

Application News

No. C171

LC/MS

使用三重四极杆 LC/MS/MS 分析水质管理目标项目中附录方法 20—2 中追加农药

根据 2018 年 3 月的厚生劳动省生活卫生局水道课长通知(药生水发 0328 第 1 号~第 4 号),大幅增加了水质管理目标项目的检查方法中的附录方法 20—2“液相色谱-质谱联用分析方法”中记载的农药,使农药种类变为了 181 种。

共添加 113 种农药。其中,7 种是新添加的农药,其余 106 种是根据附录方法 20—2 的分析条件能够分析的杀虫剂,但是已经在其他附录方法中列出。其他方法在附录方法 5 和附录方法 5—2 的“固相萃取-气相色谱-质谱联用分析方法”,附录方法 18“固相萃取-液相色谱-质谱联用分析方法”、附录方法 19“固相萃取-液相色谱-质谱法”、附录方法 20“液相色谱-质谱联用分析方法”。

在通知中的分析条件下,除作为参考方法处理的 14 种农药外,对余下的 99 种农药可以以低于限定值百分之一的浓度进行具有良好精确度的分析。

根据饮用水检验方法验证指南,本文介绍了用 LCMSTM-8050 液相色谱质谱仪对 99 种添加农药进行测定的结果,其中包括了 7 种新增农药,以相对较低的浓度作为限定值,对其限定值进行了更严格的修订。

H. Horiike

■ 113 种农药混合标准溶液的分析

关于本次增加的 113 种农药,混合标准溶液的 TIC 色谱图如图 1 所示。1 次分析的时间为 65min。

此外,分析条件如表 1 所示。

在本次的增加的农药中,由于许多添加到液相色谱质谱法的农药也包涵在固相萃取 GC-MS 系统同时分析的方法中,因此农药的性质是多种多样的。考虑到部分农药会吸附到分析柱上等情况,分析中选用了非金属型 ODS 柱。

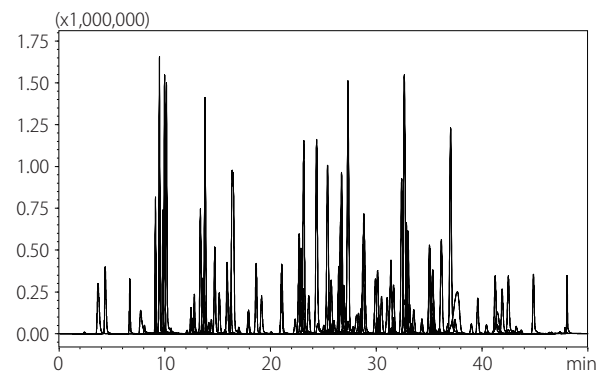


图 1 113 种农药混合标准溶液的 TIC 色谱图 (各 1 ~ 2 μg/L)

表 1 分析条件

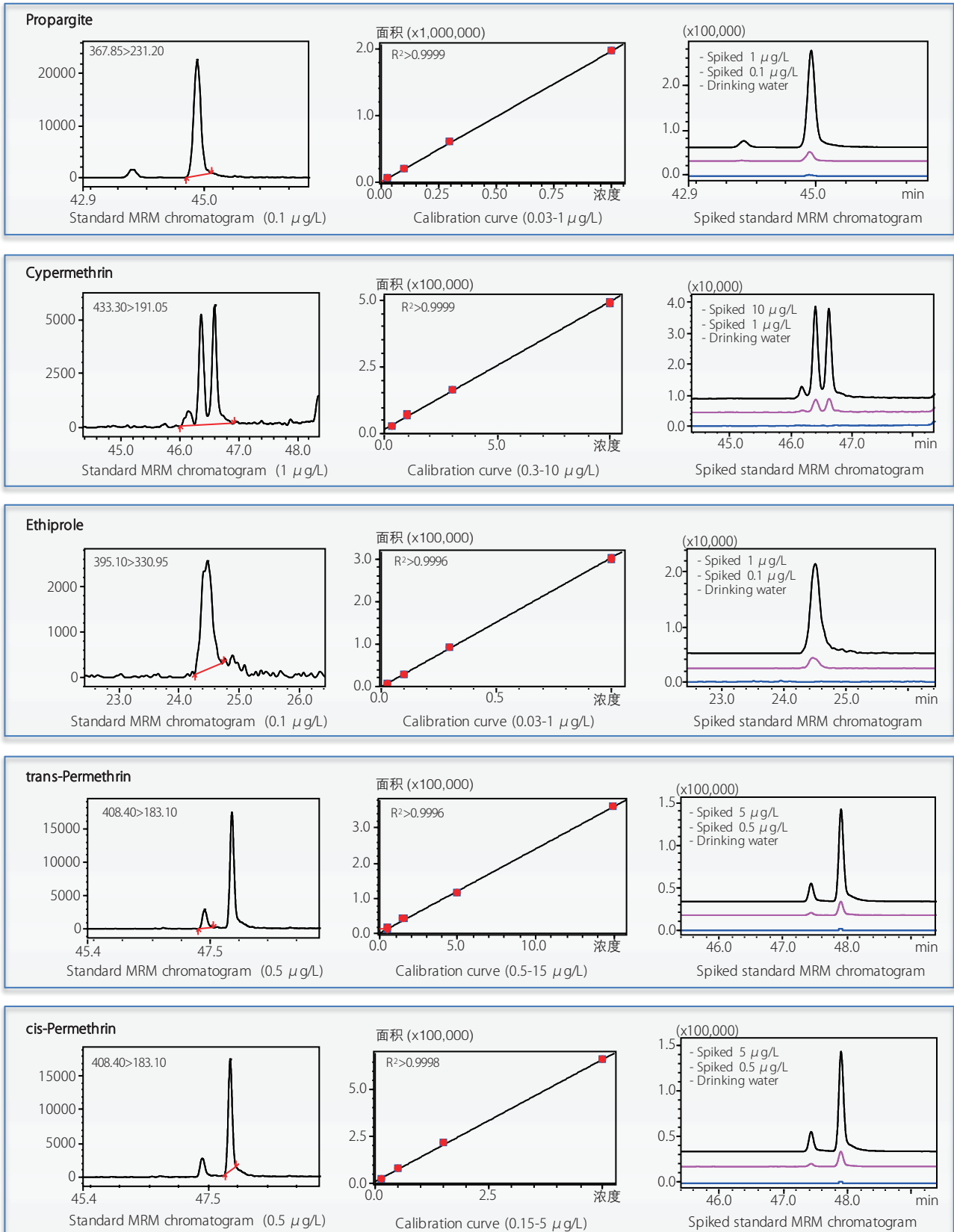
Column	: L-column2 ODS Metal free (150 mm L. × 2.0 mm I.D., 3 μm, CERI)
Mobile phases	: A 5 mmol/L Ammonium acetate-water B 5 mmol/L Ammonium acetate-methanol
Time schedule	: B conc. 10% (0 min) → 45% (7 min) → 80% (42 min) → 100% (46~51 min) → 10% (51.01~65 min)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Column temperature	: 40 °C
Injection volume	: 50 μL
Ionization	: ESI (Positive / Negative)
DL temperature	: 300 °C
Block heater temperature	: 400 °C
Interface temperature	: 250 °C
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min

