

测定柿子椒中的多类别多残留农药

使用 Captiva EMR-GPF 直通式净化与 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS

作者

Limian Zhao
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了用于分析由不同颜色柿子椒组成的混合柿子椒基质中农药残留的多残留方法的开发与验证。该方法使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒进行萃取，随后使用 Agilent Captiva 增强型基质去除 — 通常色素新鲜基质 (EMR-GPF) 直通式净化，然后分别进行 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 检测。这种新型样品前处理工作流程可提供高效、高选择性的基质净化，通过快速、简化和便捷的单一样品前处理流程实现 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 分析。与传统的分散式 SPE (dSPE) 净化相比，Captiva EMR-GPF 直通式净化可提供高效、高选择性的基质/色素去除，提高目标物回收率和重现性，并减少基质效应和干扰。对于大量农药 (240 种) 的分析，工作流程结果表明，LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 均有 98% 的目标农药回收率在可接受范围内 (60%–120%)，99% 的目标农药 RSD 在可接受范围内 ($\leq 20\%$)，并且 94% 的目标农药具有良好的校准线性 (在校准范围内 $R^2 > 0.99$)。

前言

新鲜水果和蔬菜中含有丰富的天然色素，例如绿色蔬菜中的叶绿素和叶黄素；红色、蓝色、紫色和黑色水果中的花青素和花青素苷类；以及橙色和黄色水果和蔬菜中的类胡萝卜素和叶黄素类。使用有机溶剂通过萃取流程可以轻松萃取这些色素。如果不进一步去除色素共萃取物，在检测仪器（例如 LC/MS/MS 或 GC/MS/MS）上直接进样高色素含量的样品萃取物可能会导致多种基质效应，包括 LC/MS/MS 中的基质离子抑制，GC/MS/MS 中的基质干扰，以及检测流路和质谱离子源上的基质沉积物积聚等。因此，在进样分析之前通过增强型净化去除色素共萃取物非常重要。

石墨化炭黑 (GCB) 广泛应用于样品前处理，以有效去除色素^[1,2]。尤其是在食品分析中常用的 QuEChERS 前处理方法中，GCB 已用于 dSPE 试剂盒进行色素去除。尽管研究表明 GCB 可有效去除色素，但它也会导致不必要的分析物损失，尤其是对于具有平面结构的化合物，例如六氯苯、噻菌灵和噻菌环胺等。其他竞争产品中还使用其他类型的合成碳材料或聚合物吸附剂进行基质色素去除，但都会相应牺牲分析物回收率或基质/色素去除效率。在有效的基质/色素去除和分析物回收率之间取得平衡一直是一个挑战，对于敏感化合物尤其如此。

Agilent Carbon S 吸附剂是一种先进的混合碳材料，对碳含量和孔结构进行了优化。与 GCB 吸附剂相比，Carbon S 吸附剂可为植物源性样品基质提供相同或更出色的色素去除效果，并显著提高敏感分析物的回收率。因此，与传统的 GCB 吸附剂相比，Carbon S 吸附剂在分析物回收率和基质色素去除效率之间实现了更好的平衡。安捷伦使用这种先进的吸附剂扩充了 Captiva EMR 产品系列，这些产品采用方便的直通式净化进行高效、高选择性的基质去除。与传统的 dSPE 净化相比，直通式净化提供了简化的工作流程步骤，例如无需进行 dSPE 管的开盖和加盖、涡旋和离心。

本应用简报评估了使用 Captiva EMR-GPF 直通式净化的样品前处理方法，对柿子椒混合物中的 230 种农药进行了 LC/MS/MS (129 种适合进行 LC 分析的农药) 和 GC/MS/MS (101 种适合进行 GC 分析的农药) 分析。柿子椒混合物包括红色、绿色、橙色和黄色的柿子椒。选择该基质来代表含通常色素的各种蔬菜。

实验部分

化学品与试剂

农药标准品和内标 (IS) 化学品以混标储备液的形式从安捷伦科技公司（部件号 5190-0551）获得或购自 AccuStandard (New Haven, CT, USA)，或以单标储备液或粉末的形式购自 Sigma-Aldrich

(St Louis, MO, USA)。HPLC 级乙腈 (ACN) 购自 Honeywell (Muskegon, MI, USA)。试剂级乙酸、乙酸铵和氟化铵也购自 Sigma-Aldrich。

溶液与标准品

用 1:1 乙腈/水配制 10 µg/mL 的标准加标溶液 A (129 种适合进行 LC 分析的农药)。用乙腈配制 10 µg/mL 的标准加标溶液 B (101 种适合进行 GC 分析的农药)。用 1:1 乙腈/水配制 10 µg/mL 的混合内标加标溶液 A (进行 LC 分析的两种内标化合物)。用乙腈配制 10 µg/mL 的混合内标加标溶液 B (进行 GC 分析的三种内标化合物)。4 种加标溶液均储存于 -20 °C 的冰箱中。标准加标溶液使用前在室温下彻底解冻并超声处理，使用后重新放回原处储存。

在 990 mL 乙腈中加入 10 mL 冰乙酸，制备含 1% 乙酸的乙腈萃取溶剂，并于室温下储存。

仪器与材料

使用 Agilent 1290 Infinity 液相色谱系统进行 LC/MS/MS 检测，该液相色谱系统包括 Agilent 1290 Infinity 二元泵 (G4220A)、Agilent 1290 Infinity 高性能自动进样器 (G4226A) 和 Agilent 1290 Infinity 柱温箱 (G1316C)。该液相色谱系统与配备安捷伦喷射流 iFunnel 电喷雾离子源的安捷伦三重四极杆液质联用系统 (G6490) 联用。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。

使用 Agilent 8890 GC 与 Agilent 7000D 三重四极杆 GC/MS 的联用系统进行 GC/MS/MS 分析。气相色谱系统配备电子气路控制 (EPC)、支持风冷的多模式进样口 (MMI)、G4513A 自动进样器以及基于吹扫 Ultimate 接头 (由辅助电子压力控制 (Aux EPC) 模块控制) 的反吹系统。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。

用于样品前处理的其他设备包括: Centra CL3R 离心机 (Thermo IEC, MA, USA); Geno/Grinder (SPEX, NJ, USA); Multi Reax 试管振荡器 (Heidolph, Schwabach, Germany); 移液管和重复用移液器 (Eppendorf, NY, USA); 安捷伦正压 48 孔处理装置 (PPM-48) (部件号 5191-4101); Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒 (部件号 5982-5755); Agilent Captiva EMR-GPF 过滤柱, 3 mL (部件号 5610-2090); 安捷伦陶瓷均质子, 50 mL 管, 100/包 (部件号 5982-9313)。

仪器条件

按照以前使用的方法运行仪器方法^[3,4]。

表 1 列出了 LC/MS/MS 条件。表 2 列出了 GC/MS/MS 条件。表 3 列出了所有目标物的动态 MRM (dMRM) 参数。图 1 显示了使用上述 (A) LC/MS/MS 条件和 (B) GC/MS/MS 条件分析 100 ng/g 加标柿子椒样品获得的目标农药的典型 MRM 色谱图。使用 QuEChERS AOAC 萃取和 Captiva EMR-GPF 直通式净化处理样品。

表 1. Agilent 1290 Infinity 液相色谱和 Agilent 6490 三重四极杆液质联用系统方法条件

液相色谱条件			
色谱柱	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm (部件号 959758-902) Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, UHPLC 保护柱, 2.1 × 5 mm, 1.8 μm (部件号 821725-901)		
流速	0.3 mL/min		
柱温	40 °C		
进样量	2 μL		
流动相	A) 含 0.125% 甲酸、10 mmol/L 甲酸铵、0.5 mmol/L 氯化铵的水溶液 B) 含 0.125% 甲酸、10 mmol/L 甲酸铵、0.5 mmol/L 氯化铵的 95/5 乙腈/水溶液		
进样针清洗	含 0.2% 甲酸的 1:1:1 乙腈/甲醇/异丙醇/水溶液		
梯度	时间 (min)	%B	流速 (mL/min)
	0.0	15	0.3
	6.0	95	0.3
	8.01	100	0.3
停止时间	10 min		
后运行时间	2.3 min		
质谱条件			
电离模式	电喷雾电离 (ESI)		
气体温度	120 °C		
气体流速	20 L/min		
雾化器	40 psi		
鞘气温度	225 °C		
鞘气流速	11 L/min		
毛细管电压	4500 V (正离子和负离子模式)		
喷嘴电压	0 V (正离子和负离子模式)		
iFunnel 参数	高压 RF: 150 V (正离子模式), 90 V (负离子模式) 低压 RF: 60 V (正离子模式), 60 V (负离子模式)		
极性	正离子和负离子, 参见表 2		

