

测定春季沙拉菜中的多类别多残留农药

使用 Captiva EMR-HCF 通过式净化和 LC/MS/MS

作者

Limian Zhao 和 Ta-Chen Wei
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了用于分析春季沙拉菜中多类别多组分农药残留的方法的开发和验证。该方法包括使用 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-高叶绿素新鲜基质 (EMR-HCF) 进行通过式净化，然后进行 LC/MS/MS 分析。使用两种类型的 Captiva EMR-HCF (含有 NH_2 的 EMR-HCF1 和含有 PSA 的 EMR-HCF2) 进行方法性能评估。它们都能高效去除叶绿素，并显著减少与目标分析物之间不必要的相互作用，尤其适用于平面结构农药等敏感化合物。这两种类型的 EMR-HCF 过滤柱设计用于高叶绿素叶类蔬菜基质，并且对配方和柱床质量进行了优化。结果表明，在校准范围内，使用两种 Captiva EMR-HCF 过滤柱均有超过 96% 的农药回收率为 70%–120%，RSD < 20%，校准曲线 $R^2 > 0.99$ 。通过 LC-UV 进行的色素去除效果评估也表明，EMR-HCF 净化去除了 > 96% 的绿色以及黄色色素干扰物。

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。使用有机溶剂可以轻松萃取这些色素。如果不进一步去除色素共萃取物，将高色素含量的样品萃取物直接进样到检测仪器（例如 LC/MS/MS 或 GC/MS/MS）中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，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有效净化去除色素共萃取物非常重要。

石墨化炭黑 (GCB) 广泛用于样品前处理，以有效去除色素^[1,2]。许多分散式固相萃取 (dSPE) 试剂盒中都含有 GCB，在新鲜果蔬分析常用的 QuEChERS 萃取步骤之后使用。对于高叶绿素含量的叶类蔬菜，dSPE 试剂盒中使用的 GCB 含量相对较高，以提高色素去除效率。Agilent Bond Elut QuEChERS 含色素水果和蔬菜分散式 SPE 试剂盒 (AOAC 方法 (AP-dSPE)) 是高叶绿素含量新鲜基质净化的常用选择，其中针对每 1 mL 深绿色提取物，试剂盒中含有 50 mg GCB。但 AP-dSPE 净化可能会导致六氯苯和噻菌灵等平面结构农药大量损失。对于 Agilent Bond Elut QuEChERS 含色素水果和蔬菜 dSPE 试剂盒 (EN 方法)，每 1 mL 深绿色粗提物中含有的 GCB (7.5 mg) 要少得多。该产品配方可以提高平面结构农药的回收率，但

会显著降低叶绿素色素的去除效率。仅通过调整 dSPE 试剂盒中 GCB 的含量来平衡平面结构农药的回收率和叶绿素色素的去除效率具有挑战性。

对于高叶绿素含量新鲜基质，有两种 Captiva EMR-HCF 过滤柱可供选择，Carbon S 吸附剂与 NH₂ 以 1:1 的比例混合的 EMR-HCF1 过滤柱，或与 N-丙基乙二胺 (PSA) 以 1:1 混合的 EMR-HCF2 过滤柱，且柱床质量经过优化。这两个版本的 Captiva EMR-HCF 都可应用于类似应用，而且其使用方法也完全一样。这两种过滤柱均可提供出色的叶绿素去除效率和分析物回收率，因此可以简捷、可靠地替换当前的方法。本研究展示了在样品前处理中使用 Captiva EMR-HCF1 和 EMR-HCF2 过滤柱进行通过式净化，对春季沙拉菜中 138 种常见农药进行 LC/MS/MS 分析。春季沙拉菜是一种常见的叶类蔬菜沙拉，其中包含嫩生菜、菠菜、红绿长叶莴苣、橡树叶、甜菜、芝麻菜和菊苣等。选择该基质代表高叶绿素叶类基质，这是一种极具挑战性的含色素新鲜基质。

实验部分

化学品与试剂

农药标准品和内标 (IS) 以混标储备液的形式从安捷伦科技公司获得 (货号 5190-0551)，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

使用乙腈配制浓度为 10 µg/mL 的混合标准加标溶液 (138 种农药) 和混合 IS (两种 IS 化合物) 加标溶液，并储存于 -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

本研究使用 Agilent 1290 Infinity 液相色谱与 Agilent 6490 三重四极杆 LC/MS 的联用系统。Agilent 1290 Infinity 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)。联用的安捷伦三重四极杆液质联用系统 (G6490) 配备安捷伦喷射流 iFunnel 电喷雾离子源。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) (货号 5191-4101)、Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒 (货号 5982-5755)、含有 NH₂ 的 3 mL Agilent Captiva EMR-HCF1 (货号 5610-2088) 以及含有 PSA 的 3 mL Agilent Captiva EMR-HCF2 (货号 5610-2089)。

仪器条件

表 1 列出了 LC/MS/MS 条件，表 2 列出了目标分析物的动态多反应监测 (dMRM) 参数。图 1 显示了加标浓度为 100 ng/g 的春季沙拉菜样品中目标农药的典型 MRM 色谱图，使用 QuEChERS AOAC 萃取和 Captiva EMR-HCF1 净化对该样品进行处理，并使用表 1 中的 LC/MS/MS 条件进行分析。

表 1. Agilent 1290 Infinity 液相色谱和安捷伦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 (货号 959758-902) Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱, UHPLC 保护柱, 2.1 × 5 mm, 1.8 μm (货号 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. 目标农药的 dMRM 条件

| 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 |
|--------|----------|------------------|--------|------------------|--------|------------|----|
| 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 |
| 吡虫啉 | 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 |

| 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 |
|----------------|----------|------------------|--------|------------------|--------|------------|----|
| 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 | N/A | N/A | 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 |
| 啶嘧磺草胺 | 4.523 | 326.1 → 129 | 21 | 326.1 → 109 | 73 | 1 | 正 |
| 4-硝基苯酚 D4 (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-D10 (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 |
| 环氧嘧磺隆 | 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 |
| 氟霜唑 | 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 |
| 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 |
| 啶嘧磺隆 | 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-D5 (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 |

| 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 |
|---------|----------|------------------|--------|------------------|--------|------------|----|
| 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 |
| 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 |
| 啶酰菌胺 | 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 |
| 吡草特 | 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 |
| 乙氧喹 | 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 |

| 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 |
|--------|----------|------------------|--------|------------------|--------|------------|----|
| 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 |
| 氟蚁腴 | 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 |
| 啶氧菌酯 | 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 |
| 氰氟虫腴 | 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 |
| 氟啶胺 | 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 |
| 啶螨醚 | 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 |
| 哒螨灵 | 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 |