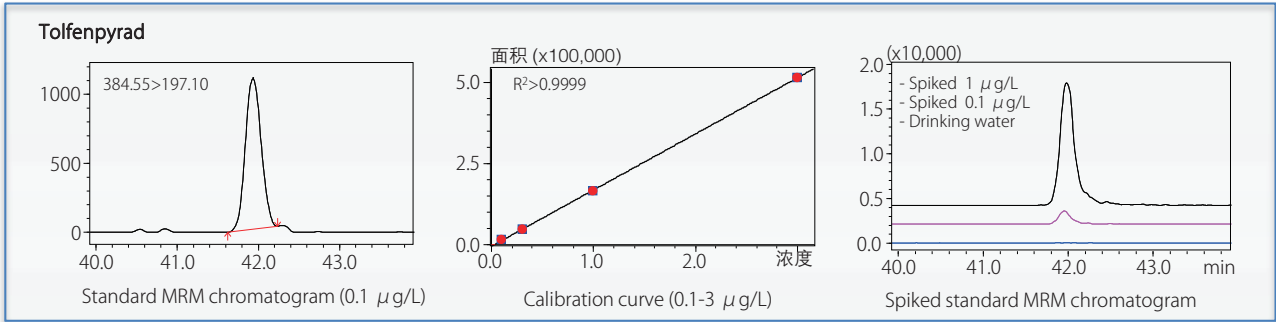
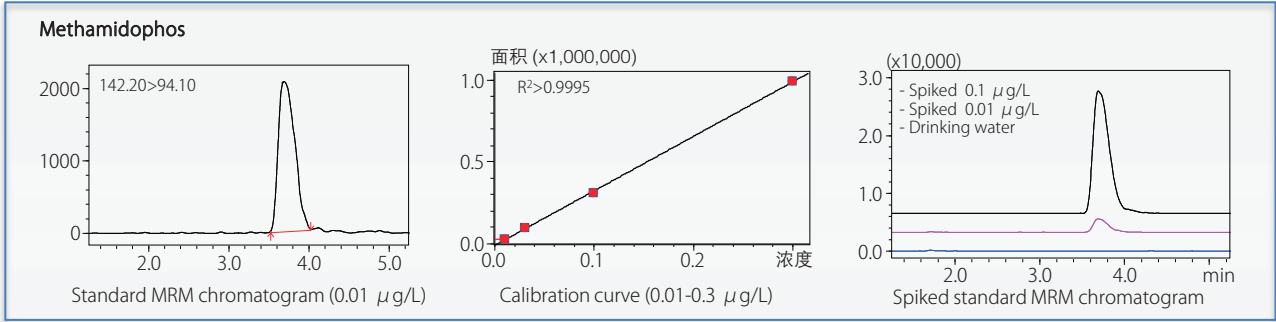
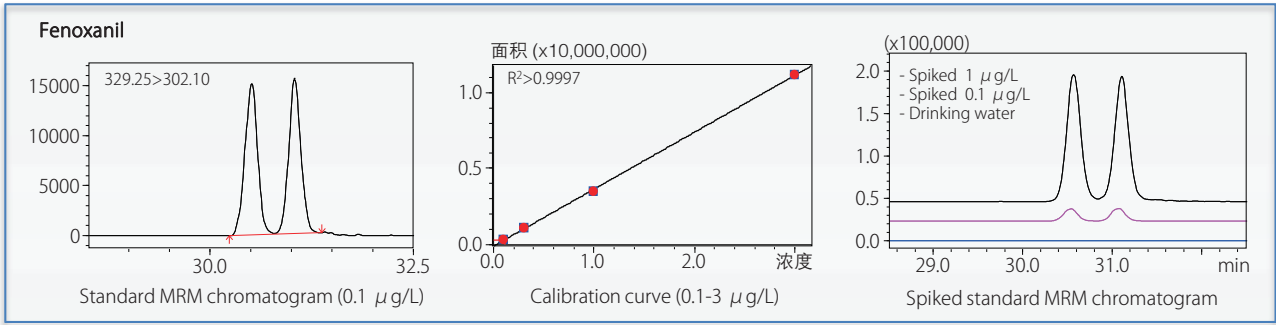
7 种新增农药的分析