表 2. Agilent 8890 气相色谱和 Agilent 7000D GC/MS/MS 条件

参数	值
色谱柱	Agilent J&W HP-5ms 超高惰性气相色谱柱, 15 m × 0.25 mm, 膜厚度 0.25 μm (两根, 部件号 19091S-431UI)
载气	氦气
色谱柱 1 流速	1.0 mL/min
色谱柱 2 流速	1.4 mL/min
进样量	1 μL 冷柱头不分流
进样口衬管	安捷伦超高惰性不分流单锥进样口衬管, 带玻璃毛, 内径 4 mm (部件号 5190-2293)
MMI 升温程序	75 °C (保持 0.02 min), 以 750 °C/min 升至 350 °C 并保持
柱温箱升温程序	60 °C (保持 1 min); 以 40 °C/min 升至 170 °C, 然后以 10 °C/min 升至 310 °C 并保持 3 min
运行时间	20.75 min
反吹条件	后运行 3 min 柱温箱温度 310 °C 辅助 EPC 压力 50 psi, 进样口压力 2 psi
传输线温度	280 °C
离子源温度	EI 离子源, 300 °C
四极杆温度	150 °C
数据监测	动态 MRM 模式 (dMRM)
增益因子	10
溶剂延迟	3 min

表 3. (A) LC/MS/MS 和 (B) GC/MS/MS 的目标农药 dMRM 条件

A	LC/MS/MS 的 dMRM 条件						
	RT (min)	第一 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	第二 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	Δ RT (min)	极性
甲胺磷	1.156	142 → 124.9	13	142 → 94.1	9	1	正
吡蚜酮	1.238	218.1 → 105	25	218.1 → 51.2	73	1	正
高灭磷	1.253	184 → 143	9	184 → 95	25	1	正
氧化乐果	1.391	214 → 183	9	214 → 124.9	17	1	正
灭害威	1.609	209.1 → 152.2	9	209.1 → 137	21	1	正
霜霉威	1.775	189.2 → 102	17	189.2 → 74	25	1	正
呋虫胺	1.994	203.1 → 129	5	203.1 → 43	61	1	正
多菌灵	2.750	192.1 → 160	17	192.1 → 65.1	61	1	正
久效磷	2.930	224.1 → 127	13	224.1 → 58	29	1	正
烯啶虫胺	2.950	271.1 → 125.9	25	271.1 → 56.1	49	1	正
噻菌灵	3.001	202.1 → 175.1	25	201.1 → 131	37	1	正
麦穗宁	2.259	185.1 → 157.1	25	185.1 → 156.1	33	1	正
噻虫嗪	3.512	292 → 211	9	292 → 131.9	17	1	正
霜脲氰	3.680	199.1 → 157.2	21	199.1 → 156.1	29	1	正
兹克威	3.750	223.2 → 151.1	25	223.2 → 136.1	45	1	正
乙菌定	3.786	210.2 → 140.1	17	210.2 → 43	61	1	正
苯噻草酮	3.852	203.1 → 104	21	203.1 → 41.9	49	1	正
非草隆	3.951	165.1 → 72.1	21	165.1 → 46	13	1	正
杀草敏	4.036	222 → 76.9	33	222 → 51	77	1	正
吡虫啉	4.088	256.1 → 208.8	17	256.1 → 175	17	1	正
螞蟥胺	4.125	219.1 → 171.2	28	219.1 → 100	17	1	正
乐果	4.199	230 → 125	17	230 → 47.1	41	1	正
仲丁威	4.259	206.1 → 66.1	21	NA	NA	1	负
啶虫脒	4.265	223.1 → 126	17	223.1 → 73.1	69	1	正
甲磺隆	4.501	368.1 → 325.2	17	368.1 → 231.2	5	1	正
唑啶磺草胺	4.523	326.1 → 129	21	326.1 → 109	73	1	正
4-硝基苯酚 D ₄ (IS)	4.608	142 → 112	17	142 → 46	45	1	负
丁噻隆	4.656	229.1 → 172.1	13	229.1 → 116	33	1	正
4-硝基苯酚	4.737	138 → 107.9	17	138 → 46	57	1	负
噻虫啉	4.743	253 → 125.9	17	253 → 73	73	1	正
烟嘧磺隆	4.761	411.1 → 182	22	411.1 → 106	32	1	正
西玛津-D ₁₀ (IS)	4.925	212.2 → 137.1	25	212.2 → 44	49	1	正
噻苯隆	4.946	221.1 → 101.9	13	221.1 → 51.1	80	1	正
密草通	5.051	226.2 → 170.1	17	226.2 → 113.9	24	1	正
抑霉唑	5.103	297.1 → 158.9	25	297.1 → 69	21	1	正
苯达松	5.127	239.1 → 197	21	239.1 → 132.1	29	1	负
环氧唑磺隆	5.129	407.1 → 150.1	17	407.1 → 107	57	1	正
唑草酮	5.165	388.1 → 204.9	29	388.1 → 167.1	17	2	正
环草定	5.216	235.2 → 153	13	235.2 → 136	37	1	正
噻草酮	5.315	215.1 → 49.1	214	215.1 → 47	80	1	正
氰霜唑	5.334	325.1 → 233	21	325.1 → 231.2	29	1	正
残杀威	5.348	210.1 → 111.1	9	210.1 → 64.9	41	1	正

目标农药名称	RT (min)	第一 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	第二 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	Δ RT (min)	极性
甜菜宁	5.371	301.1 → 281.2	17	301.1 → 238.1	33	1	正
2,4-D	5.417	221 → 163.1	13	219 → 161.1	17	1	负
氯磺隆	5.481	358 → 167.1	17	358 → 141.2	21	2	正
噻唑隆	5.498	222.1 → 165.1	17	222.1 → 150	45	1	正
二氧威	5.498	224.1 → 167.1	12	224.1 → 123.1	20	1	正
克百威	5.498	222.1 → 165.1	9	222.1 → 123.1	25	1	正
2,4,5-TP	5.551	266.9 → 198.8	9	266.9 → 141	17	1	负
MCPA	5.552	201 → 143.1	13	199 → 141.1	13	1	负
环莠隆	5.561	199.2 → 72	29	199.2 → 69.1	21	1	正
酰嘧磺隆	5.591	370.1 → 261.1	9	370.1 → 218	25	1	正
粉唑醇	5.592	302.1 → 123	25	302.1 → 70.1	13	1	正
甲萘威	5.596	202.1 → 145.1	9	202.1 → 127.2	33	1	正
绿麦隆	5.597	213.1 → 72.1	29	213.1 → 46.1	17	1	正
比锈灵	5.634	218.1 → 124.9	13	218.1 → 43.1	65	1	正
伏草隆	5.645	233.1 → 72	17	233.1 → 46	17	1	正
莠去津-D ₅ (IS)	5.660	221.1 → 137.1	17	221.1 → 44.1	57	1	正
氯吡啶	5.669	248.1 → 129	13	248.1 → 93.1	41	1	正
噻唑磷	5.692	284.1 → 227.9	9	284.1 → 103.9	25	1	正
阿扎康唑	5.778	300 → 231.1	13	300 → 159.1	29	1	正
盖草津	5.779	272.2 → 198.1	21	272.2 → 170.1	29	1	正
DEET	5.783	192.1 → 118.9	21	192.1 → 91	33	1	正
苯锈定	5.803	274.3 → 147.1	29	274.3 → 117	61	1	正
萎锈灵	5.842	236.1 → 143	13	236.1 → 42.9	49	1	正
敌草隆	5.855	233 → 72.1	17	233 → 46.1	21	1	正
2,4,5-T	5.896	254.9 → 197	9	252.9 → 195	9	1	负
螺环菌胺	5.901	298.3 → 144.1	21	298.3 → 100	33	1	正
滴丙酸	5.957	233 → 175.1	9	233 → 160.9	17	1	负
丙酸	6.056	213 → 141	13	213 → 71	9	1	负
溴谷隆	6.063	259 → 170	13	259 → 90.9	45	1	正
烯酰吗啉 I	6.183	388.1 → 300.9	24	388.1 → 165	36	1	正
二甲草胺	6.223	256.1 → 224	9	256.1 → 148.1	29	1	正
氯虫苯甲酰胺	6.266	482 → 284	33	482 → 112	80	1	正
异恶草松	6.284	240.1 → 125	32	240.1 → 89.1	68	1	正
烯酰吗啉 II	6.303	388.1 → 300.9	24	388.1 → 165	36	1	正
环唑醇	6.325	292.1 → 125	45	292.1 → 70	17	1	正
呋霜灵	6.539	302.1 → 242.1	13	302.1 → 95.1	33	1	正
枯草隆	6.591	291.1 → 72.1	21	291.1 → 45.9	27	1	正
丙森锌	6.601	321.2 → 119	21	321.2 → 91.1	65	1	正
氯虫酰肼	6.620	329.1 → 120.9	21	329.1 → 77.1	37	1	负
多杀菌素 A	6.622	732.5 → 142.1	33	732.5 → 98.1	77	1	正
利谷隆	6.630	249 → 159.9	13	249 → 133.1	37	1	正
苯线磷	6.653	304.1 → 216.9	21	304.1 → 201.9	37	1	正
猛杀威	6.668	208.1 → 109	13	208.1 → 41	49	1	正
腈菌唑	6.718	289.1 → 125	41	289.1 → 70.2	21	1	正
双炔酰菌胺	6.737	412.1 → 328.2	9	412.1 → 125.1	53	1	正

