

# Waters™

應用手冊

## Novel Extraction Techniques with ACQUITY UPLC with 2D Technology: Part I Pesticides Screening in Drinking Water

---

Jacob Samuel, Sabra R. Botch-Jones, Claude R. Mallet

波士頓大學醫學院, Waters Corporation



Abstract

---

This application demonstrated the effectiveness of two extraction process, single stage captive and triple stage captive for pesticides screening by 2D LC ToF in drinking water.

## Benefits

- Fast 30-minute extraction protocol
- Trace level detection at parts per trillion
- 90 second homogenization

## Introduction

Many countries around the world have strict regulatory guide lines for drinking water quality. To satisfy legislative requirements, analytical methods have been developed to monitor a wide range of contaminants at trace levels using analytical techniques such as gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) or liquid chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry (LC-MS/MS).

Trace level analysis at ppt (part per trillion) constitute the bulk of the work load for the majority of testing laboratories worldwide. Current analytical techniques use a combination of extraction procedures, often requiring an enrichment process and accurate detection for any given target analyte. As such, large sample volumes are usually extracted using various manual extraction methods (i.e., solid-phase extraction (SPE), liquid-liquid, etc.) and are concentrated into a smaller volume. As an example, a typical extraction method usually starts with a 500 mL of sample and ending up with a final volume of a 100  $\mu$ L (5000:1 enrichment ratio). If higher sensitivity is required, the only alternative left is to process larger sample volume but will require an increase in time and manual labor.

In recent years, efforts are now being diverted to investigate effective screening methods with high resolution Time-of-Flight (ToF) instruments and with the capability of reaching sub ppb (part per billion) levels. With current single chromatography separation setup and the inherent low sensitivity of ToF instrument compared to tandem quadrupole MS, this demand is quite difficult to achieve. As such, a new analytical strategy is needed to reach those goals. This application will discuss the performance of 2D LC-QToF setup for the analysis of pesticides residues in drinking water at sub ppb level. With an enrichment factor of 20:1 from a rapid fractionation sample preparation protocol using two mixed mode sorbents, the gap between method and instrument limits of quantitation (LoQ) can be eliminated with large volume injection. Furthermore, by using an ~~At-column dilution 2D LC configuration, 100% organic solvent extracts can be injected directly, thus eliminating~~

all evaporation and reconstitution steps from any sample preparation protocol.<sup>1-4</sup>

## Experimental

Two MRM transitions, quantification and confirmation, for each pesticide were selected and optimized. The MRM conditions are listed in Table 1.

For this application, finding the optimum extraction and chromatographic condition for this multi-residue analysis posed a significant challenge. The chromatographic conditions were tested on several trapping chemistries (Oasis HLB, XBridge C<sub>18</sub>, and XBridge C<sub>8</sub>) and separation chemistries (BEH C<sub>18</sub>) The loading (low pH, high pH, and neutral pH) and eluting mobile phase (MeOH + 0.5% formic acid and ACN + 0.5% formic acid) were also optimized using an automated 6x6 process.

All pesticides standards were purchased from Sigma Aldrich. The extraction process was performed on pre-conditioned reversed-phase sorbent Oasis HLB SPE Cartridge, 6 cc, 150 mg, (p/n: 186003365) for the captive extraction or a dual mixed-mode Oasis MCX SPE Cartridge, 6 cc, 150 mg (p/n: 186000256) and MAX SPE Cartridge, 6 cc, 150 mg, (p/n: 186000369) for the screening extraction.

### Chromatography and MS/MS conditions

#### Loading conditions

Column:	Oasis HLB Direct Connect HP, 20 µm, 2.1 × 30 mm (p/n: 186005231)
Loading:	MilliQ water (pH 7, no additives)
Flow rate:	2 mL/min
At-column dilution:	5% (0.1 mL/min loading pump and 2 mL/min diluting pump)

#### UPLC conditions

UPLC system:	ACQUITY UPLC with 2D Technology configured for "Trap and Elute" with At-column dilution
Runtime:	10 min
Column:	ACQUITY UPLC BEH C <sub>18</sub> , 1.7 μm, 2.1 × 50 mm (p/n: 176000863)
Column temp.:	60 °C
Mobile phase A:	Water + 0.5% formic acid
Mobile phase B:	Acetonitrile + 0.5% formic acid
Elution:	5-minute linear gradient from 5% (B) to 95% (B)
Flow rate:	0.500 mL/min (Elution pump)
Injection volume:	100 μL

## MS conditions

MS system:	Xevo TQ-S
Ionization mode:	ESI positive
Capillary voltage:	3.0 kV
Cone voltage:	90.0 V
Source temp.:	150 °C
Desolvation temp.:	550 °C