在增加到附录方法 20—2 的农药中, 有 7 种是新农药, 迄今为止还没有指定的检验方法。这 7 种农药*¹ 是克螨特、氯氰菊酯、扑虱灵、顺式氯菊酯、反式氯菊酯、稻瘟酰胺、甲胺磷、啉虫酰胺。浓度低于各限定值的百分之一时的 MRM 色谱图以及包含浓度低于各限定值的百分之一在内的 4 点校准曲线分别如下所示。此外, 以

下还显示了分别向经抗坏血酸钠脱盐处理的自来水中添加低于各限定值的十分之一浓度、百分之一浓度的农药的 MRM 色谱图。

* 1 将异构体作为单个化合物, 共分为 8 种农药

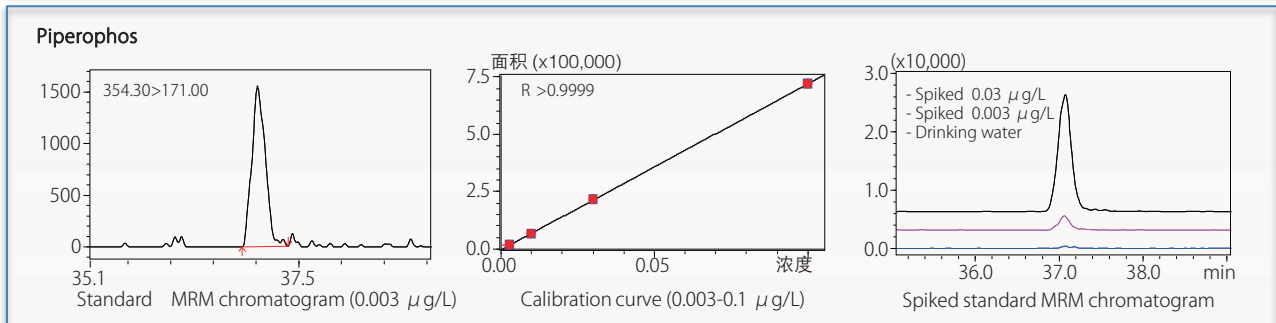
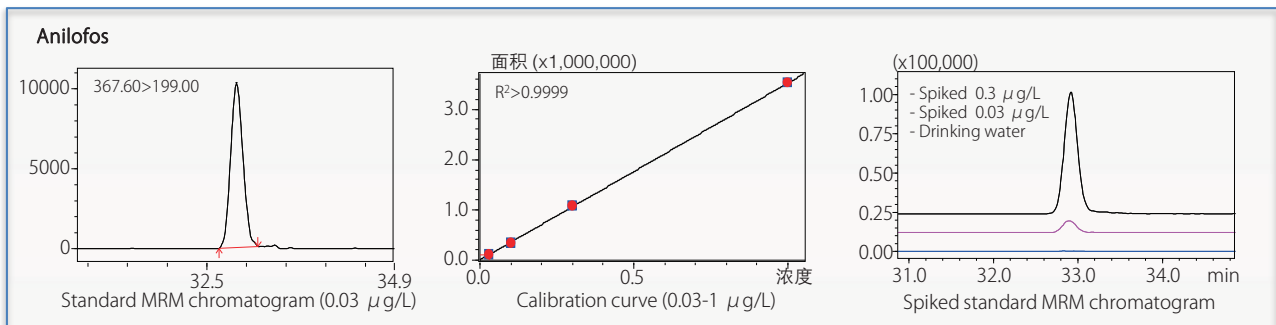




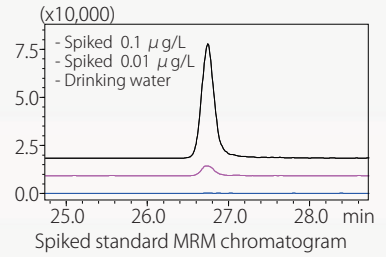
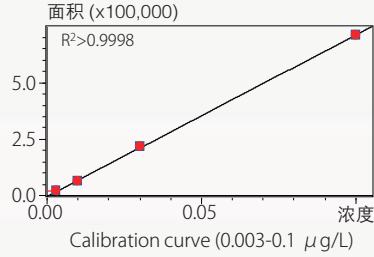
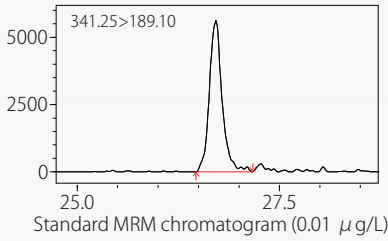
以低浓度为限定值的农药的分析

在附录方法 20—2 的收载农药中,我们挑选限定值浓度较低的莎稗磷、呱草磷、哒嗪硫磷、硫线磷、呱草磷、西玛津、芬普尼的 7 种农药,其 MRM 色谱图以及包括低于各限定值的百分之一浓度