目标农药名称	RT (min)	第一 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	第二 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	Δ RT (min)	极性
啉菌酯	6.737	404.1 → 372	13	404.1 → 344.1	25	1	正
咪唑菌酮	6.766	312.1 → 92.1	29	312.1 → 65	65	1	正
啉酰菌胺	6.855	343 → 307	17	343 → 139.9	17	1	正
氟吡菌胺	6.944	383 → 173	33	383 → 108.9	80	1	正
多杀菌素 D	6.966	746.5 → 142.2	33	746.5 → 98.1	65	1	正
异恶酰草胺	6.971	333.2 → 165.1	17	333.2 → 106.9	77	1	正
联苯肼酯	6.985	301.2 → 198.1	9	301.1 → 170.2	17	1	正
戊菌唑	7.008	284.1 → 159.9	33	284.1 → 70	1	1	正
啉草特	7.025	389.1 → 59.1	17	379.1 → 42	77	1.5	正
除虫脲	7.058	311 → 158.1	13	311 → 141.1	37	1	正
乙氧唑	7.169	218.2 → 174.1	33	218.2 → 160.1	37	2	正
氟啉菌酯	7.186	459.1 → 427	17	459.1 → 188	41	1	正
咪鲜胺	7.201	376 → 308	9	376 → 70.1	21	1	正
稻瘟灵	7.204	291.1 → 231.1	5	291.1 → 188.9	21	1	正
氟噻草胺	7.225	364.1 → 194.1	9	364.1 → 152.1	17	1	正
鱼藤酮	7.233	395.2 → 213.1	25	395.2 → 192.2	21	1	正
醚菌胺	7.239	327.2 → 205.1	9	327.2 → 116	29	1	正
啉菌环胺	7.277	226.1 → 93	45	226.1 → 51.1	80	1	正
莫西菌素	7.295	640.4 → 478.1	8	640.4 → 413.1	25	1	正
乙基谷硫磷	7.311	346.1 → 289.1	4	346.1 → 132	16	1	正
虫酰肼	7.352	351.2 → 149	21	351.2 → 105.1	37	1	负
氟虫双酰胺	7.354	683 → 408	8	683 → 273.9	40	1	正
氟丁酰草胺	7.406	356.1 → 91	33	356.1 → 65.2	80	1	正
氟蚁腠	7.465	495.2 → 323.2	33	495.2 → 151.1	80	1	正
地乐酚	7.470	239.1 → 192.9	25	239.1 → 134	50	1	负
醚菌酯	7.502	314.1 → 267.1	5	314.1 → 221.9	9	1	正
啉氧菌酯	7.524	368.1 → 205.1	9	368.1 → 145.1	29	1	正
唑菌胺酯	7.804	388.1 → 193.9	12	388.1 → 163	25	1	正
甲基异柳磷	7.805	332.1 → 231	17	332.1 → 120.9	44	1	正
吡氟草胺	8.033	395.1 → 266.1	25	395.1 → 217.8	57	1	正
肟菌酯	8.075	409.1 → 186.1	13	409.1 → 144.9	65	1	正
苯菌酮	8.185	409.1 → 226.9	21	109.1 → 209.1	9	1	正
氰氟虫腠	8.215	507.1 → 178.1	25	507.1 → 178.1	65	2	正
环草敌	8.222	216.1 → 83.2	13	216.1 → 55.2	29	1	正
氟啉胺	8.299	462.9 → 415.9	21	462.9 → 397.9	17	1	负
双硫磷	8.488	467 → 419	21	467 → 125	37	1	正
啉螨醚	8.619	307.2 → 160.9	13	307.2 → 56.9	25	1	正
吡丙醚	8.627	322.2 → 227.1	14	322.2 → 95.9	17	1	正
噻螨酮	8.843	353.1 → 228.1	9	353.1 → 168.1	21	1	正
肟草酮	8.862	330.2 → 138	17	330.2 → 96.1	33	1	正
噻嗪酮	8.893	306.2 → 201	9	306.2 → 57.2	25	1	正
唑螨酯	8.966	422.2 → 366.1	16	422.2 → 135.1	36	1	正
丙氧喹啉	9.255	373 → 331	13	373 → 289.1	25	1	正
啉螨灵	9.531	365.2 → 309.1	13	365.2 → 147	25	1	正
螺螨酯	9.638	411.1 → 71.2	13	411.1 → 42.9	65	1	正

B	GC/MS/MS 的 dMRM 条件						
农药	RT (min)	第一 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	第二 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	Δ RT (min)	MS1 和 MS2 分辨率
敌敌畏	5.047	109 → 79	5	184 → 93	10	1.5	宽
敌草腈	5.686	171 → 100	25	171 → 136.1	15	1.5	宽
速灭磷	6.049	127 → 109	10	127 → 95	15	1.5	宽
苯胺灵	6.309	136.9 → 93	10	119 → 91	10	1.5	宽
虫螨畏	6.542	207.9 → 180.1	5	124.9 → 47.1	10	1.5	宽
2-苯基苯酚	6.853	169.1 → 115.1	25	170.1 → 141.1	25	1.5	宽
草达灭	7.017	126.2 → 55.1	10	126.2 → 83.1	5	1.5	宽
二苯胺	7.634	169 → 168.2	15	168 → 167.2	15	1.5	宽
乙丁烯氟灵	7.638	275.9 → 202.1	15	315.9 → 275.9	10	1.5	宽
治螟磷	7.896	201.8 → 145.9	10	237.8 → 145.9	10	1.5	宽
β-BHC	8.302	216.9 → 181	5	218.9 → 183	5	1.5	宽
六氯苯	8.387	283.8 → 213.9	30	283.8 → 248.8	15	1.5	宽
内吸磷-S	8.394	88 → 60	5	126 → 65	10	1.5	宽
西玛津	8.508	201.1 → 173.1	5	173 → 172.1	5	1.5	宽
莠去津-D ₅ (IS)	8.539	219.9 → 58.1	10	219.9 → 200.2	5	1.5	宽
莠去津	8.574	214.9 → 58.1	10	214.9 → 200.2	5	1.5	宽
胺丙畏	8.732	138 → 110	10	138 → 64	15	1.5	宽
草达津	8.783	229 → 200.2	5	214.2 → 186.2	10	1.5	宽
特丁津	8.810	228.9 → 173.1	5	172.9 → 172	5	1.5	宽
特丁磷	8.837	230.9 → 129	20	230.9 → 175	10	1.5	宽
林丹	8.852	216.9 → 181	5	181 → 145	15	1.5	宽
二嗪农	8.869	137.1 → 84	10	137.1 → 54	20	1.5	宽
噁霉胺	9.024	198 → 118.1	35	198 → 183.1	15	1.5	宽
百菌清	9.088	263.8 → 168	25	263.8 → 229	20	1.5	宽
抗蚜威	9.307	238 → 166.2	10	166 → 55.1	20	1.5	宽
磷胺	9.577	127 → 95	10	127 → 109	10	1.5	宽
噻草酮	9.764	198 → 82	15	198 → 55	30	1.5	宽
甲基毒死蜱	9.774	124.9 → 47	15	142.9 → 78.9	5	1.5	宽
杀螟硫磷	9.916	125.1 → 47	15	125.1 → 79	5	1.5	宽
甲基立枯磷	9.917	265 → 250	15	265 → 93	25	1.5	宽
七氯	10.128	271.7 → 236.9	15	273.7 → 238.9	15	1.5	宽
甲基嘧啶磷	10.215	290 → 125	20	232.9 → 151	5	1.5	宽
克螨特	10.220	135 → 107.1	10	149.9 → 135.1	5	1.5	宽
马拉硫磷	10.422	172.9 → 99	15	126.9 → 99	5	1.5	宽
抑菌灵	10.472	223.9 → 123.1	20	123 → 77	20	1.5	宽
乙霉威	10.545	151 → 123	10	207 → 151	15	1.5	宽
异丙甲草胺	10.576	238 → 162.2	10	162.2 → 133.2	15	1.5	宽
氟醚唑	10.731	336 → 217.9	20	170.9 → 136	10	1.5	宽
艾氏剂	10.786	262.9 → 192.9	35	254.9 → 220	20	1.5	宽
三唑酮	10.788	208 → 181.1	5	208 → 111	20	1.5	宽
二甲戊乐灵	11.189	251.8 → 162.2	10	251.8 → 161.1	15	1.5	宽
吡唑草胺	11.261	133.1 → 132.1	10	132.1 → 117.1	15	1.5	宽
毒虫畏	11.358	266.9 → 159.1	15	322.8 → 266.8	10	1.5	宽
灭蚜磷	11.382	158.9 → 131	5	130.9 → 74	5	1.5	宽