Desolvation gas: 1100 L/hr

Cone gas: 50 L/hr

Phenyl Urea	MW	Cone (V)	Parent mass	Quant	CID	Qual	CID
Siduron	232.3	30	233.1	137.0	15	94.0	20
Dimefuron	338.8	30	339.0	72.1	25	166.9	20
Chlorobromoureon	293.5	30	294.9	205.9	20	182.0	15
Difenoaxuron	286.3	30	287.1	72.1	20	123.1	20
Fluometuron	232.2	30	233.0	72.1	20	46.1	15
Thidiazuron	220.3	30	221.0	102.0	15	128.0	15
Metobromuron	259.1	30	258.9	169.9	20	148.0	10
Chloroxuron	290.7	30	291.0	72.0	20	164.0	15
Thifensulfuron methyl	387.4	30	388.0	167.0	20	204.9	25
Isoproturon	206.3	30	207.2	72.1	15	165.0	20
Monolinuron	214.6	30	215.1	126.1	15	148.1	10
Tribenuron methyl	395.4	30	396.1	155.1	20	181.0	20
Monuron	198.7	30	199.1	72.0	15	46.1	15
Diuron	233.1	30	233.0	72.1	15	46.1	15
Buturon	236.7	30	236.7	84.1	15	126.0	30
Metsulfuron methyl	381.4	30	382.1	167.0	15	199.0	30
Linuron	249.1	30	249.0	159.9	20	182.0	15
Chlortoluron	212.7	30	213.1	72.0	15	46.1	15
Fenuron	164.2	30	165.9	72.1	15	46.1	15
Metoxuron	228.7	30	229.2	72.1	15	46.1	20
<b>Triazole</b>							
Itraconazole	705.6	30	705.1	392.1	30	432.1	30
Fluconazole	306.3	30	307.1	238.1	15	220.1	15
Ketoconazole	531.4	30	531.1	82.1	40	489.1	35
Voriconazole	349.3	30	350.1	127.0	30	281.1	15
Posaconazole	700.8	30	701.3	683.2	30	127.0	60
Ravuconazole	437.5	30	438.0	224.0	20	215.0	20
Difenoconazole	406.3	30	406.1	250.9	30	337.0	15
Propiconazole	342.2	30	342.1	159.0	25	69.1	20
Cyproconazole	291.8	30	292.1	70.0	15	125.0	25
Prothioconazole	344.3	30	344.1	326.0	10	189.0	20
Tebuconazole	307.8	30	308.2	70.0	20	125.0	30
Carbendazim	191.2	30	192.1	160.0	15	132.1	30
<b>Organophosphorus</b>							
Chlorpyrifos	350.6	30	349.8	96.9	30	197.9	20
Parathion methyl	263.2	30	263.9	125.0	20	231.9	15
Azinphos methyl	317.3	20	318.0	132.0	15	125.0	20
Dicrotophos	237.2	30	238.0	112.1	15	193.0	10
Diazinon	304.3	30	305.0	169.0	15	153.0	15
Dimethoate	229.3	30	230.1	198.9	10	125.0	20
Azinphos ethyl	345.4	30	346.1	96.9	25	137.0	25
Dichlorvos	221.0	30	220.9	109.0	15	79.0	25
Malathion	330.4	30	331.0	127.1	10	99.1	20
Fenitrothion	277.2	30	277.9	125.1	20	246.1	15
Parathion	291.3	30	292.1	235.9	15	94.0	30
Propetamphos	281.3	30	282.1	138.0	20	156.0	15
Mevinphos	224.2	30	225.0	127.0	15	193.0	5
<b>Carbamate</b>							
Aldicarb sulfoxide	206.3	15	207.1	89.0	15	132.0	5
Oxamyl	219.3	30	242.1	72.0	15	121.0	10
Aldicarb	190.3	30	213.1	89.1	15	116.0	10
Methiocarb sulfone	257.3	30	258.1	122.0	15	201.0	10
Aldicarb sulfone	222.3	30	223.1	86.1	15	148.0	10
Aminocarb	208.3	30	209.2	152.1	15	137.0	20
Carbofuran	221.3	30	222.1	165.0	10	123.1	20
Prosulfocarb	251.4	30	252.1	91.0	15	128.1	10
Methiocarb	225.3	30	226.1	169.0	10	121.0	20
Fenobucarb	207.3	30	208.2	95.0	15	152.0	10
Carbetamide	236.3	30	237.2	118.1	10	192.0	10
Carbofuran-3-cto	235.2	30	236.2	179.0	10	161.0	15
Fenoxycarb	301.3	30	302.1	88.0	20	116.1	10
Carbaryl	201.2	30	202.1	145.0	10	127.0	25
Carbofuran-3-hydroxy	237.3	30	238.2	181.0	10	163.0	15
Methiocarb sulfoxide	241.3	30	242.1	185.0	15	122.1	25
<b>Triazines</b>							
Atrazine-desethyl-desisopropyl	145.6	30	146.1	79.0	15	104.0	15
Propazine	229.7	30	230.2	146.0	20	188.0	15
Ametryn	227.3	30	228.2	186.0	20	96.0	25
Terbutryn	241.4	30	242.2	186.0	20	91.0	25
Trietazine	229.7	30	230.2	99.0	25	132.0	20
Atrazine-desisopropyl 2 hydroxy	155.2	30	156.1	86.0	15	69.0	20
Prometryn	241.4	30	242.2	158.0	25	200.0	20
Atrazine-desethyl	187.6	30	188.1	146.0	15	79.0	25
Terbuthylazine	229.7	30	230.2	174.0	15	96.0	25
Simetryn	213.3	30	214.1	124.1	20	96.0	20
Simazine	201.7	30	202.2	132.0	20	124.1	15
Atrazine	215.7	30	216.1	174.0	15	96.0	25
Atrazine desisopropyl	173.6	30	174.1	132.0	20	96.0	15
<b>Others</b>							
Florasulam	359.3	30	360.1	129.0	25	192.0	15
Propyzamide	256.1	30	256.1	189.9	15	172.9	20
Asulam	230.2	30	231.1	156.0	10	92.0	20
Bentazon	240.3	30	241.1	199.0	10	107.1	20
Flufenacet	363.3	30	364.1	152.0	20	194.1	10
Diflufenican	394.3	30	395.1	266.0	25	246.0	35
Pendimethalin	281.3	30	282.2	212.1	10	194.0	20
Flusilazole	315.4	30	316.2	247.0	20	165.0	25
Chloridazon	221.6	30	222.1	103.9	20	92.0	25
Bromoxynil	276.9	30	275.0	129.0	15	234.9	15

