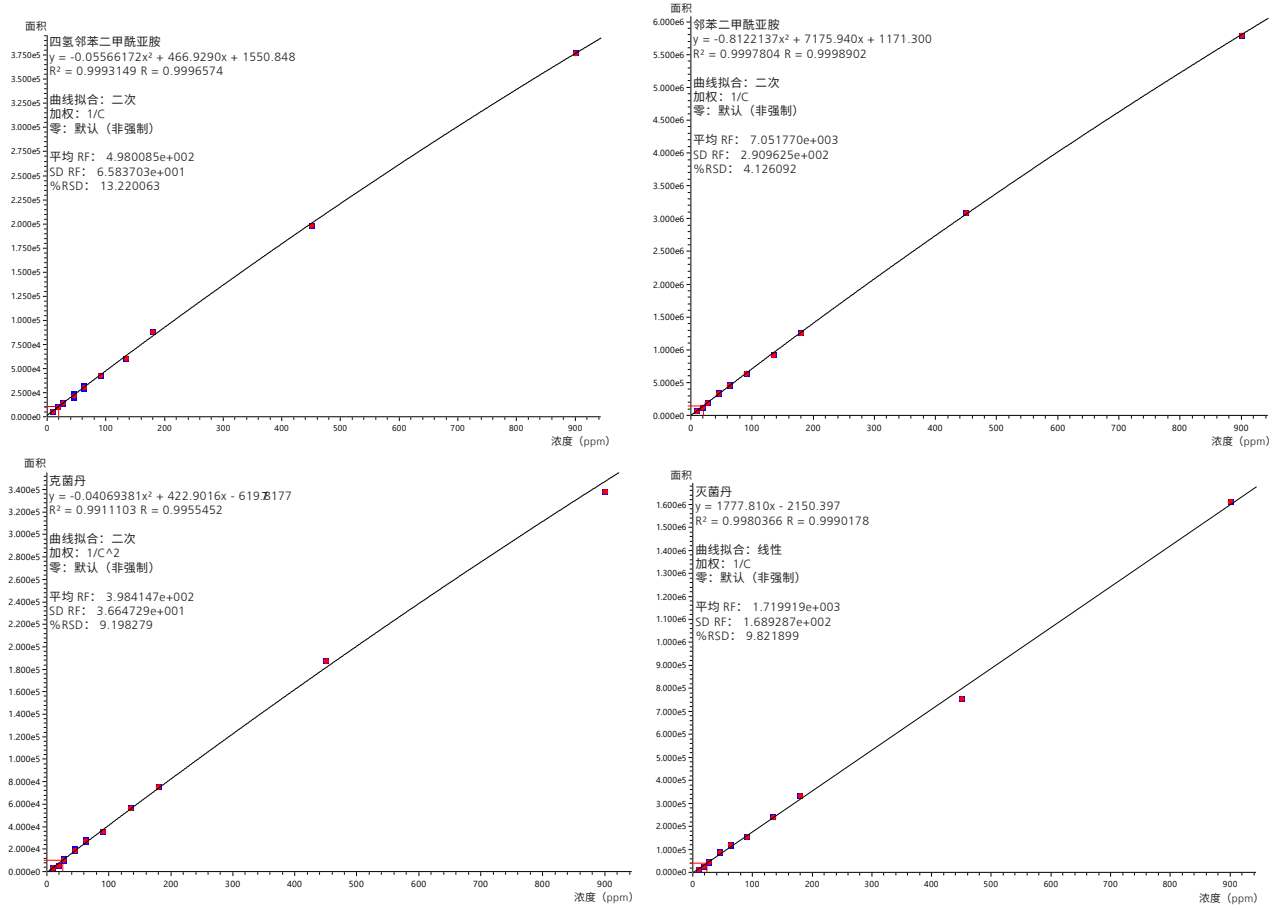


图 1 校准曲线

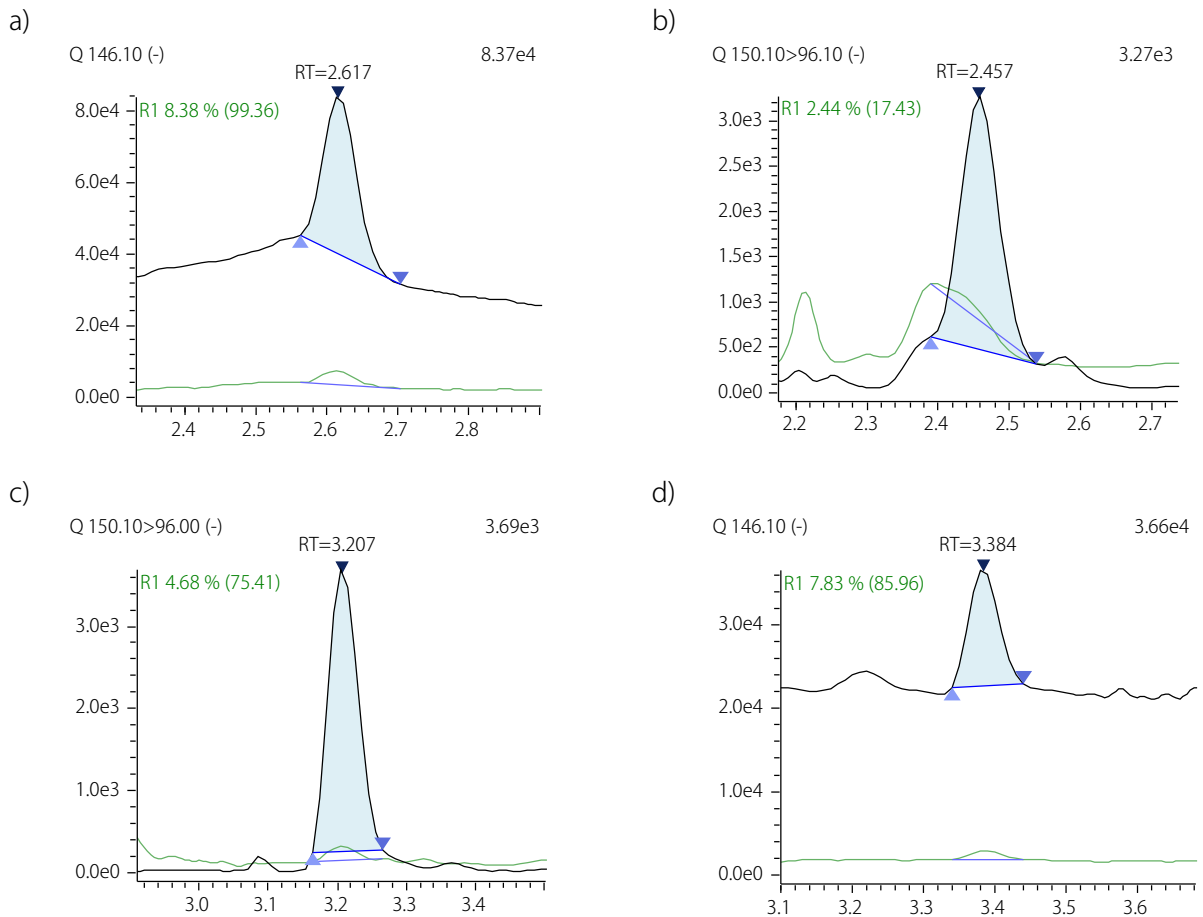


图 2 河水 MRM 色谱图 (浓度: 27 pg/mL)
 a) 灭菌丹 b) 四氢邻苯二甲酰亚胺 c) 克菌丹 d) 邻苯二甲酰亚胺

表 3 重复性

化合物	溶液	RSD (%)		
		蒸馏水	自来水	河水
克菌丹	27 pg/mL	11	10	8
	45 pg/mL	7	2	5
	63 pg/mL	3	4	10
四氢邻苯二甲酰亚胺	27 pg/mL	4	4	8
	45 pg/mL	10	6	2
	63 pg/mL	6	1	1
灭菌丹	27 pg/mL	9	11	3
	45 pg/mL	3	2	2
	63 pg/mL	2	1	4
邻苯二甲酰亚胺	27 pg/mL	3	4	3
	45 pg/mL	2	5	3
	63 pg/mL	1	6	7

表 4 准确度

浓度 pg/mL	灭菌丹			四氢邻苯二甲酰亚胺		
	蒸馏水 准确度 (%)	自来水 准确度 (%)	河水 准确度 (%)	蒸馏水 准确度 (%)	自来水 准确度 (%)	河水 准确度 (%)
9	94	96	83	101	104	89
18	89	90	89	96	98	76
27	107	79	94	96	84	89
45	114	111	86	107	87	80
63	109	97	79	92	77	81
90	98	89	89	100	80	83
135	101	78	77	95	81	84
180	105	84	77	105	86	88
450	95	103	75	99	83	88
900	101	102	84	100	86	89

准确度