农药	RT (min)	第一 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	第二 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	Δ RT (min)	MS1 和 MS2 分辨率
对甲抑菌灵	11.386	237.9 → 137	15	136.9 → 91.1	20	1.5	宽
喹硫磷	11.505	146 → 118	10	146 → 91	30	1.5	宽
氟菌唑	11.545	206 → 179	15	206 → 186	10	1.5	宽
三唑醇	11.559	168 → 70	10	128 → 65	25	1.5	宽
腐霉利	11.562	284.8 → 96	10	282.8 → 96	30	1.5	宽
克菌丹	11.607	149 → 79.1	10	151 → 79.1	15	1.5	宽
杀扑磷	11.786	144.9 → 85	5	144.9 → 58.1	15	1.5	宽
多效唑	11.941	236 → 125.1	10	125.1 → 89	20	1.5	宽
啶菌胺	12.044	223.2 → 222.2	10	222.2 → 207.2	15	1.5	宽
硫丹 I	12.162	194.9 → 159	5	194.9 → 160	5	1.5	宽
咯菌腈	12.227	248 → 154.1	20	248 → 182.1	10	1.5	宽
己唑醇	12.297	256 → 82	10	231 → 175	10	1.5	宽
丙溴磷	12.375	338.8 → 268.7	15	207.9 → 63	30	1.5	宽
恶草酮	12.394	174.9 → 112	15	174.9 → 76	35	1.5	宽
三环唑	12.455	189 → 162.1	10	189 → 161.1	15	1.5	宽
DDE	12.466	246.1 → 176.2	30	315.8 → 246	15	1.5	宽
烯效唑	12.473	234.1 → 164.9	10	234.1 → 136.9	15	1.5	宽
乙啶酚磺酸酯	12.519	272.9 → 193.1	5	272.9 → 108	15	1.5	宽
氟硅唑	12.528	233 → 165.1	15	233 → 91	20	1.5	宽
狄氏剂	12.650	262.9 → 193	35	277 → 241	5	1.5	宽
异狄氏剂	13.052	262.8 → 193	35	244.8 → 173	30	1.5	宽
异菌脲	13.130	187 → 124	25	313.8 → 55.9	20	1.5	宽
烯唑醇	13.167	269.9 → 232	10	267 → 232.1	10	1.5	宽
恶霜灵	13.192	163 → 132.1	5	163 → 117.1	25	1.5	宽
乙硫磷	13.204	230.9 → 175	10	152.9 → 96.9	10	1.5	宽
硫丹 II	13.231	194.9 → 159	5	194.9 → 160	5	1.5	宽
DDD	13.244	234.9 → 165.1	20	236.9 → 165.1	20	1.5	宽
三唑磷	13.471	161.2 → 134.2	5	161.2 → 106.1	10	1.5	宽
丙环唑 I	13.769	172.9 → 109	15	172.9 → 145	15	1.5	宽
啶氧灵	13.827	271.9 → 237.1	10	NA	NA	1.5	宽
丙环唑 II	13.885	172.9 → 109	30	172.9 → 145	15	1.5	宽
DDT-D ₈ (IS)	13.903	243 → 173.1	20	245 → 173.1	20	1.5	宽
DDT	13.951	235 → 165.2	20	237 → 165.2	20	1.5	宽
环酰菌胺	13.967	177.1 → 78	25	177.1 → 113	15	1.5	宽
戊唑醇	14.195	250 → 125	20	125 → 89	15	1.5	宽
TPP (内标)	14.242	325.9 → 169	30	325.9 → 233	27	1.5	宽
苯酰菌胺	14.422	189 → 161.1	15	187 → 159.1	15	1.5	宽
氟环唑	14.435	192 → 138.1	10	192 → 111	25	1.5	宽
螺甲螨酯	14.475	272 → 254.2	5	272 → 209.2	10	1.5	宽
联苯菊酯	14.738	181.2 → 165.2	25	181.2 → 166.2	10	1.5	宽
糠菌唑 I	14.759	173 → 145	15	173 → 109	30	1.5	宽
亚胺硫磷	14.801	160 → 77.1	20	160 → 133.1	20	1.5	宽
EPN	14.828	169 → 77	25	169 → 141.1	5	1.5	宽
氟吡啶草胺	14.829	376 → 238.1	20	376 → 239.1	10	1.5	宽
苯氧威	14.844	255.2 → 186.2	10	186.2 → 158.2	5	1.5	宽

农药	RT (min)	第一 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	第二 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	Δ RT (min)	MS1 和 MS2 分辨率
甲氧滴滴涕	14.927	227.1 → 169.1	25	227.1 → 121.1	10	1.5	宽
吡蚜胺	15.041	275.9 → 171.1	10	332.9 → 171	15	1.5	宽
糠菌唑 II	15.167	173 → 109	30	173 → 145	15	1.5	宽
叶菌唑	15.189	125 → 89	20	125 → 99	20	1.5	宽
甲基吡啶磷	15.451	183 → 112	15	215 → 171.1	10	1.5	宽
伏杀磷	15.451	182 → 111	15	182 → 102.1	15	1.5	宽
种菌唑	15.893	125 → 89	20	125 → 99	20	1.5	宽
灭蚊灵	16.016	271.8 → 236.8	15	273.8 → 238.8	15	1.5	宽
氯苯嘧啶醇	16.017	219 → 107.1	10	251 → 139.1	10	1.5	宽
联苯三唑醇	16.503	170.1 → 115	40	170.1 → 141.1	20	1.5	宽
氯菊酯	16.670	183.1 → 168.1	10	183.1 → 153.1	15	1.5	宽
蝇毒磷	16.693	361.9 → 109	15	210 → 182	10	1.5	宽
氟啶唑	16.707	340 → 107.8	40	340 → 298	15	1.5	宽
腈苯唑	17.097	197.9 → 129	5	128.9 → 102.1	15	1.5	宽
醚菊酯	17.742	163 → 135	10	163 → 107.1	20	1.5	宽
丙炔氟草胺	18.308	287 → 258.7	15	354 → 325.9	5	1.5	宽
唑菌胺酯	18.440	164 → 132.1	35	164 → 77.1	10	1.5	宽
苯醚甲环唑	18.870	322.8 → 264.8	15	264.9 → 202	20	1.5	宽
溴氰菊酯	19.208	252.9 → 93	25	181 → 152.1	25	1.5	宽

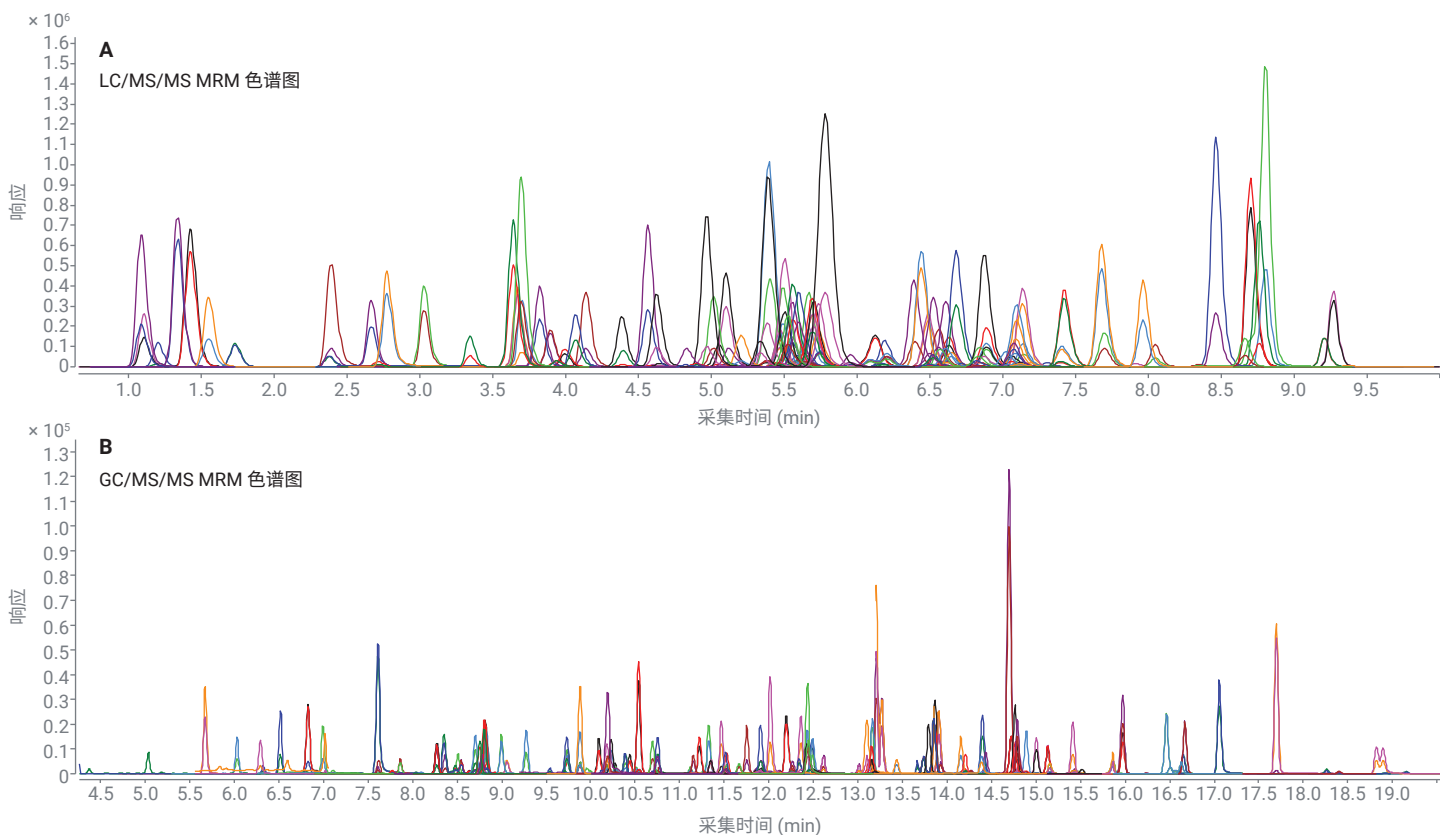


图 1. 提取的柿子椒样品中加标浓度为 100 ng/g 的 230 种目标农药的 (A) LC/MS/MS 和 (B) GC/MS/MS MRM 色谱图。使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒以及 Agilent Captiva EMR-GPF 直通式净化进行样品前处理。基于保留时间顺序的峰归属信息见表 3