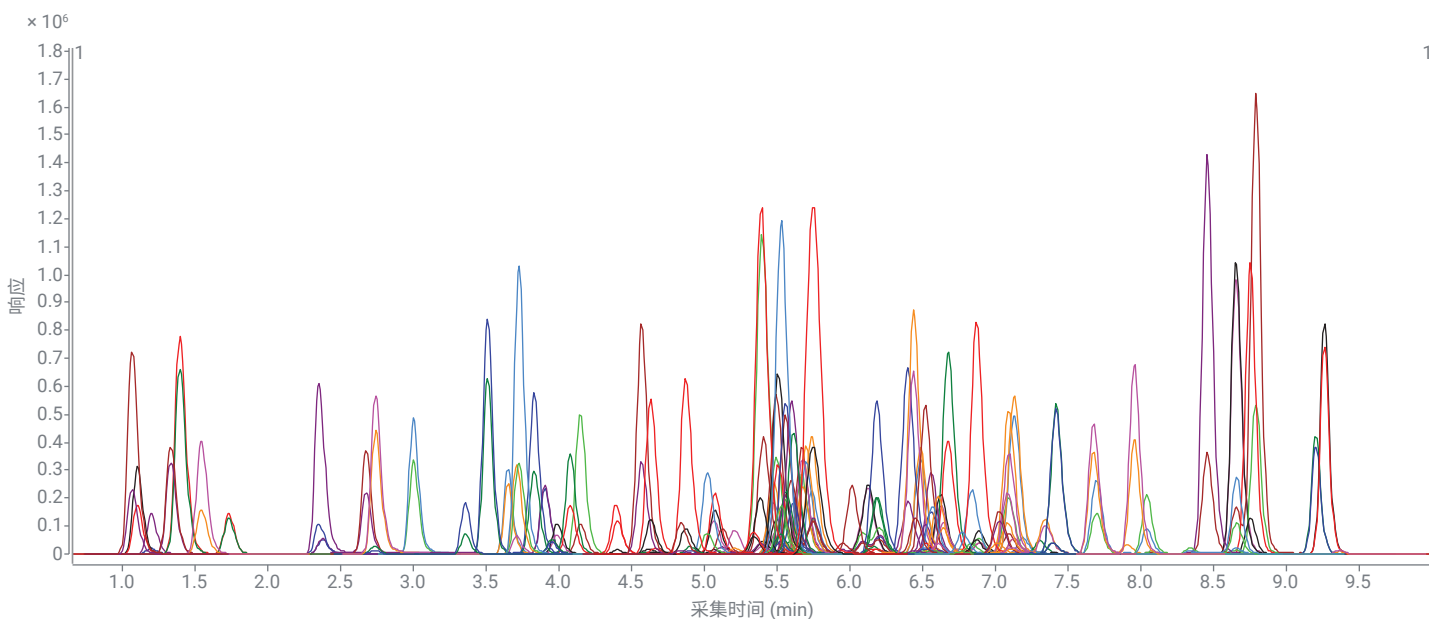


图 1. 提取的春季沙拉样品中加标浓度为 100 ng/g 的 130 种目标农药的 LC/MS/MS MRM 色谱图。使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒以及 Agilent Captiva EMR-HCF1 净化进行样品前处理

样品前处理

新鲜的有机春季沙拉菜购自当地市场。样品在-20 °C 下冷冻过夜，然后用研磨机进行均质化处理。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 °C 的冰箱中。将称取的春季沙拉菜样品 (15 g) 解冻，然后按照 QuEChERS AOAC 方法进行萃取。将粗提物上样至 3 mL Captiva EMR-HCF1 过滤柱或 Captiva EMR-HCF2 过滤柱中进行通过式净化。然后用水将样品洗脱液稀释，获得溶于 20:80 ACN/水的最终样品。稀释后的样品可直接进行 LC/MS/MS 分析。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 25-30 分钟。

方法性能评估

本研究分别评估了使用 Captiva EMR-HCF1 或 EMR-HCF2 净化的新型样品前处理方法在春季沙拉菜基质色素去除、目标物回收率和重现性、基质匹配校准曲线线性以及定量限 (LOQ) 方面的性能。为了评估回收率、重现性和基质效应研究，用春季沙拉菜样品匀浆制备 10 ng/g 的预加标质量控制 (PR-QC) 样品，一式六份。然后按照流程制备加标样品和基质空白样品。用基质空白制备 10 ng/mL 的后加标 QC (PO-QC)。以 10 ng/mL 的浓度直接对试剂空白 (萃取溶剂) 加标，制备溶剂

标样。每种 QC 平行制备 6 份。使用 PR-QC 和 PO-QC 中相应目标物的峰面积比计算目标物回收率。使用 PR-QC 中的峰面积计算样品前处理方法的重现性 RSD。使用 PO-QC 和溶剂标样中相应目标物的峰面积比计算目标物基质效应。通过以

500 ng/mL 的浓度对春季沙拉菜基质空白提取物进行后加标来评估基质匹配校准曲线线性和 LOQ。方法准确度和精密度验证包括用于定量的两种加标浓度的 PR-QC: 10 ng/g (低浓度 QC) 和 100 ng/g (高浓度 QC)。由保留时间和 MRM 离子对确定分析物鉴定、确认和定量结果。