在自来水和河水中添加标准溶液，使用本方法进行准确度评估的结果如表 4 所示。

所有组分在各种水样品是均表现出 75-120% 的准确度。

本次是使用外标法进行了定量，但通过使用对基质效应进行校正的内标物质，可以改善准确度。

浓度 pg/mL	克菌丹			邻苯二甲酰亚胺		
	蒸馏水 准确度 (%)	自来水 准确度 (%)	河水 准确度 (%)	蒸馏水 准确度 (%)	自来水 准确度 (%)	河水 准确度 (%)
9	108	118	115	99	92	76
18	82	92	92	97	75	79
27	106	85	103	101	91	87
45	101	107	90	106	92	77
63	106	93	91	102	79	86
90	96	84	97	101	80	86
135	102	77	76	97	84	76
180	102	85	76	99	91	76
450	104	107	75	101	96	88
900	97	108	89	100	91	84

总结和结论

使用具有 APCI 离子源的 LCMS-8060 对自来水、河水中的克菌丹、灭菌丹及其代谢产物进行了定量。

采用省略了样品预处理的直接分析，建立了一种 6 分钟快速的分析方法。采用本方法时，各种组分可以在 30 pg/mL 为定量限进行定量，得到了良好的重复性和回收率。

岛津应用云



LCMS、Nexera 及 Shim-pack Scepter 是岛津制作所株式会社在日本和其他国家的商标。

此外，本文中出现的公司名称和产品名称是各公司的商标及注册商标。

本文中可能对“TM”和“®”进行了省略。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2020 年 6 月