样品前处理

新鲜有机混合柿子椒购自当地杂货店。将样品切成小块，置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中冷冻过夜，然后用研磨机进行均质化处理。然后称取 15 g 研磨后的基质样品，置于 50 mL 离心管中，在萃取之前储存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中。提前将称取的混合柿子椒样品(15 g)解冻，然后按照 QuEChERS AOAC 方法进行萃取。然后将粗提物上样至 Captiva EMR-GPF 3 mL 过滤柱中进行直通式净化。对于 LC/MS/MS 分析，用水将样品洗脱液稀释 5 次，获得溶于 $20:80\text{ ACN/水}$ 的最终样品，以备进样分析。对于 GC/MS/MS 分析，用无水 MgSO_4 干燥净化的样品洗脱液，彻底去除残留水分以备进样分析。如之前发表的文章中所述，通过半定量加入无水 MgSO_4 粉末，并根据涡旋过程中和离心后完全去除残留水分的关键直观指标完成干燥流程^[3]。详细的样品前处理流程如图 2 所示。对于约 30 个样品的批次，整个流程通常需要大约 40–50 分钟。

方法性能评估

将使用 Captiva EMR-GPF 直通式净化开发的样品前处理方法的性能与 (a) 使用含有 GCB 的 QuEChERS 通用分散式 SPE 试剂盒 (含有 GCB 的 U-dSPE) 的传统 dSPE 净化、(b) 基于聚合物固定相的竞争性 dSPE (供应商 1 dSPE) 和 (c) 另一种基于合成碳固定相的 dSPE (供应商 2 dSPE) 进行比较。比较基于全面的方法性能评估，涉及混合柿子椒中农药 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 分析的基质净

化以及目标物回收率和重现性。基质净化度评估包括评估色素去除、LC/MS/MS 中的基质效应，以及 GC/MS/MS 中的基质干扰。

为了评估回收率和重现性，使用了加标浓度为 10 ng/g 的混合柿子椒样品匀浆的六份重复试样的数据。通过 LC/MS/MS 和

GC/MS/MS 定量分析柿子椒中的 230 种农药对新方法进行了验证，包括基质匹配动态校准范围和校准曲线线性，以及低浓度 (10 ng/g) 和高浓度 (100 ng/g) 加标下的方法准确度和精密度。由保留时间和 MRM 离子对确定分析物鉴定、确认和定量结果。

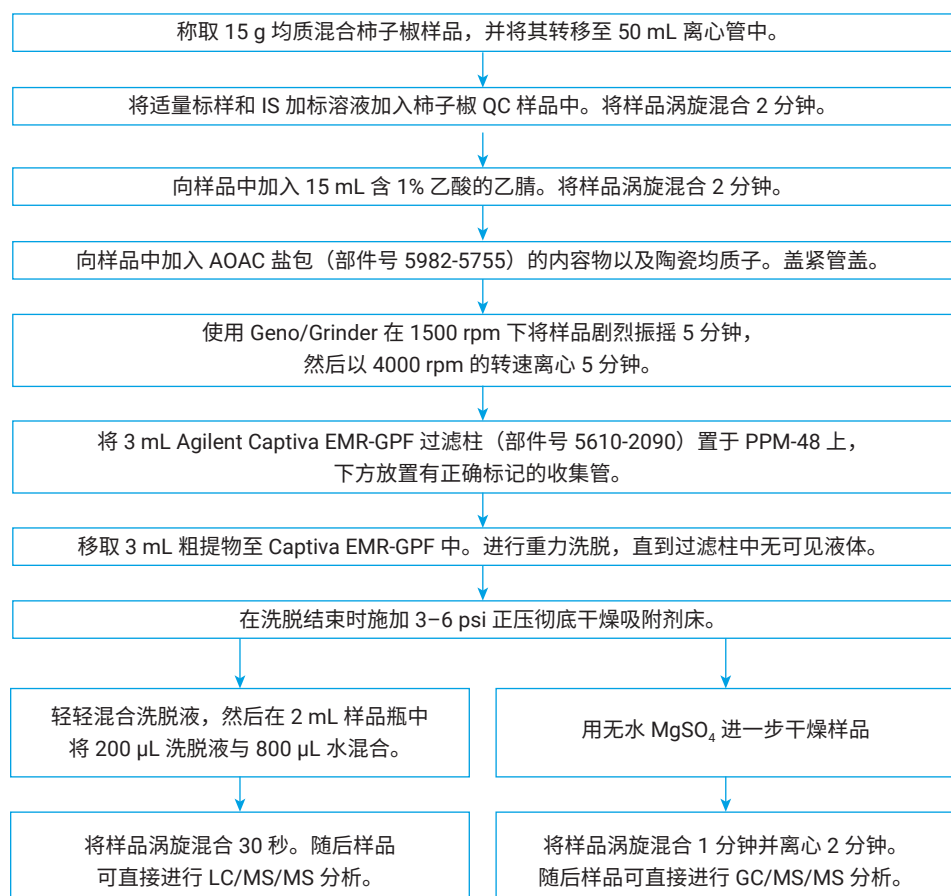


图 2. 使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒和 Agilent Captiva EMR-GPF 直通式净化对柿子椒样品进行样品前处理以备 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 分析的流程

结果与讨论

Carbon S 吸附剂和 Captiva EMR 直通式净化

Agilent Carbon S 吸附剂是一种先进的混合碳材料，可在分析物回收率和基质色素去除效率之间实现出色的平衡。Captiva EMR 直通式净化方法可为基质干扰去除提供高选择性和效率，使其成为一种方便、快速且可靠的样品基质净化技术。这种样品净化方法尤其适用于多类别、多残留分析，因为基质净化的原理是选择性保留不必要的基质干扰物，因此对目标物回收率的影响非常小。与传统的 dSPE 净化相比，直通式净化提供了简化的工作流程步骤，例如无需进行 dSPE 管的开盖和加盖、涡旋和离心。使用 Captiva EMR 产品的直通式净化已应用于食品分析，例如针对脂肪基质的 Agilent Captiva EMR-Lipid^[3,4]，以及针对新鲜果蔬的 Captiva EMR-GPF^[5] 和 Captiva EMR-HCF^[6]。表 4 列出了所有 Captiva EMR 过滤柱的详细说明及其关于植物源性基质的建议。

针对多残留目标物回收率和基质净化效率，对吸附剂配方进行了精心和全面的优化。根据不同的基质，这些 Captiva EMR 过滤柱可提供高选择性、高效的基质净化，包括有机酸、色素、脂质/脂肪和其他疏水性干扰物。所有 Captiva EMR 过滤柱中都不包含 dSPE 试剂盒中常用的无水 MgSO₄ 粉末，因为我们的研究表明，在净化过程中同时使用 MgSO₄ 去除水会对缓冲效果造成显著影响并导致一些不稳定农药的损失。简化的工作流程提供了高效、高选择性的基质净化；提高了目标物回收率和重现性；减少了基质效应并提供了更干净的基质背景。这使其成为用于 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 检测的相对一致的样品前处理方法，无需因检测方法不同而进行进一步的修改。

样品前处理流程

对于新鲜水果和蔬菜基质，QuEChERS 萃取被广泛用作标准样品萃取程序。在本研究中，使用 QuEChERS AOAC 萃取试剂盒实施标准 QuEChERS 萃取方法。萃取完成后，将 3 mL 粗提物上样至 Captiva

EMR-GPF 过滤柱中进行直通式净化。在重力作用下进行洗脱，对于 3 mL 样品粗提物，整个洗脱过程需要 5–10 分钟。将 200 μL 洗脱液与 800 μL 水混合，用于 LC/MS/MS 分析。剩余的洗脱液用无水 MgSO₄ 进一步干燥，彻底去除残留水分。Captiva EMR-GPF 过滤柱上的重力洗脱非常简单，所需的操作很少。在进行洗脱时，分析人员可以为后续步骤做准备，例如接下来的样品稀释。通常，准备好用于 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 分析的 30 个样品大约需要 40–50 分钟。

样品净化方法的性能比较

Captiva EMR-GPF 过滤柱专为含通常色素的新鲜样品基质的直通式净化而设计，包含 Carbon S、N-丙基乙二胺 (PSA) 和封端 C18 (EC-C18)，并且优化了混合吸附剂配方。将新的直通式净化方法与含有 GCB 的传统 U-dSPE 以及其他供应商的两种相应 dSPE（供应商 1 和 2）进行了全面的比较。