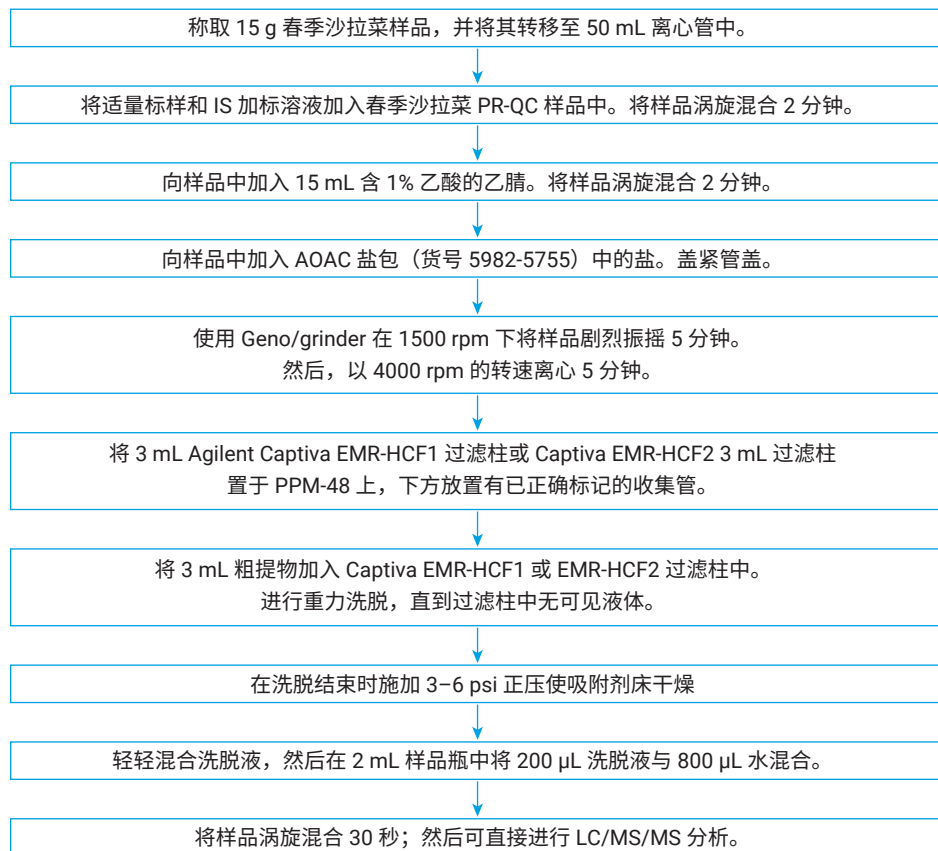


图 2. 使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取和 Agilent Captiva EMR-HCF1 或 EMR-HCF2 通过式净化的春季沙拉菜样品前处理流程

结果与讨论

Carbon S 吸附剂和 Captiva EMR 通过式净化

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，这种改进的吸附剂可为植物源性样品基质提供相同或更好的色素去除效果，并显著提高敏感目标分析物的回收率。因此，Carbon S 吸附剂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-Lipid 产品引入了 Captiva EMR 通过式净化方法。EMR-Lipid 通过式净化方法可为脂质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、多组分分析，因为基质净

化的原理是选择性去除不必要的基质干扰物，从而大大降低对目标物回收率的影响。与传统的 dSPE 净化相比，通过式净化提供了简化的工作流程步骤，例如无需进行 dSPE 管的开盖和旋盖、涡旋和离心。使用 Captiva EMR-Lipid 产品进行通过式净化已广泛用于食品中脂肪基质的 LC/MS/MS 分析^[3-5]。

新型 Carbon S 吸附剂使安捷伦进一步扩充了 Captiva EMR 系列产品，从而为植物源性样品基质（包括新鲜和干性基质）提供高选择性且高效的基质通过式净化。针对各种复杂的植物源性样品基质开发了五款采用优化配方的新型 Captiva EMR 过滤柱。表 3 列出了所有 Captiva EMR 过滤柱的详细说明及其相关植物源性基质的建议。

吸附剂配方的优化，是基于对多组分目标物回收率和基质净化的全面评估和衡量。根据不同的基质，这些 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 EMR 过滤柱中都不包含 dSPE 试剂盒中常用的无水 MgSO₄ 粉末。因为研究表明，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，从而导致一些不稳定农药的损失。对于 LC 和 LC/MS 分析，EMR 净化后的样品洗脱液可以用水稀释后进样或直接进样。

本研究中使用的新鲜样品基质春季沙拉菜被认为是一种高叶绿素含量的新鲜基质。因此，3 mL Captiva EMR-HCF1 和 EMR-HCF2 过滤柱均适用于在 QuEChERS 萃取后进行样品基质净化。

表 3. Agilent Captiva EMR 过滤柱及其关于不同植物源性基质中农药分析的建议

| 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 |
| 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 Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒实施标准 QuEChERS 萃取方法，然后使用含有 NH₂ 的 Captiva EMR-HCF1 或含有 PSA 的 Captiva EMR-HCF2 进行通过式净化，如图 2 所示。通过重力进行洗脱，3 mL 沙拉菜粗提物大约需要 10 分钟。当对相同数量的样品进行净化时，与 dSPE 净化相比，EMR 通过式净化流程可节省 30%–40% 的时间。此外，通过式净化操作简单，更具用户友好性，使样品前处理更加高效。

样品前处理方法性能评估

Captiva EMR-HCF1 和 EMR-HCF2 均设计用于高叶绿素新鲜样品基质的通过式净化。在 QuEChERS 萃取后，我们评估了两种过滤柱对春季沙拉菜样品的净化效果。将新的通过式净化方法与含有 GCB 的传统 AOAC 色素 dSPE（含有 GCB 的 AP-dSPE）净化以及其他的使用聚合物吸附剂去除色素的竞争 dSPE 产品净化方法进行了全面比较。然后使用春季沙拉菜基质验证了两种 Captiva EMR-HCF 净化方法的定量准确度和精密度，以及校准曲线线性和 LOQ。

A. 净化方法性能比较

评估不同的净化方法包括色素去除效率、分析物回收率、重现性和基质效应的比较。色素去除评估基于颜色比较和 450 nm 处的 LC-UV 吸收，结果如图 3 所示。可以看出，在 Captiva EMR-HCF1 和 EMR-HCF2 通过式净化以及使用含有 GCB 的 AP-dSPE 净化后，所有三种样品提取物的颜色均为浅黄色到中黄色，根据 UV 450 nm 处的吸收，色素去除率 > 95%。竞争 dSPE 产品净化方法的最终提取物仍然呈绿色，根据 UV 450 nm 处的吸收，色素去除率 < 60%。Captiva EMR-HCF1 净化 (98%) 的色素去除率略高于 Captiva EMR-HCF2 净化 (97%)，两种 Captiva EMR-HCF 净化方法的色素去除率均略高于含有 GCB 的 AP-dSPE 净化 (95%)。