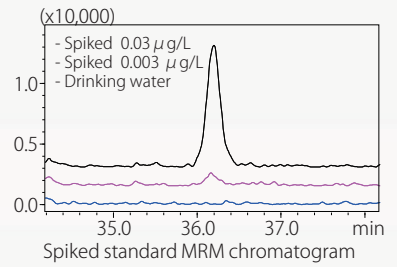
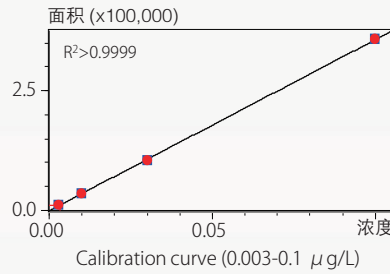
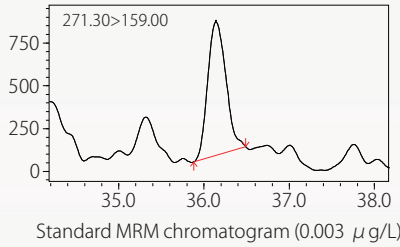
的 4 点校准曲线分别如下所示。此外,以下还显示了分别向经抗坏血酸钠脱盐处理的自来水中添加各限定值的十分之一浓度、百分之一浓度的农药的 MRM 色谱图。



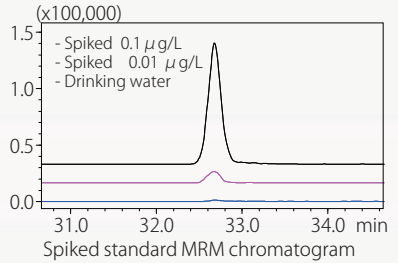
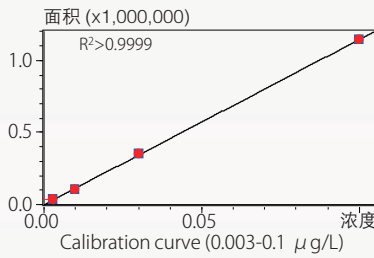
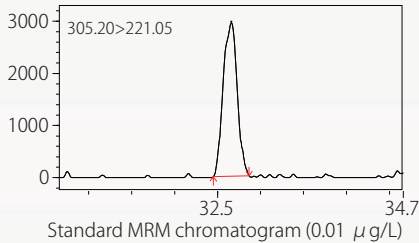
Pyridaphenthion



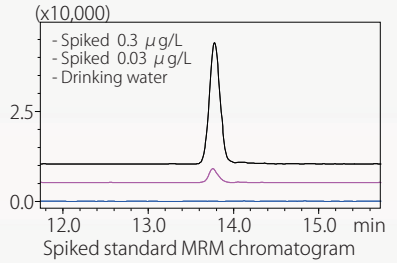
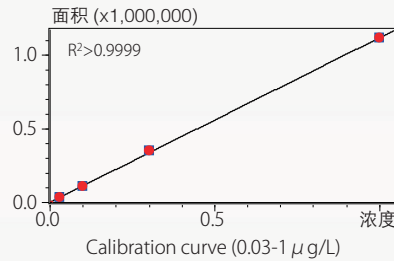
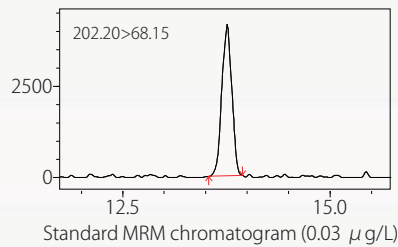
Cadusafos



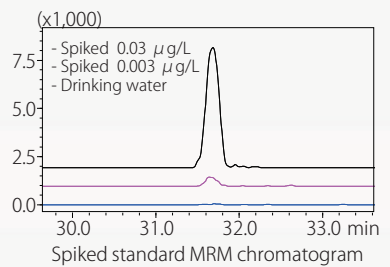
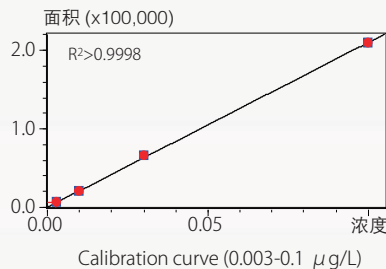
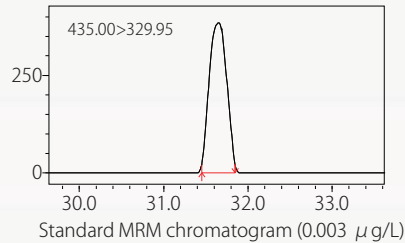
Propaphos



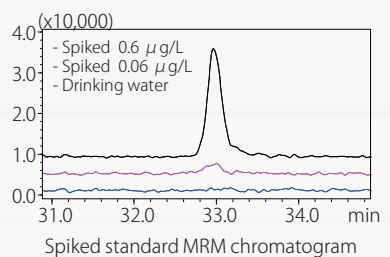
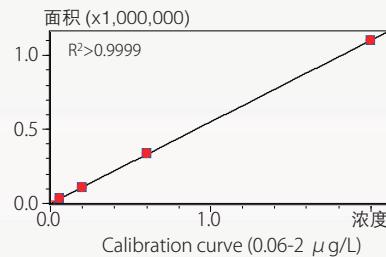
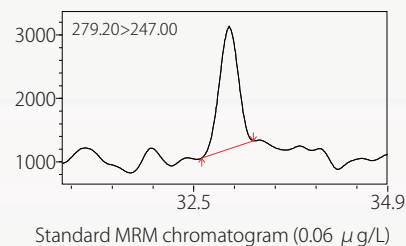
Simazine (CAT)