表 4. Agilent Captiva EMR 过滤柱及其关于不同植物源性基质的建议

安捷伦产品名称	吸附剂	载样量	样品基质建议	适用的样品基质示例
Captiva EMR-Lipid	Captiva EMR-Lipid	3 mL 过滤柱为 2.5–3 mL 6 mL 过滤柱为 5–6 mL	高脂油性基质	食用油
Captiva EMR-HCF1	Carbon S/NH ₂	3 mL	高叶绿素新鲜叶类蔬菜	菠菜、欧芹、苜蓿
Captiva EMR-HCF2	Carbon S/PSA	3 mL	高叶绿素新鲜叶类蔬菜	菠菜、欧芹、苜蓿
Captiva EMR-GPF	Carbon S/PSA/EC-C18	3 mL	含通常色素的新鲜植物源性基质	浆果、辣椒、西兰花、葡萄、芹菜
Captiva EMR-GPD	Captiva EMR-Lipid/PSA/EC-C18/Carbon S	2.5–3 mL	含通常色素的干性植物源性基质	香料、茶叶、咖啡
Captiva EMR-LPD	Captiva EMR-Lipid/PSA/EC-C18/Carbon S	2.5–3 mL	色素含量低/无色素的干性植物源性基质	坚果、低色素香料、烟草

样品基质净化

样品基质净化度评估包括外观颜色比较、样品在 450 nm 处的 LC-UV 吸收和 GC/MS 全扫描背景比较。图 3 显示了在 QuEChERS 萃取后使用不同净化方法的柿子椒基质净化度比较，其中：(A) 最终提取物的外观颜色比较，(B) 波长 450 nm 处的 UV 吸收比较，以及 (C) GC/MS 全扫描背景比较。混合柿子椒粗提取物呈棕色。Captiva EMR-GPF 或供应商 2 dSPE 净化后的样品均透明，颜色为非常浅的黄色。含有 GCB 的 U-dSPE 净化处理后的样品也呈浅黄色，但颜色略深于上述两个样品。根据色素成分的 UV 吸收结果，确认这三种净化方法的色素去除率均 >95%。相比之下，经过供应商 1 dSPE 净化的样品仍呈棕色，颜色仅略浅于未经任何净化的粗提取物。UV 吸收结果证明，该样品的色素去除率仅约 50%。这些结果也与 GC/MS 全扫描背景比较结果一致，其中经 Captiva EMR-GPF、供应商 2 dSPE 和含有 GCB 的 U-dSPE 净化处理后的样品提取物具有相似的低全扫描背景。经供应商 1 dSPE 净化后的样品不

仅与未经净化的样品具有相似的背景，而且在 3-7 分钟的保留时间窗口内还存在导致背景增加的其他明显干扰，表明在样品净化过程中引入了污染。结果清

楚地表明，与现有的 dSPE 净化产品相比，Captiva EMR-GPF 直通式净化提供了高效的基质净化。其中供应商 2 dSPE 净化的基质/色素去除性能最差。

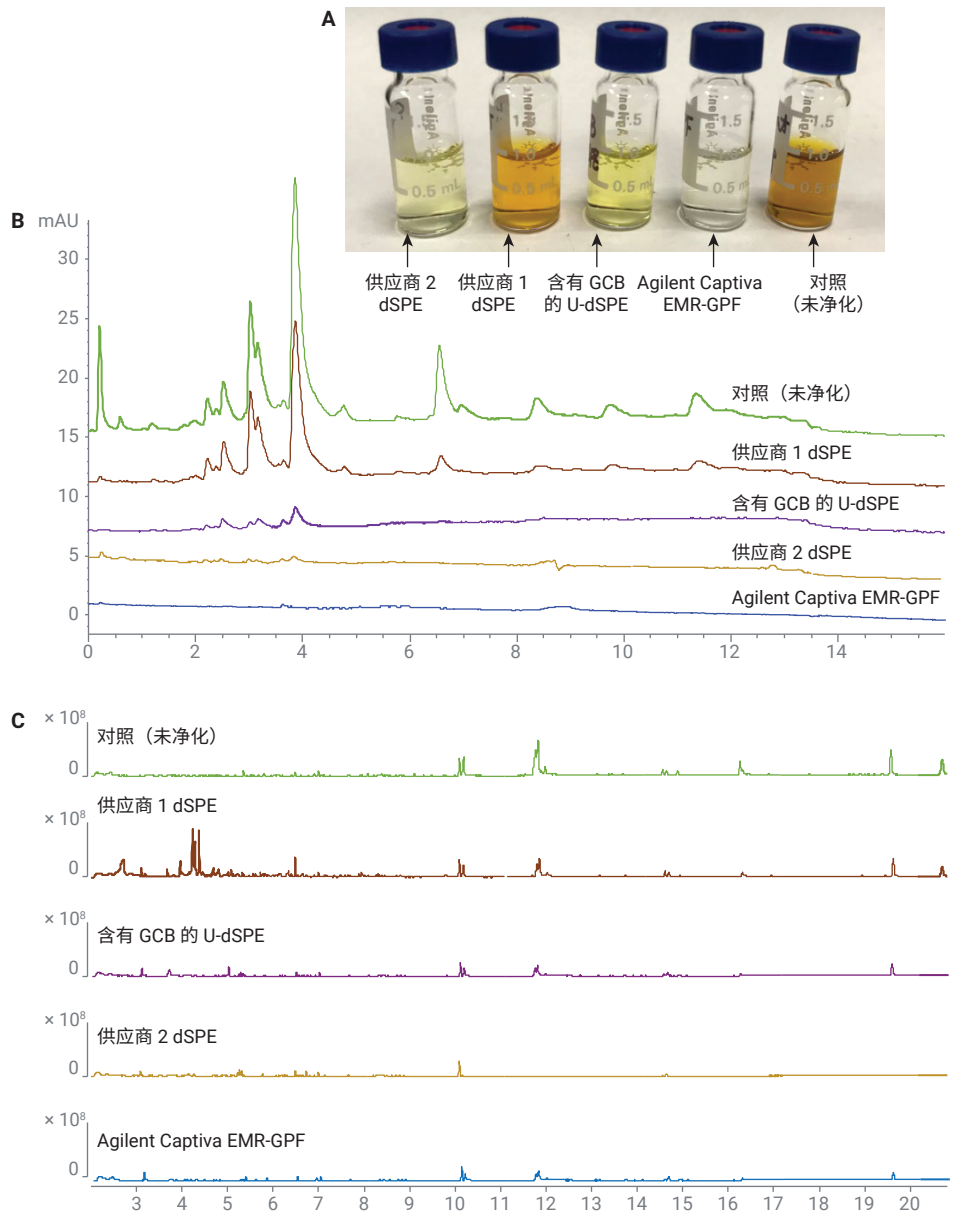


图 3. 混合柿子椒基质样品的净化度评估。(A) 提取样品的颜色对比。(B) 样品 UV 吸收的 LC-UV ($\lambda = 450 \text{ nm}$) 叠加色谱图。(C) GC/MS 全扫描背景色谱图

分析物回收率和重现性

在确定样品前处理方法是否可接受时，分析物的回收率和重现性是关键考虑因素。我们当然希望获得更高的基质净化效率，但如果会对目标物回收率造成重大影响，则不可接受。因此，本研究使用大量农药（包括 230 种适合进行 LC 和 GC 分析的农药）对开发的方法进行了全面评估，以了

解样品净化对目标物回收率的影响。回收率研究采用 10 ng/g 的加标浓度，因为该浓度通常低于新鲜果蔬中规定的农药最大残留限量 (MRL)。此外，低浓度分析比高浓度分析更考验方法性能。图 4A 显示了在 10 ng/g 的加标浓度下，使用四种净化方法获得的 230 种目标农药的平均回收率分布概况。结果表明，Captiva EMR-GPF

净化是其中最出色的净化方法，其目标物回收率不合格率低于其他三种净化方法。供应商 1 dSPE 净化的回收率结果仅次于 Captiva EMR-GPF 净化，不合格率约为 5%，但样品基质净化效率较低。供应商 2 dSPE 和含有 GCB 的 U-dSPE 净化均获得了可接受的基质净化效率，但目标物回收率受到明显影响。