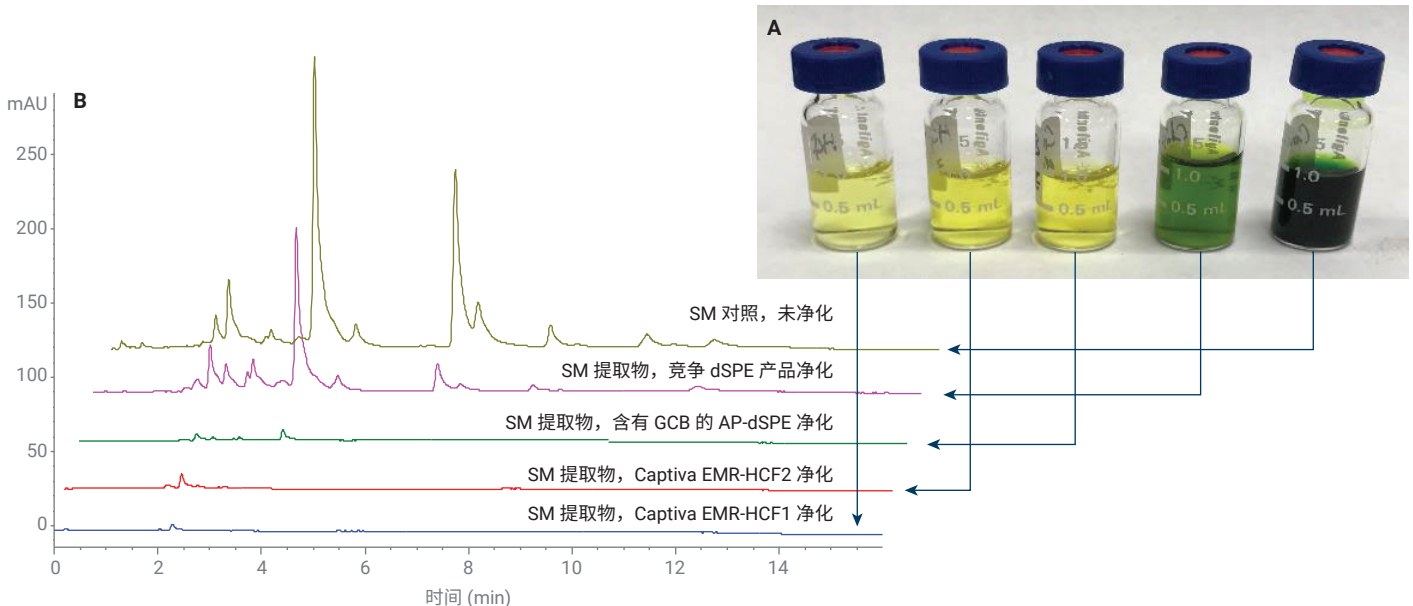


图 3. 春季沙拉菜 (SM) 基质样品色素去除效率展示。(A) 提取样品的颜色对比。(B) 提取春季沙拉菜样品的 LC-UV ($\lambda = 450 \text{ nm}$) 叠加色谱图

分析物回收率、RSD 和基质效应的统计结果汇总如图 4 所示，其中包括合格/不合格目标分析物的数量以及不合格率 (%)。分析物回收率的合格标准为 70%–120%，不合格标准为 < 70% 或 > 120%；RSD 的合格标准为 ≤ 20%，不合格标准为 > 20%；基质效应的合格标准为 80%–120%，不合格标准为 < 80% 或 > 120%。总体而言，

Captiva EMR-HCF1 和 EMR-HCF2 均提供了出色的总体目标物回收率和重现性结果，并且不合格率低于含有 GCB 的传统 AP-dSPE 和竞争 dSPE 产品。Captiva EMR-HCF1 过滤柱的基质效应略优于 Captiva EMR-HCF2 过滤柱。相比之下，含有 GCB 的 AP-dSPE 的基质效应结果最好，但其分析物回收率和重现性不合格率明显更高。

结果清楚地表明，使用该净化方法会显著降低分析物的回收率，这在应用中会导致诸多问题。竞争 dSPE 产品净化方法的目标物回收率高于含有 GCB 的 AP-dSPE 净化，但色素/基质去除效率显著降低，因此总体基质效应更高。

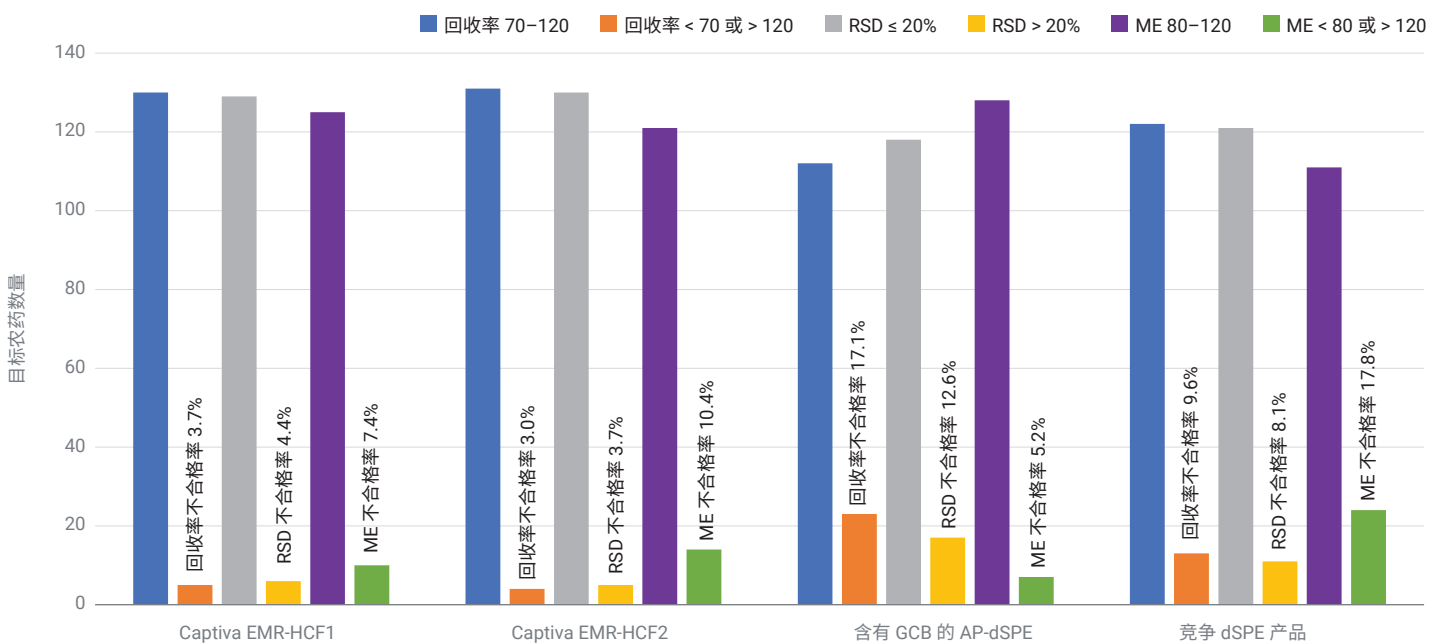


图 4. 使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取和不同净化方法处理的春季沙拉菜样品中目标农药回收率、RSD 和基质效应 (ME) 的统计对比。春季沙拉菜中加标浓度为 10 ng/g

图 5 比较了四种不同净化方法下各种敏感目标分析物的回收率。从这些结果中可以看出：(a) 含有 NH₂ 的 Captiva EMR-HCF1 和含有 PSA 的 Captiva EMR-HCF2 通过式净化提供的回收率大致相同，只有几种敏感目标分析物存在细微差异。(b) 与含有 GCB 的传统 AP-dSPE 以及竞争 dSPE 产品净化方法相比，两种 Captiva EMR-HCF 通过式净化方法均显著提高了回收率。不仅典型平面结构化合物（例如噻菌灵、啉菌环胺和氯吡脞等）的回收率得到提高，