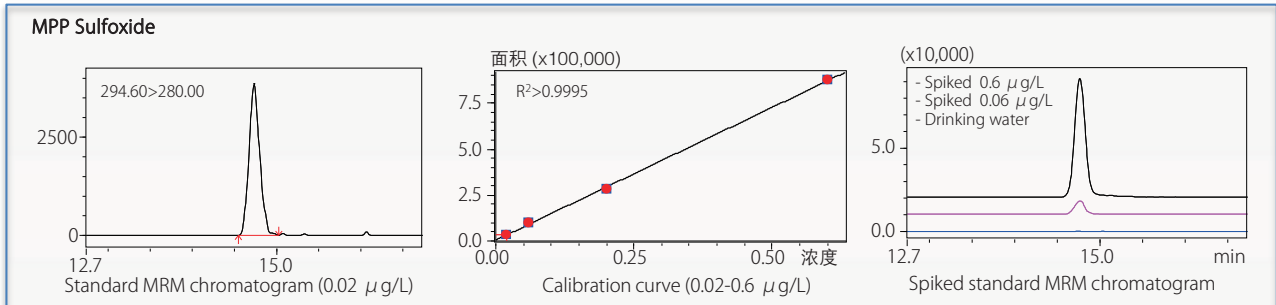
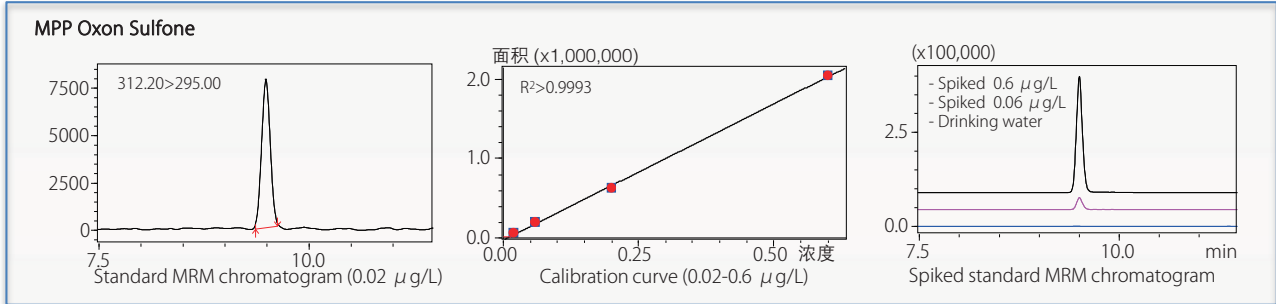
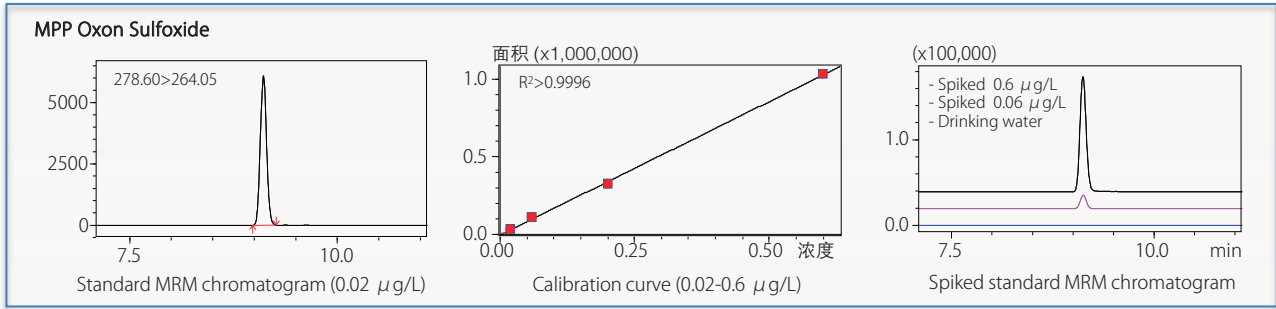


Fipronil



MPP (Fenthion)





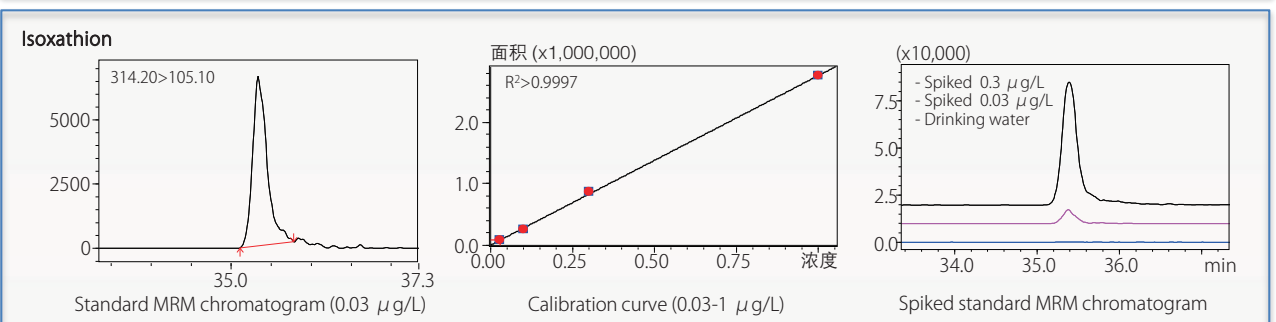
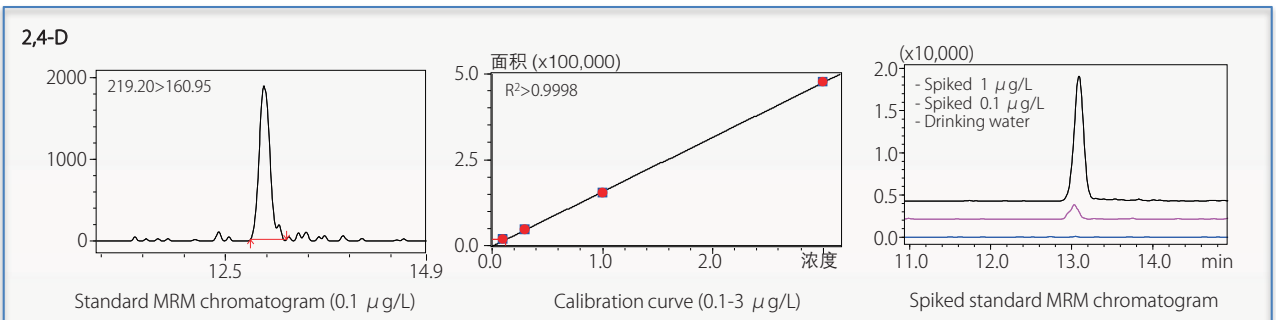
■ 限值变更的农药的分析