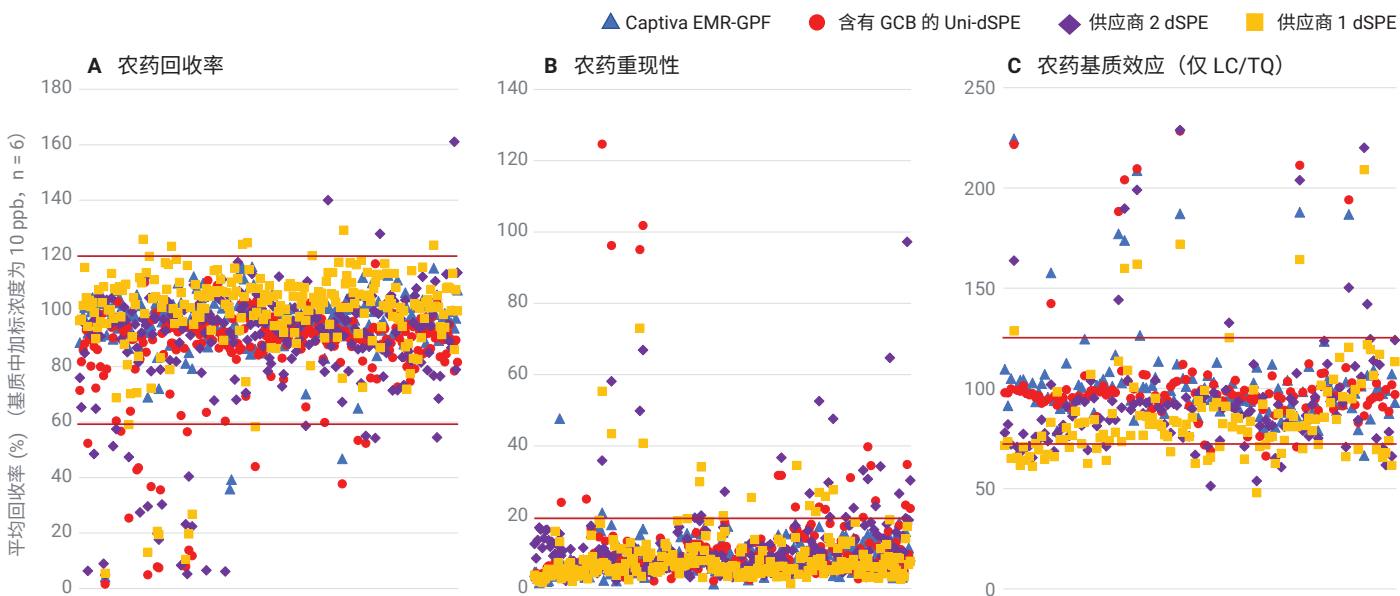


图 4. 使用不同的净化方法对混合柿子椒中加标浓度为 10 ng/g 的 230 种农药进行定量分析 (n = 6) 获得的 (A) 目标物回收率、(B) 目标物重现性 (RSD%) 和 (C) 基质效应 (仅 LC/TQ)。目标农药的详细信息见表 3

在样品净化过程中，敏感农药可能会损失，包括平面结构农药、酸性农药和其他敏感化合物。这是由于这些化合物与用于基质净化的吸附剂之间发生了不必要的相互作用。图 5 显示了四种净化方法处理后各敏感化合物的回收率比较。结果证实，含有 GCB 的 U-dSPE 和供应商 2 dSPE 导致平面结构、酸性、弱酸性和弱碱性农药大量损失。供应商 1 dSPE 为平面结构农药提供了更高的回收率，但仍然导致酸性和碱性农药大量损失。相比之下，Captiva EMR-GPF 显著提高了这些敏感农药的回收率。

方法重现性是衡量样品前处理方法可接受性的另一个关键考虑因素。重现性差通常与目标分析物和吸附剂之间的相互作用不

一致或基质对目标物响应的影响不一致有关。通常情况下，3-6 份重复试样的分析物相对标准偏差 (RSD) 用于方法重现性评估，可接受标准为 $RSD \leq 20\%$ 。图 4B 显示了在 10 ng/g 的加标浓度下对 6 份柿子椒重复试样进行测定获得的 230 种目标农药的 RSD 汇总。结果再次证实，Captiva EMR-GPF 直通式净化提供了出色的方法重现性。

基质对方法性能的影响

根据 LC/MS/MS 中的基质效应和 GC/MS/MS 中的基质干扰，评估了样品基质对方法性能的影响。LC/MS/MS 中的基质效应 (ME) 通常由抑制或增强目标物响应的基质共流出干扰物质引起。通常通过基质匹配加标样品中的分析物响应与

相应浓度的纯标样中分析物响应的比值来计算 ME。ME 越接近 100%，样品基质对目标物分析的影响就越小。即使没有严格的基质效应可接受标准，它也是评估样品基质净化度对方法定量可靠性的影响的一个重要因素。图 4C 显示了通过不同净化方法处理的样品 (包含 129 种适合进行 LC 分析的农药) 的 ME 比较结果概况。Captiva EMR-GPF 直通式净化、含有 GCB 的 U-dSPE 和供应商 2 dSPE 净化提供的高基质净化效率通常意味着良好的基质效应结果。几种农药表现出明显的基质增强，这主要归因于样品基质空白的影响。考虑到供应商 1 dSPE 净化处理的样品的基质净化效率较差，许多分析物受到更强的基质离子抑制也就不足为奇。

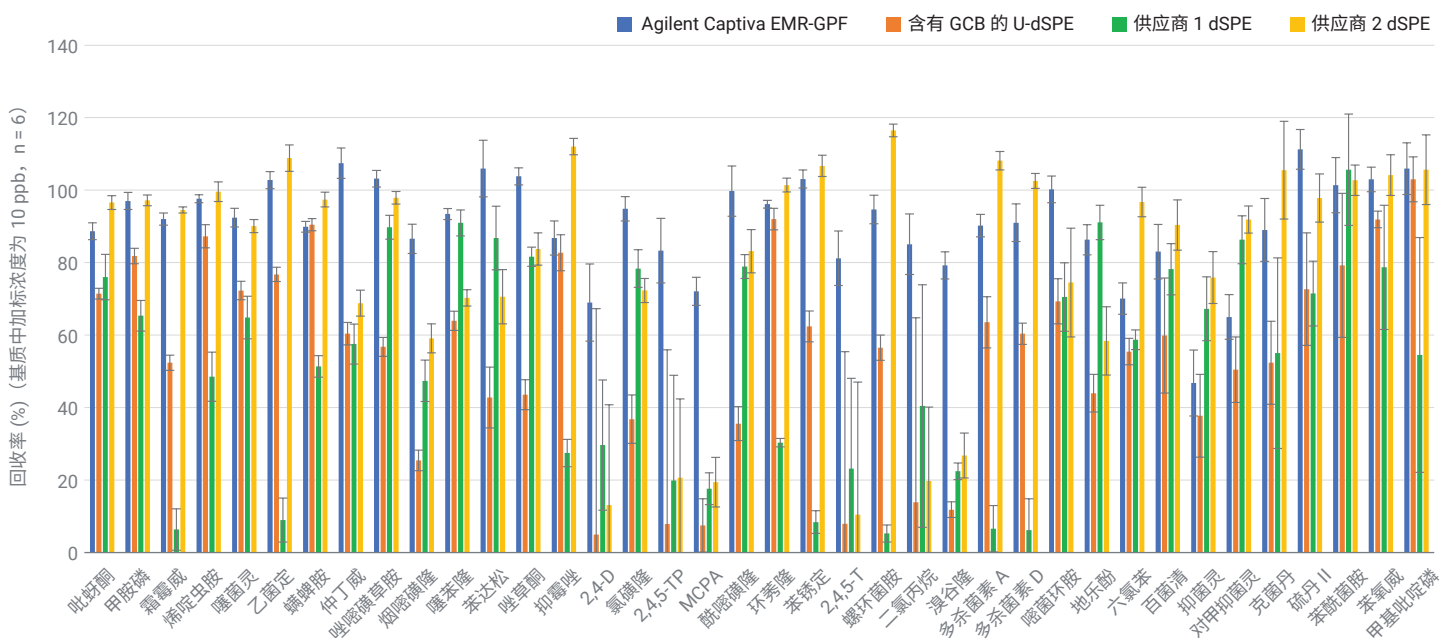


图 5. 比较不同净化方法之间基质中加标浓度为 10 ng/g 的混合柿子椒中敏感农药的回收率 (n = 6)

基质对 GC/MS/MS 分析的影响表现为目标采集窗口中出现的基质干扰。鉴于 GC/MS/MS 的电离特性，其目标分析物 MRM 离子对的选择性低于 LC/MS/MS。因此，对于复杂的样品基质，如果没有有效的净化，样品背景中的基质干扰峰通常会将对准确积分造成严重的影响。图 6

显示了使用不同净化方法的 10 ng/mL 后加标基质样品的 MRM 色谱图比较。作为示例，选择了一种农药 — 草达灭，用于具体的比较。比较结果清楚地表明，Captive EMR-GPF 净化提供了更干净的分析物背景，从而提高了分析物的积分准确度。

目标物分析不合格率

对于大量农药的多类别、多残留分析，要开发一种使所有目标农药都满足严格的可接受标准的完美方法并不现实。为了平衡可接受的定量结果、基质净化度和对检测仪器的影响，必须做出妥协。理想的平衡通常是在尽可能减小影响的情况下为大多数目标分析物提供所需的定量结果。