酸性或碱性农药（例如 2,4-D、MCPA、烟啉磺隆和环啉磺隆等）的回收率也有所提高。这些敏感化合物回收率的提高归功于以下两个因素：首先，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。它使吸附剂与其他化合物之间的相互作用更加可控，从而显著提高相互作用的选择性并减少吸附剂与目标分子之间不必要的相互作用。其次，通过式净化排除了同时的 MgSO₄ 去除水，为敏感化合物提供了更好的缓冲保护，从

而防止它们在净化过程中损失。Captiva EMR-HCF 通过式净化可更广泛地提高其他敏感农药的回收率，使其成为更适用于食品中大量多类别多组分农药残留分析的样品净化方法。(c) 竞争 dSPE 产品净化方法为一些敏感目标物提供了更高的回收率，但其他敏感目标物的回收率仍然较低。此外，还在色素去除效率和基质离子抑制效应方面造成了显著的影响。

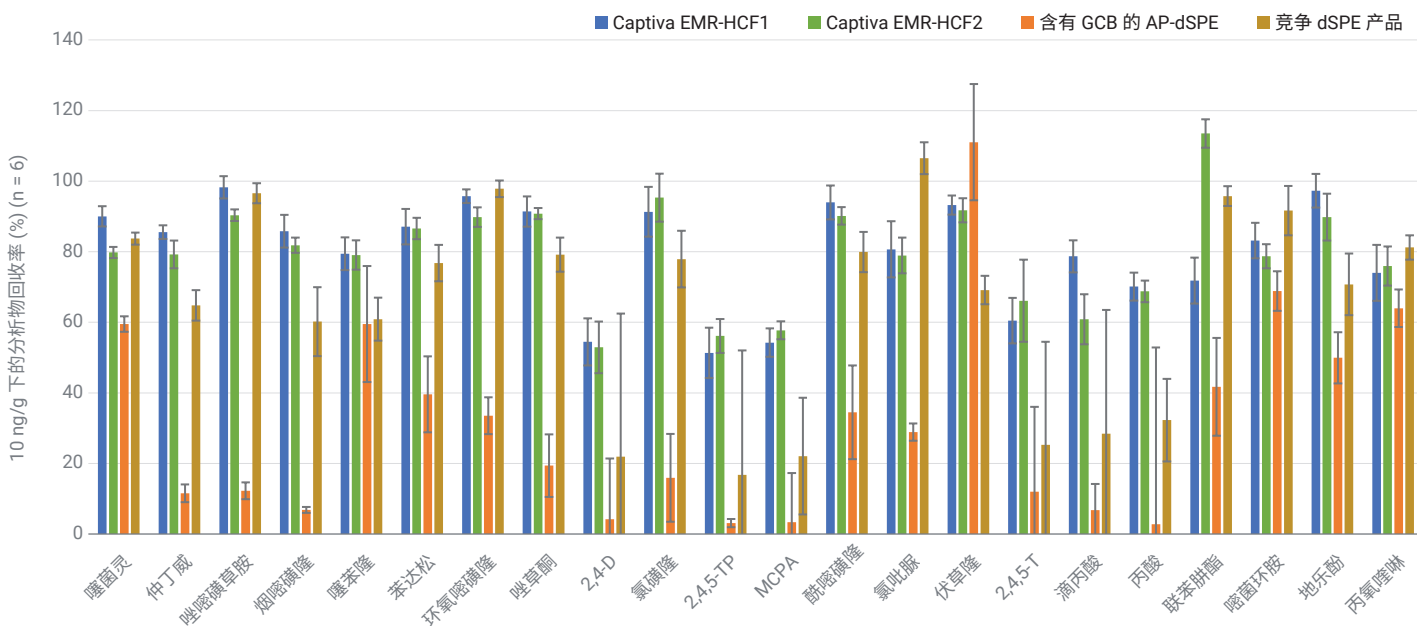


图 5. 使用不同净化方法处理的样品中敏感目标农药的回收率结果比较

B. 方法定量验证：在春季沙拉菜中使用两种浓度（10 ng/g 和 100 ng/g）的预加标 QC 对方法定量性能进行了验证。配制了 9 个基质匹配校准标样，覆盖了春季沙拉菜中浓度为 0.5–500 ng/g 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 50 ng/g 的三种内标（4-硝基苯酚-D₄、西玛津-D₁₀ 和

莠去津-D₅）进行定量。使用含有 NH₂ 的 Captiva EMR-HCF1 和含有 PSA 的 Captiva EMR-HCF2 净化在两种加标浓度下获得的目标物分析准确度和精密度 (RSD%) 结果汇总于图 6。结果表明，两种 Captiva EMR-HCF 净化方法在高浓度和低浓度加标下为 > 95% 的目标分析物提供了大致相同的准确度和精密度。离群值主要集中在

少数酸性农药，包括 2,4-D、2,4,5-TP、MCPA、2,4,5-T、滴丙酸和丙酸，但与其他净化方法相比，准确度 (50%–70%) 和 RSD 仍然可接受且更出色。基质匹配校准曲线线性和定量下限 (LLOQ) 汇总于表 4。