本次,在增加到附录方法 20—2 中的农药中,对 2,4-D、异硫磷的限值进行了修订,使其更加严格。将 2,4-D 的限值由 0.03 mg/L 变为了 0.02 mg/L,将异恶唑磷的限值由 0.008 mg/L 变为了 0.005 mg/L。

对于 2,4-D,低于限值浓度百分之一 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的 MRM 色谱图以及包含 0.1 $\mu\text{g/L}$ 在内的 4 点校准曲线如下所示,对于异恶

唑磷,低于限定值的浓度百分之一 0.03 $\mu\text{g/L}$ 的 MRM 色谱图以及包含 0.03 $\mu\text{g/L}$ 在内的 4 点校准曲线如下所示。

此外,以下还显示了分别向经抗坏血酸钠脱盐处理的自来水中添加各限定值的百分之一浓度、十分之一浓度的两种农药时的 MRM 色谱图。



■ 使用自来水进行的添加回收试验中的重复性和准确度的结果 (99 种农药)

在增加到附录方法 20—2 的农药中, 针对除作为参考的 14 种农药外的 99 种农药, 向自来水中添加农药样品, 添加浓度低于各限定值百分之一, 此时对样品进行测定 (n=5) 的结果如下所示。

虽然使用的自来水经过了坏血酸钠脱氯处理, 但由于氟啶磺隆和苄嘧磺隆会被抗坏血酸钠分解, 因此对其进行了硫代硫酸钠脱氯处理, 并由此进行了测定。

1) 附录方法 5 农药 (51 种农药)

	农药	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	限定值 1/100 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (n=5,%)	重复性 (n=5,%RSD)	校准曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R^2)
1	Alachlor	41.5	+	270	238	0.3	0.3	110	7.8	0.3-10	0.9999
2	Anilofos	32.9	+	368	199	0.03	0.03	83	3.3	0.03-1	0.9999
3	Atrazine	17.9	+	216	174	0.1	0.1	97	3.3	0.1-3	0.9999
4	Bifenox	36.3	+	359	310	2	1	99	3.9	0.3-10	0.9999
5	Bromobutide	28.3	+	314	196	1	1	88	3.1	0.03-1	0.9999
6	Buprofezin	41.2	+	306	201	0.2	0.1	89	4.8	0.03-1	0.9997
7	Butamifos	35.3	+	333	180	0.2	0.1	90	6.1	0.01-0.3	0.9997
	Butamifos Oxon	26.5	+	317	244	0.2	0.1	92	3.0	0.01-0.3	0.9994
8	Cafenstrole	26.7	+	351	100	0.08	0.03	85	17.9	0.03-1	0.9978
9	Chlorpyrifos	43.2	+	350	198	0.03	0.03	94	8.7	0.03-1	0.9998
	Chlorpyrifos Oxon	29.9	+	336	280	0.03	0.03	83	8.6	0.01-1	0.9999
10	Dithiopyr	39.0	+	402	354	0.09	0.03	110	6.4	0.03-1	0.9999
11	Diazinon	33.4	+	305	169	0.03	0.03	110	16.6	0.03-1	0.9999
	Diazinon Oxon	21.1	+	289	153	0.03	0.03	87	2.1	0.03-1	0.9997
12	Dimepiperate	36.9	+	146	69	0.03	0.03	83	17.4	0.03-1	0.9999
13	Dimethametryn	31.4	+	256	186	0.2	0.1	83	4.9	0.03-1	0.9997
14	Dimethoate	9.2	+	230	199	0.5	0.3	93	6.3	0.01-0.3	0.9995
15	Edifenphos (EDDP)	32.4	+	311	283	0.06	0.03	93	4.0	0.01-1	0.9999
16	EPN	37.4	+	324	296	0.04	0.03	100	9.1	0.01-1	0.9999
	EPN Oxon	22.7	+	308	280	0.04	0.03	97	2.9	0.03-3	0.9999
17	Esprocarb	40.4	+	266	91	0.1	0.1	88	2.5	0.1-3	0.9999
18	Ethofenprox	48.1	+	394	177	0.8	0.3	93	10.1	0.1-3	0.9999
19	Fenobucarb (BPMC)	22.3	+	208	95	0.3	0.3	81	2.8	0.03-1	0.9998
20	Flutolanil	25.7	+	324	262	2	1	82	2.0	0.1-3	0.9998
21	Fthalide	27.1	-	271	243	1	1	110	7.1	1-30	0.9997
22	Iprobenfos (IBP)	31.4	+	289	91	0.9	0.3	95	4.1	0.1-3	0.9999
	Isofenphos Oxon	27.3	+	330	201	0.01	0.01	80	5.7	0.003-0.1	0.9997
23	Isoprocarb (MIPC)	17.9	+	194	95	0.1	0.1	83	5.8	0.1-3	0.9999
24	Isoprothiolane (IPT)	25.4	+	291	231	3	3	93	1.0	0.1-3	0.9998
25	Isoxathion	35.3	+	314	105	0.05	0.03	86	3.4	0.03-1	0.9997
	Isoxathion Oxon	24.4	+	298	242	0.08	0.03	86	4.9	0.03-1	0.9997
26	Malathion	25.5	+	348	331	7	3	86	3.3	0.1-3	0.9999
	Malaaxon	14.2	+	315	99	7	3	83	2.3	0.1-3	0.9999
27	Mefenacet	26.6	+	299	148	0.2	0.1	83	2.1	0.03-1	0.9999
-	MEP Oxon	14.4	+	262	104	0.1	0.1	93	11.5	0.03-1	0.9999
28	Mepronil	25.4	+	270	119	1	1	88	3.7	0.03-1	0.9999
29	Metalaxyl	18.7	+	280	220	0.6	0.3	81	1.6	0.1-3	0.9999
30	Methidathion (DMTP)	20.1	+	320	145	0.04	0.03	86	15.1	0.03-1	0.9999
31	Methyldymron	26.8	+	269	151	0.3	0.3	103	5.9	0.03-1	0.9995
32	Napropamide	28.6	+	272	171	0.3	0.3	83	4.4	0.1-3	0.9999
33	Pencycron	36.0	+	329	125	1	1	87	5.6	0.1-3	0.9999
34	Pendimethalin	43.5	+	282	212	3	3	88	2.7	3-100	0.9999
35	Phenthoate (PAP)	31.7	+	321	247	0.07	0.03	107	14.5	0.03-3	0.9998
36	Piperophos	37.0	+	354	171	0.009	0.003	100	13.9	0.003-0.1	0.9999