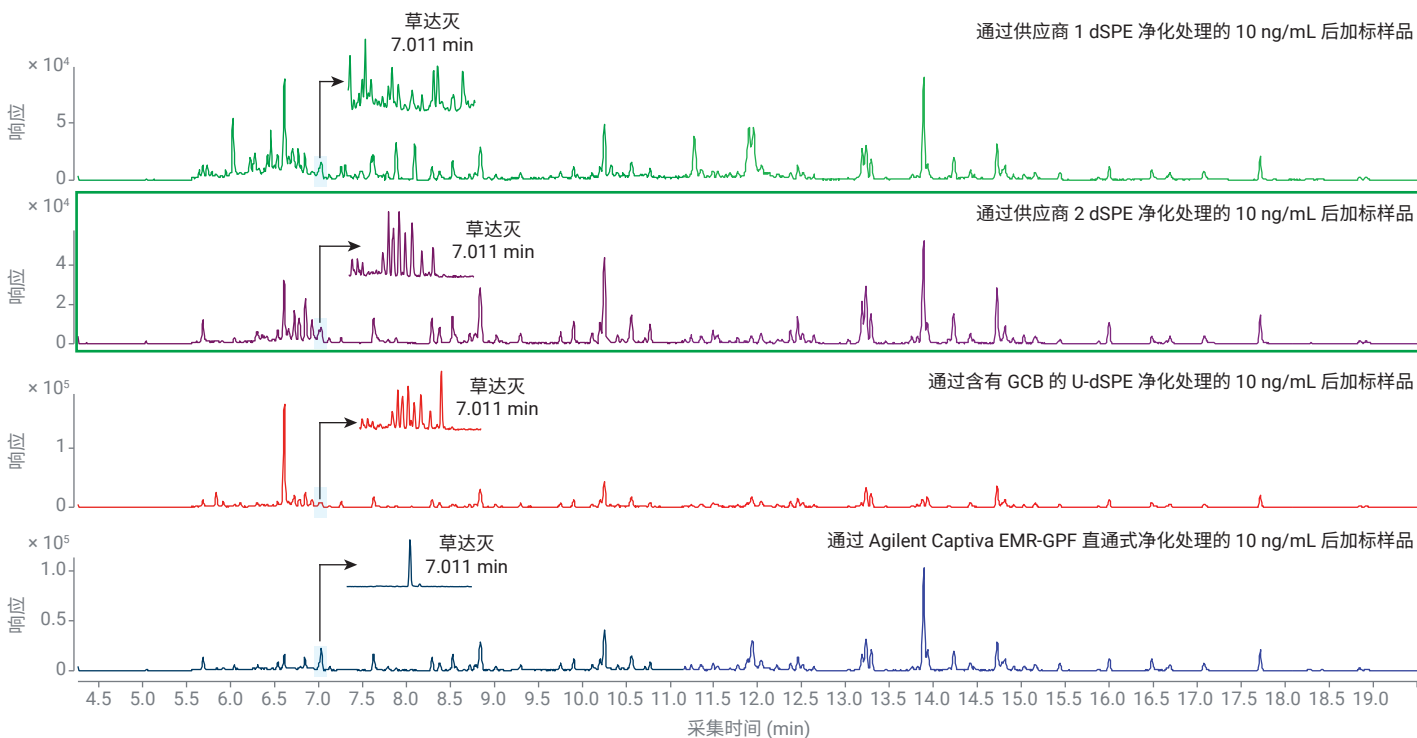


图 6. 以 10 ng/mL 后加标的柿子椒提取样品的 GC/MS/MS MRM 色谱图。色谱图放大图显示了 1.5 分钟采集窗口中草达灭的 MRM 色谱图

图 7 显示了 230 种目标分析物基于定量分析的回收率、重现性和基质效应可接受标准的不合格率。结果证实，与其他净化方法相比，在传统 QuEChERS 萃取后使用新开发的 Captiva EMR-GPF 直通式净化对大量农药进行定量分析时不合格率极低。

方法定量验证

使用 QuEChERS 萃取和 Captiva EMR-GPF 直通式净化对以下两种浓度下的混合柿子椒预加标 QC 进行处理，验证了方法定量性能：10 ng/g 和 100 ng/g。配制了 9 个基质匹配校准标样，覆盖了浓度为 0.5–500 ng/g (LC/MS/MS) 和 1–500 ng/g (GC/MS/MS) 的动态范围。使用线性回归和 $1/x^2$ 加权生成校准曲线。使用浓度为 100 ng/g 的三种内标（莠去津-D₅、DDT-D₈ 和 TPP）进行 GC/MS/MS 定量。类似地，使用浓度为 50 ng/g 的两种内标（4-硝基苯酚-D₄ 和西玛津-D₁₀）进行 LC/MS/MS 定量。目标物定量准确度和精密度 (RSD) 以及校准曲线线性的统计结果汇总于图 8。以下农药为离群值：氯甲喹啉酸、联苯胂酯和抑菌灵的回收率较低，氯甲喹啉酸和 2,4-D 的 RSD 较高，烯酰吗啉 I、多杀菌素 D、咪鲜胺、莫西菌素、噁草酮、马拉硫磷、三唑酮、苯酰菌胺、甲基吡啶磷、蝇毒磷和唑菌胺酯的校准曲线 R^2 介于 0.98–0.99 之间。

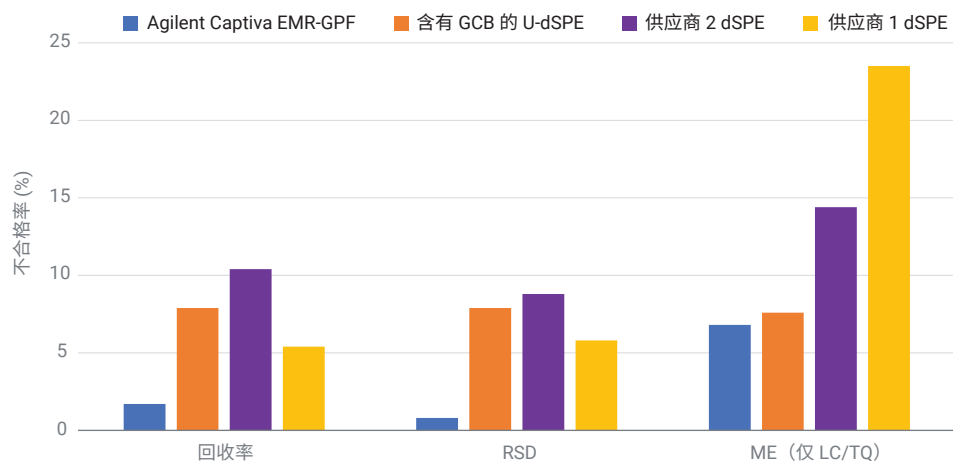


图 7. 比较不同方法之间的大量多类别、多残留农药 (230 种化合物) 的不合格率。回收率的可接受标准为 60%–120%，RSD 的可接受标准为 $\leq 20\%$ ，LC/MS/MS 基质效应 (ME) 的可接受标准为 70%–130%

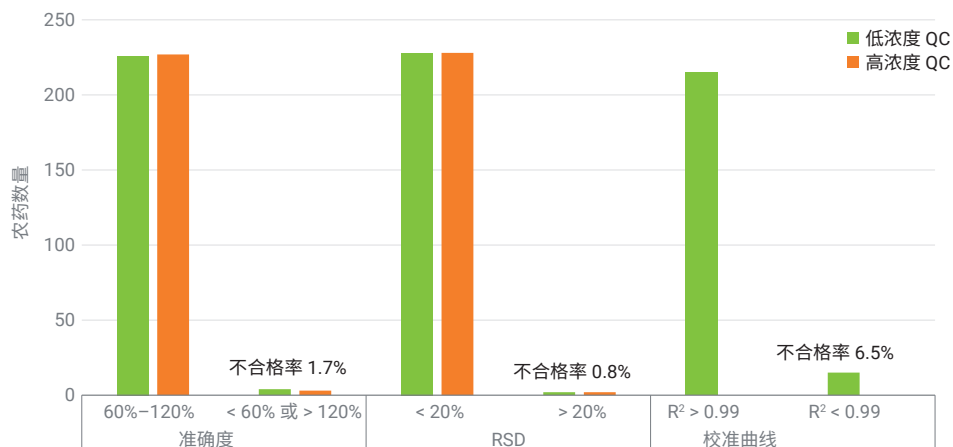


图 8. 通过 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 定量测定混合柿子椒中 230 种农药的方法验证结果汇总。使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒以及 Agilent Captiva EMR-GPF 直通式净化进行样品前处理

结论

本研究开发了一种简单、快速且可靠的方法，并通过对混合柿子椒中 230 种适合进行 LC 和 GC 分析的农药进行 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 分析进行了验证，该方法使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒进行萃取，然后使用 Agilent Captiva EMR-GPF 过滤柱进行直通式净化。与含有 GCB 的传统 dSPE 净化以及其他两种供应商的 dSPE 净化相比，这种新方法可实现简化、便捷的样品直通式净化。该方法可提供高选择性、高效的基质/色素去除，提高目标物回收率和重现性，并减少基质效应和干扰，从而提高了新鲜果蔬基质中大量农药分析的定量合格率。

参考文献

1. González-Curbelo, M. Á. et al. *Trends in Anal. Chem.* **2015**, 71, 169-185
2. Varela-Martínez, D. A. et al. *Liquid-Phase Extraction Handbooks in Separation Science* **2020**, Chp 14, 399–437
3. Zhao, L. et al. Multiclass Multiresidue Analysis of Veterinary Drugs in Meat using Enhanced Matrix Removal Lipid Cleanup and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatog. A* **2018**, 1549, 14–24
4. Lucas D., Zhao L. 使用 Agilent Captiva EMR-Lipid 样品净化产品和 LC/MS/MS 分析奶酪中的多种真菌毒素，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5991-8694ZHCN，**2017**
5. Zhao L.; Wei T. 使用 Captiva EMR-GPF 直通式净化和 GC/MS/MS 对浆果中的多类别多残留农药进行测定，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-4764ZHCN，**2022**
6. Zhao L.; Wei T. 使用 Captiva EMR-HCF 直通式净化和 LC/MS/MS 对春季沙拉菜中的多类别多残留农药进行测定，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-4765ZHCN，**2022**

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2022
2022 年 5 月 19 日，中国出版
5994-4767ZHCN