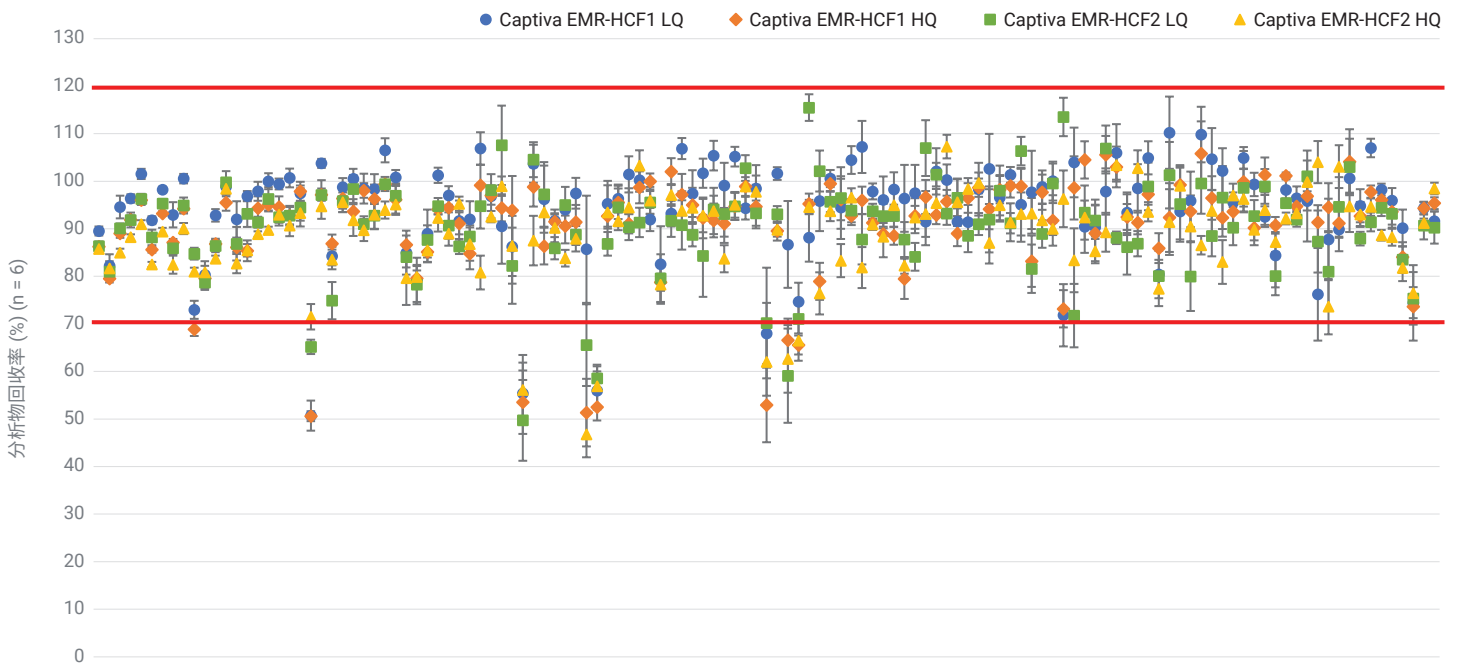


图 6. 春季沙拉菜中目标农药的准确度和精密度结果。两种预加标浓度分别为 10 ng/g (LQ) 和 100 ng/g (HQ)。使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒以及 Agilent Captiva EMR-HCF1 或 Captiva EMR-HCF2 净化处理样品

表 4. 春季沙拉菜中方法基质匹配校准曲线和检测限结果汇总

| 目标农药名称 | 含有 NH ₂ 的 Agilent Captiva EMR-HCF1 净化 | | | 含有 PSA 的 Agilent Captiva EMR-HCF2 净化 | | |
|--------------------|--|-------------|----------------|--------------------------------------|-------------|----------------|
| | LLOQ (ng/g) | HLOQ (ng/g) | R ² | LLOQ (ng/g) | HLOQ (ng/g) | R ² |
| 甲胺磷 | 0.5 | 500 | 0.9985 | 0.5 | 500 | 0.9962 |
| 吡蚜酮 | 0.5 | 500 | 0.9991 | 0.5 | 500 | 0.9974 |
| 高灭磷 | 0.5 | 500 | 0.9971 | 0.5 | 500 | 0.9962 |
| 氧化乐果 | 0.5 | 500 | 0.9978 | 0.5 | 500 | 0.9963 |
| 灭害威 | 0.5 | 500 | 0.9978 | 0.5 | 500 | 0.9963 |
| 霜霉威 | 0.5 | 500 | 0.9949 | 0.5 | 500 | 0.9962 |
| 呋虫胺 | 0.5 | 500 | 0.9947 | 0.5 | 500 | 0.9976 |
| 多菌灵 | 0.5 | 500 | 0.9971 | 0.5 | 500 | 0.9962 |
| 久效磷 | 0.5 | 500 | 0.9986 | 0.5 | 500 | 0.9971 |
| 烯啶虫胺 | 0.5 | 500 | 0.9981 | 0.5 | 500 | 0.9979 |
| 噻菌灵 | 0.5 | 500 | 0.9975 | 0.5 | 500 | 0.9936 |
| 麦穗宁 | 0.5 | 500 | 0.9983 | 0.5 | 500 | 0.9958 |
| 噻虫嗪 | 0.5 | 500 | 0.9979 | 0.5 | 500 | 0.9956 |
| 霜脲氰 | 0.5 | 500 | 0.9981 | 0.5 | 500 | 0.9983 |
| 兹克威 | 0.5 | 500 | 0.9988 | 0.5 | 500 | 0.9966 |
| 乙菌定 | 0.5 | 500 | 0.9955 | 0.5 | 500 | 0.9963 |
| 苯噻草酮 | 0.5 | 500 | 0.9954 | 0.5 | 500 | 0.9960 |
| 非草隆 | 0.5 | 500 | 0.9958 | 0.5 | 500 | 0.9958 |
| 杀草敏 | 0.5 | 500 | 0.9959 | 0.5 | 500 | 0.9959 |
| 吡虫啉 | 0.5 | 500 | 0.9973 | 0.5 | 500 | 0.9977 |
| 螨啉胺 | 0.5 | 500 | 0.9980 | 0.5 | 500 | 0.9939 |
| 乐果 | 0.5 | 500 | 0.9969 | 0.5 | 500 | 0.9923 |
| 仲丁威 | 0.5 | 500 | 0.9923 | 0.5 | 500 | 0.9943 |
| 啶虫脒 | 0.5 | 500 | 0.9966 | 0.5 | 500 | 0.9956 |
| 甲磺隆 | 0.5 | 500 | 0.9921 | 0.5 | 500 | 0.9938 |
| 啶嘧磺草胺 | 0.5 | 500 | 0.9993 | 0.5 | 500 | 0.9972 |
| 丁噻隆 ¹ | 0.5 | 250 | 0.9980 | 0.5 | 500 | 0.9912 |
| 4-硝基苯酚 | 0.5 | 500 | 0.9961 | 0.5 | 500 | 0.9948 |
| 噻虫啉 | 0.5 | 500 | 0.9967 | 0.5 | 500 | 0.9966 |
| 烟嘧磺隆 | 0.5 | 500 | 0.9961 | 0.5 | 500 | 0.9947 |
| 噻苯隆 | 0.5 | 500 | 0.9938 | 0.5 | 500 | 0.9912 |
| 密草通 | 0.5 | 500 | 0.9903 | 0.5 | 500 | 0.9927 |
| 抑霉唑 | 0.5 | 500 | 0.9924 | 0.5 | 500 | 0.9975 |
| 苯达松 | 0.5 | 500 | 0.9954 | 0.5 | 500 | 0.9940 |
| 环氧嘧磺隆 | 0.5 | 500 | 0.9965 | 0.5 | 500 | 0.9905 |
| 唑草酮 | 0.5 | 500 | 0.9959 | 0.5 | 500 | 0.9966 |
| 环草定 | 0.5 | 500 | 0.9932 | 0.5 | 500 | 0.9911 |
| 噻草酮 | 0.5 | 500 | 0.9902 | 0.5 | 500 | 0.9917 |
| 氰霜唑 | 0.5 | 500 | 0.9913 | 0.5 | 500 | 0.9907 |
| 残杀威 | 0.5 | 500 | 0.9909 | 0.5 | 500 | 0.9912 |
| 甜菜宁 | 0.5 | 500 | 0.9938 | 0.5 | 500 | 0.9922 |
| 2,4-D ¹ | 1 | 500 | 0.9968 | 1 | 500 | 0.9949 |
| 氯磺隆 ¹ | 0.5 | 500 | 0.9931 | 0.5 | 400 | 0.9932 |
| 噻唑隆 ¹ | 0.5 | 250 | 0.9962 | 0.5 | 250 | 0.9937 |