	农药	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	限定值 1/100 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (n=5,%)	重复性 (n=5,%RSD)	校准曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R^2)
37	Pretilachlor	37.6	+	312	252	0.5	0.3	93	3.2	0.03-1	0.9999
38	Procymidone	27.0	-	314	282	0.9	0.3	88	16.9	0.3-10	0.9998
39	Propiconazole	33.1	+	342	159	0.5	0.3	83	3.6	0.03-3	0.9999
40	Propyzamide	25.0	-	254	228	0.5	0.3	108	3.7	0.1-3	0.9993
41	Pyributicarb	42.5	+	331	181	0.2	0.1	81	3.7	0.03-1	0.9999
42	Pyridaphenthion	26.7	+	341	189	0.02	0.01	80	6.5	0.003-0.1	0.9998
43	Pyriproxyfen	43.0	+	322	96	3	3	94	1.5	0.3-10	0.9999
44	Pyroquilon	12.8	+	174	117	0.5	0.3	87	2.2	0.1-3	0.9999
45	Simazine (CAT)	13.7	+	202	68	0.03	0.03	80	11.4	0.03-1	0.9999
46	Simetryn	17.9	+	214	68	0.3	0.3	100	2.9	0.1-3	0.9998
47	Terbucarb (MBPMC)	37.0	+	295	222	0.2	0.1	100	12.3	0.1-3	0.9999
48	Thenylchlor	28.2	+	324	127	2	1	95	2.2	0.1-3	0.9996
49	Thobencarb	35.5	+	258	125	0.2	0.1	113	0.6	0.1-3	0.9999
50	Tolclofos-methyl	35.9	+	301	269	2	1	103	5.6	1-30	0.9999
	Tolclofos-methyl Oxon	23.1	+	285	109	2	1	98	1.0	0.1-3	0.9998
51	Trichorfon (DEP)	9.2	+	259	109	0.05	0.03	98	6.3	0.01-0.3	0.9999

2) 附录方法 5—2 农药 (18 种农药)

	农药	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	限定值 1/100 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (n=5,%)	重复性 (n=5,%RSD)	校准曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R^2)
52	Benfuresate	19.8	+	274	18	0.7	0.3	116	10.5	0.3-10	0.9997
53	Butachlor	41.4	+	312	238	0.3	0.3	109	5.2	0.1-3	0.9999
54	Cadusafos	36.2	+	271	159	0.006	0.003	100	16.1	0.003-0.1	0.9999
55	Cinmethylin	40.5	+	292	105	1	1	103	9.7	1-100	0.9999
56	Dichlofenthion (ECP)	42.5	+	315	259	0.06	0.03	104	14.5	0.03-1	0.9999
57	Chlorpyrifos-methyl	36.7	+	322	125	0.3	0.3	103	7.7	0.1-3	0.9999
58	Dimethylvinphos_E	26.9	+	331	127	0.1	0.1	94	1.0	0.03-1	0.9999
	Dimethylvinphos_Z	25.4	+	331	127	0.1	0.1	96	5.7	0.03-1	0.9999
59	Fosthiazate	16.4	+	284	104	0.03	0.03	87	3.2	0.03-1	0.9999
60	Metrachlor	28.8	+	284	252	2	1	93	1.6	0.03-1	0.9999
61	Orysastrobin	26.0	+	392	205	1	1	88	1.0	0.1-3	0.9999
62	Paclobutrazol	28.7	+	294	70	0.5	0.3	90	1.6	0.01-1	0.9998
63	Phosalone	35.1	+	368	182	0.05	0.03	93	5.8	0.01-0.3	0.9999
64	Propaphos	32.7	+	305	221	0.01	0.01	90	9.0	0.003-0.1	0.9998
65	Propoxur (PHC)	13.6	+	210	111	2	1	84	2.9	0.1-3	0.9999
66	Pyraclofos	35.0	+	361	257	-	0.01	110	7.3	0.01-1	0.9999
67	Pyrazoxyfen	33.0	+	403	91	0.04	0.03	107	2.8	0.003-0.1	0.9999
68	Quinoclamine (ACN)	12.6	+	208	105	0.05	0.03	100	9.7	0.03-1	0.9999
69	Uniconazole-P	30.1	+	292	70	0.4	0.3	90	0.4	0.03-1	0.9998