| 目标农药名称 | 含有 NH ₂ 的 Agilent Captiva EMR-HCF1 净化 | | | 含有 PSA 的 Agilent Captiva EMR-HCF2 净化 | | |
|----------------------|--|-------------|----------------|--------------------------------------|-------------|----------------|
| | LLOQ (ng/g) | HLOQ (ng/g) | R ² | LLOQ (ng/g) | HLOQ (ng/g) | R ² |
| 二氧威 | 0.5 | 250 | 0.9906 | 0.5 | 500 | 0.9967 |
| 克百威 ¹ | 0.5 | 250 | 0.9977 | 0.5 | 500 | 0.9936 |
| 2,4,5-TP | 1 | 100 | 0.9956 | 1 | 250 | 0.9940 |
| MCPA ¹ | 0.5 | 250 | 0.9936 | 0.5 | 500 | 0.9962 |
| 环莠隆 | 0.5 | 500 | 0.9933 | 0.5 | 500 | 0.9900 |
| 酰嘧磺隆 | 0.5 | 500 | 0.9967 | 0.5 | 500 | 0.9907 |
| 粉唑醇 | 0.5 | 500 | 0.9963 | 0.5 | 500 | 0.9937 |
| 甲萘威 | 0.5 | 500 | 0.9919 | 0.5 | 500 | 0.9924 |
| 绿麦隆 ¹ | 0.5 | 250 | 0.9901 | 0.5 | 250 | 0.9921 |
| 比锈灵 ¹ | 0.5 | 100 | 0.9914 | 0.5 | 100 | 0.9965 |
| 伏草隆 | 0.5 | 500 | 0.9937 | 0.5 | 500 | 0.9925 |
| 氯吡啶 | 0.5 | 500 | 0.9948 | 0.5 | 500 | 0.9940 |
| 噻唑磷 | 0.5 | 500 | 0.9958 | 0.5 | 500 | 0.9936 |
| 阿扎康唑 | 0.5 | 500 | 0.9943 | 0.5 | 500 | 0.9946 |
| 盖草津 | 0.5 | 500 | 0.9936 | 0.5 | 500 | 0.9941 |
| DEET | 0.5 | 500 | 0.9919 | 0.5 | 250 | 0.9936 |
| 苯锈定 | 0.5 | 500 | 0.9922 | 0.5 | 500 | 0.9949 |
| 菱锈灵 | 0.5 | 500 | 0.9933 | 0.5 | 500 | 0.9940 |
| 敌草隆 | 0.5 | 500 | 0.9918 | 0.5 | 500 | 0.9935 |
| 2,4,5-T ¹ | 1 | 500 | 0.9960 | 1 | 500 | 0.9913 |
| 螺环菌胺 | 0.5 | 500 | 0.9928 | 0.5 | 500 | 0.9933 |
| 滴丙酸 ¹ | 5 | 500 | 0.9955 | 5 | 500 | 0.9954 |
| 丙酸 | 0.5 | 500 | 0.9930 | 0.5 | 500 | 0.9924 |
| 溴谷隆 | 0.5 | 500 | 0.9916 | 0.5 | 250 | 0.9964 |
| 烯酰吗啉 I | 0.5 | 500 | 0.9924 | 0.5 | 250 | 0.9951 |
| 二甲草胺 | 0.5 | 500 | 0.9952 | 0.5 | 500 | 0.9956 |
| 氯虫苯甲酰胺 | 0.5 | 500 | 0.9936 | 0.5 | 500 | 0.9944 |
| 异恶草松 | 0.5 | 500 | 0.9924 | 0.5 | 500 | 0.9935 |
| 烯酰吗啉 II | 0.5 | 500 | 0.9928 | 0.5 | 500 | 0.9964 |
| 环唑醇 | 0.5 | 500 | 0.9919 | 0.5 | 500 | 0.9937 |
| 咪霜灵 | 0.5 | 250 | 0.9984 | 0.5 | 250 | 0.9927 |
| 枯草隆 | 0.5 | 500 | 0.9952 | 0.5 | 500 | 0.9932 |
| 丙森锌 | 0.5 | 500 | 0.9904 | 0.5 | 500 | 0.9919 |
| 氯虫酰胺 | 0.5 | 500 | 0.9923 | 0.5 | 250 | 0.9927 |
| 多杀菌素 A ² | 10 | 500 | 0.9935 | 10 | 500 | 0.9913 |
| 利谷隆 ¹ | 0.5 | 250 | 0.9944 | 0.5 | 500 | 0.9945 |
| 苯线磷 | 0.5 | 500 | 0.9948 | 0.5 | 500 | 0.9939 |
| 猛杀威 | 0.5 | 500 | 0.9968 | 0.5 | 500 | 0.9936 |
| 腈菌唑 | 0.5 | 500 | 0.9970 | 0.5 | 500 | 0.9916 |
| 双炔酰菌胺 ¹ | 0.5 | 500 | 0.9963 | 0.5 | 250 | 0.9909 |
| 啶菌酯 | 0.5 | 500 | 0.9969 | 0.5 | 500 | 0.9929 |
| 咪唑菌酮 ¹ | 0.5 | 100 | 0.9941 | 0.5 | 250 | 0.9931 |
| 啶酰菌胺 ¹ | 0.5 | 250 | 0.9926 | 0.5 | 400 | 0.9960 |
| 氟吡菌胺 ¹ | 0.5 | 500 | 0.9957 | 0.5 | 250 | 0.9982 |
| 多杀菌素 D ¹ | 1 | 500 | 0.9968 | 1 | 500 | 0.9941 |