3) 新农药 (7 种农药)

	农药	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	限定值 1/100 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (n=5,%)	重复性 (n=5,%RSD)	校准曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R^2)
70	Cypermethrin	46.5	+	433	191	1	1	90	10.1	0.3-10	0.9999
71	Ethiprole	24.4	-	395	331	0.1	0.1	86	3.9	0.03-1	0.9996
72	Fenoxanil	30.7	+	329	302	0.2	0.1	112	1.7	0.1-3	0.9997
73	Methamidophos	3.7	+	142	94	0.01	0.01	83	0.8	0.01-0.3	0.9995
74	Propargite (BPPS)	44.8	+	368	231	0.2	0.1	91	6.1	0.03-1	0.9999
75	Permethrin_trans	47.8	+	408	183	1	0.5	101	8.0	0.5-15	0.9996
	Permethrin_cis	48.1	+	408	183	1	0.5	106	4.3	0.05-1.5	0.9998
76	Tolfenpyrad	41.9	+	385	197	0.1	0.1	89	8.6	0.1-3	0.9999

4) 附录方法 18 农药 (20 种农药)

	农药	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	限定值 1/100 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (n=5,%)	重复性 (n=5,%RSD)	校准曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R^2)
77	2,4-D	13.1	-	219	161	0.2	0.1	103	5.1	0.1-3	0.9998
78	Azoxystrobin	23.1	+	404	372	5	3	80	0.8	0.3-10	0.9996
79	Bensulfuron-methyl	17.0	+	411	149	5	3	82	4.7	0.1-3	0.9997
80	Bensulide (SAP)	31.5	+	398	158	1	1	82	3.5	0.1-3	0.9999
81	Bentazone	8.1	-	239	132	2	1	113	0.9	0.03-1	0.9996
82	Carbaryl (NAC)	15.2	+	202	145	0.5	0.3	95	2.8	0.1-3	0.9998
83	Carbendazim (MBC)	10.2	+	192	160	0.2	0.1	95	1.4	0.1-3	0.9997
84	Carbofuran	13.8	+	222	165	0.05	0.03	97	1.9	0.03-3	0.9998
85	Carpropamid	32.7	+	334	139	0.4	0.3	95	1.5	0.1-3	0.9999
86	Diuron (DCMU)	19.2	+	233	72	0.2	0.1	94	3.4	0.03-1	0.9999
87	Dymron	26.2	+	269	151	8	3	99	1.8	0.1-3	0.9999
88	Fipronil	31.6	-	435	330	0.005	0.003	100	15.9	0.003-0.1	0.9998
89	Flazasulfuron	9.8	+	408	182	0.3	0.3	86	7.2	0.003-0.1	0.9993
90	Halosulfuron-methyl	12.1	+	435	182	3	3	100	10.5	0.1-3	0.9999
91	Mecoprop (MCP)	15.7	-	213	141	0.5	0.3	120	2.1	0.3-10	0.9998
92	Methomyl	6.7	+	163	88	0.3	0.3	97	0.3	0.01-0.3	0.9995
93	MPP (Fenthion)	32.9	+	279	247	0.06	0.06	100	4.4	0.06-2	0.9999
	MPP Oxon	21.1	+	263	231	0.06	0.06	100	4.4	0.06-2	0.9999
	MPP Oxon Sulfoxide	9.1	+	279	264	0.06	0.06	103	4.7	0.02-0.6	0.9996
	MPP Oxon Sulfone	9.5	+	312	295	0.06	0.06	90	3.0	0.02-0.6	0.9993
	MPP Sulfoxide	14.7	+	295	280	0.06	0.06	100	7.4	0.02-0.6	0.9995
	MPP Sulfone	15.9	+	328	311	0.06	0.06	96	4.7	0.02-0.6	0.9998
94	Siduron	23.0	+	233	137	3	3	96	0.7	0.1-3	0.9999
95	Thiodicarb	16.3	+	377	64	0.8	0.3	83	3.8	0.3-10	0.9997
96	Tricyclazole	10.6	+	190	163	1	1	84	6.4	0.1-3	0.9999

5) 附录方法 19、20 农药 (3 种农药)

	农药	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	限定值 1/100 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (n=5,%)	重复性 (n=5,%RSD)	校准曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R^2)
97	2,2-DPA (Dalapon)	4.2	-	141	97	0.8	0.3	107	3.4	0.3-10	0.9999
98	Acephate	4.4	+	184	143	0.06	0.03	110	1.6	0.03-3	0.9997
99	Benfuracarb	39.6	+	411	195	0.4	0.3	89	4.8	0.1-3	0.9999

LCMS 是岛津制作所株式会社的商标。
本文中记载的公司名称、产品名称、服务标志和 Logo 是各个公司的商标和注册商标。
此外，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：2018 年 5 月