| 目标农药名称 | 含有 NH ₂ 的 Agilent Captiva EMR-HCF1 净化 | | | 含有 PSA 的 Agilent Captiva EMR-HCF2 净化 | | |
|-------------------|--|-------------|----------------|--------------------------------------|-------------|----------------|
| | LLOQ (ng/g) | HLOQ (ng/g) | R ² | LLOQ (ng/g) | HLOQ (ng/g) | R ² |
| 异恶酰草胺 | 0.5 | 500 | 0.9948 | 0.5 | 500 | 0.9883 |
| 联苯肼酯 | 0.5 | 500 | 0.9913 | 0.5 | 500 | 0.9937 |
| 戊菌唑 | 0.5 | 500 | 0.9936 | 0.5 | 500 | 0.9935 |
| 吡草特 | 0.5 | 500 | 0.9953 | 0.5 | 500 | 0.9923 |
| 除虫脲 ¹ | 0.5 | 250 | 0.9905 | 0.5 | 500 | 0.9937 |
| 乙氧喹 ² | 100 | 500 | 0.9887 | 100 | 500 | 0.9887 |
| 氟啶菌酯 | 0.5 | 500 | 0.9918 | 0.5 | 500 | 0.9973 |
| 咪鲜胺 | 0.5 | 500 | 0.9939 | 0.5 | 500 | 0.9926 |
| 稻瘟灵 | 0.5 | 500 | 0.9977 | 0.5 | 500 | 0.9938 |
| 氟噻草胺 ¹ | 0.5 | 250 | 0.9909 | 0.5 | 250 | 0.9879 |
| 鱼藤酮 | 0.5 | 500 | 0.9836 | 0.5 | 500 | 0.9901 |
| 醚菌胺 ¹ | 0.5 | 250 | 0.9959 | 0.5 | 500 | 0.9935 |
| 啉菌环胺 | 0.5 | 500 | 0.9940 | 0.5 | 500 | 0.9919 |
| 莫西菌素 ¹ | 10 | 500 | 0.9947 | 10 | 500 | 0.9976 |
| 乙基谷硫磷 | 0.5 | 500 | 0.9931 | 0.5 | 500 | 0.9924 |
| 虫酰肼 | 0.5 | 500 | 0.9973 | 0.5 | 500 | 0.9950 |
| 氟虫双酰胺 | 0.5 | 400 | 0.9912 | 0.5 | 500 | 0.9931 |
| 氟丁酰草胺 | 0.5 | 500 | 0.9970 | 0.5 | 500 | 0.9921 |
| 氟铃脲 ¹ | 5 | 500 | 0.9966 | 5 | 500 | 0.9955 |
| 地乐酚 | 0.5 | 500 | 0.9930 | 0.5 | 500 | 0.9971 |
| 醚菌酯 | 0.5 | 500 | 0.9946 | 0.5 | 500 | 0.9963 |
| 啉氧菌酯 ¹ | 0.5 | 500 | 0.9961 | 0.5 | 250 | 0.9970 |
| 唑菌胺酯 | 0.5 | 500 | 0.9928 | 0.5 | 500 | 0.9930 |
| 甲基异柳磷 | 0.5 | 500 | 0.9901 | 0.5 | 500 | 0.9956 |
| 吡氟草胺 | 0.5 | 500 | 0.9970 | 0.5 | 500 | 0.9965 |
| 肟菌酯 ¹ | 0.5 | 500 | 0.9927 | 0.5 | 250 | 0.9925 |
| 苯菌酮 | 0.5 | 500 | 0.9948 | 0.5 | 500 | 0.9972 |
| 氰氟虫脲 ¹ | 5 | 500 | 0.9993 | 5 | 500 | 0.9945 |
| 环草敌 | 0.5 | 500 | 0.9959 | 0.5 | 500 | 0.9946 |
| 氟啶胺 | 0.5 | 500 | 0.9954 | 0.5 | 500 | 0.9948 |
| 双硫磷 | 0.5 | 500 | 0.9935 | 0.5 | 500 | 0.9934 |
| 啶螨醚 | 0.5 | 250 | 0.9943 | 0.5 | 500 | 0.9952 |
| 吡丙醚 | 0.5 | 250 | 0.9937 | 0.5 | 250 | 0.9902 |
| 噻螨酮 | 0.5 | 100 | 0.9926 | 0.5 | 250 | 0.9927 |
| 肟草酮 | 0.5 | 500 | 0.9957 | 0.5 | 500 | 0.9947 |
| 噻嗪酮 | 0.5 | 250 | 0.9973 | 0.5 | 500 | 0.9944 |
| 唑螨酯 | 0.5 | 250 | 0.9907 | 0.5 | 250 | 0.9956 |
| 丙氧喹啉 | 0.5 | 500 | 0.9963 | 0.5 | 500 | 0.9961 |
| 吡螨灵 | 0.5 | 500 | 0.9977 | 0.5 | 500 | 0.9953 |
| 螺螨酯 | 0.5 | 500 | 0.9954 | 0.5 | 500 | 0.9954 |

¹ 由于基质中的分析物灵敏度欠佳或高浓度端不符合可接受标准，修改了动态校准范围

² 由于基质影响导致 LLOQ 升高

结论

本研究开发了两种简单、快速且可靠的方法，并通过对春季沙拉菜中 138 种适合 LC 分析的农药进行 LC/MS/MS 分析进行了验证，这两种方法使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取，然后使用 Agilent Captiva EMR-HCF1 或 Captiva EMR-HCF2 过滤柱进行通过式净化。两种新型 Captiva EMR-HCF 净化方法均可实现简单、便捷的通过式样品净化，能够高效且选择性地去除高叶绿素叶类基质中的色素，并显著提高敏感农药的回收率和重现性。在可接受标准方面，定量结果表明，综合考虑目标物回收率和 RSD 结果，两种 Captiva EMR-HCF 净化方法的合格率均 > 95%。将 Captiva EMR-HCF 净化方法与含有 GCB 的传统 Agilent Bond Elut QuEChERS 含色素水果和蔬菜 dSPE 试剂盒（AOAC 方法）以及用于色素去除的竞争 dSPE 产品净化方法进行了比较。结果表明，Captiva EMR-HCF 通过式净化可提高敏感农药的回收率和重现性，提供相同或更高的色素去除效率，降低基质效应，并提高高叶绿素叶类基质中大量目标物分析的总体合格率。两种 Captiva EMR-HCF 净化方法的用途相似，并且可以轻松应用于当前的前处理方案。

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. Zou, A. 等.使用 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统分析食品中农药残留的全面 LC/MS/MS 工作流程，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-2370ZHCN，**2020**
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. *et al. Multi-class Multi-residue Analysis of Veterinary Drugs in Meat using Enhanced Matrix Removal Lipid Cleanup and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, J. Chromatogra. A* **2018**, *1549*, 14–24

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

DE70520309

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2022
2022 年 11 月 28 日，中国出版
5994-4765ZHCN

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