Table 1. MRM transitions for

all pesticides.

## Results and Discussion

## Sample preparation

The monitoring of pesticide residues in drinking water is a vital necessity for every nation worldwide. Access to clean and drinking water quality is the EPA primary focus in United State and began with the Safe Drinking Water Act in 1974. Pesticides analysis in drinking water sample is a time and laborious process, with the bulk of the work consumed by lengthy sample preparation protocols. In most instances, due to low detection requirement (sub ppb levels), high enrichment extraction protocol must be used to bring target pesticides concentration level in a sample up to detection level compatible with current separation and detection techniques. As such, most extraction methods will incorporate up to 1000:1 enrichment factor to add up to 1000-fold sensitivity increase for quantification. In practical terms, large volumes of a raw sample must be concentrated to an extreme low volume; the most popular method will utilize a 1000 mL starting sample volume to a final extract of 1 mL, thus providing the necessary 1000:1 enrichment factor. Several extraction methods can be used, liquid-liquid and solid-phase extraction are amongst the most utilized for this type of application. Regarding SPE, this technique offers a wider performance than liquid-liquid extraction; in most applications SPE is the favoured method but not without difficulties. With SPE, once a sorbent bed is conditioned, a target volume of water sample will be loaded to ensure total and maximum contact with solid particles for extraction of target analyte. This step is crucial and requires a minimum flow rate per bed mass. With regards to high enrichment extraction, SPE bed mass in the 50 mg and higher range are the most common and avoids breakthrough effects due to saturation with smaller bed size. With the SPE barrel format, coarse filters are used for the top and bottom to ensure that the bed density remains compact. With those facts in mind, the loading flow rate is usually set between 5 to 10 mL/min and can be set with proper valve setting on a vacuum manifold. For a typical 1000 mL drinking water sample loaded at 10 mL/min, it will take roughly two hours for the entire sample to interact with the sorbent bed.

However, if the water sample contains high level of organic matter (Total Organic Content or TOC), the top filter fritz will collect all particulate in the sample and will cause a restriction effect over time, meaning that the loading flow rate will drop at a lower value. With increasing level of TOC's, the first 100 mL of the sample is usually loaded at optimum flow rate but will rapidly drop to extreme low values and increases the loading time. For example, a tap water sample can take up to 8 hours of loading time, and up to 15 hours for a surface water sample. With a typical lengthy extraction process associated with high enrichment protocol, it inevitably led to the creation of multi-residue applications.

This type of enrichment protocol is linked to the limitation of single dimensional separation technique. The low volume injection restriction (10  $\mu$ L) is a necessity to avoid volume or mass overload during the injection sequence when combined with a single dimension chromatography platform. Recent development in multi-dimensional

chromatography offers the option to create customizable configurations for a specific workflow, thus leading to the possibility to create novel extraction protocols. The 2D LC with At-column dilution configuration offers the option of large volume injection without the distorted peak shape effect due to volume overload. This particular configuration also offers the particularity to inject aqueous and organic solvent extracts at any percentage. Previous works describes the technique in detail. Ultimately, a water extraction protocol using a 2D LC-MS/MS platform is completed in minutes instead of hours. Since a large volume can be injected (up to 1000  $\mu$ L) on column, the loading sample volume during the extraction process can also be reduced to strict minimum. For example, using a 20 mL sample volume with a final elution at 2 mL can lead to a 500  $\mu$ L injection of a 100% organic extract, thus producing the same 1000:1 enrichment (See Figure 1). The added benefit is the 2 mL loading time and the elimination of the dry down step, in most application the evaporation with nitrogen stream is simply eliminated from the protocol. If higher enrichment is required, up to 200 mL of sample can be use and while maintaining the total extraction time below 30 minutes.

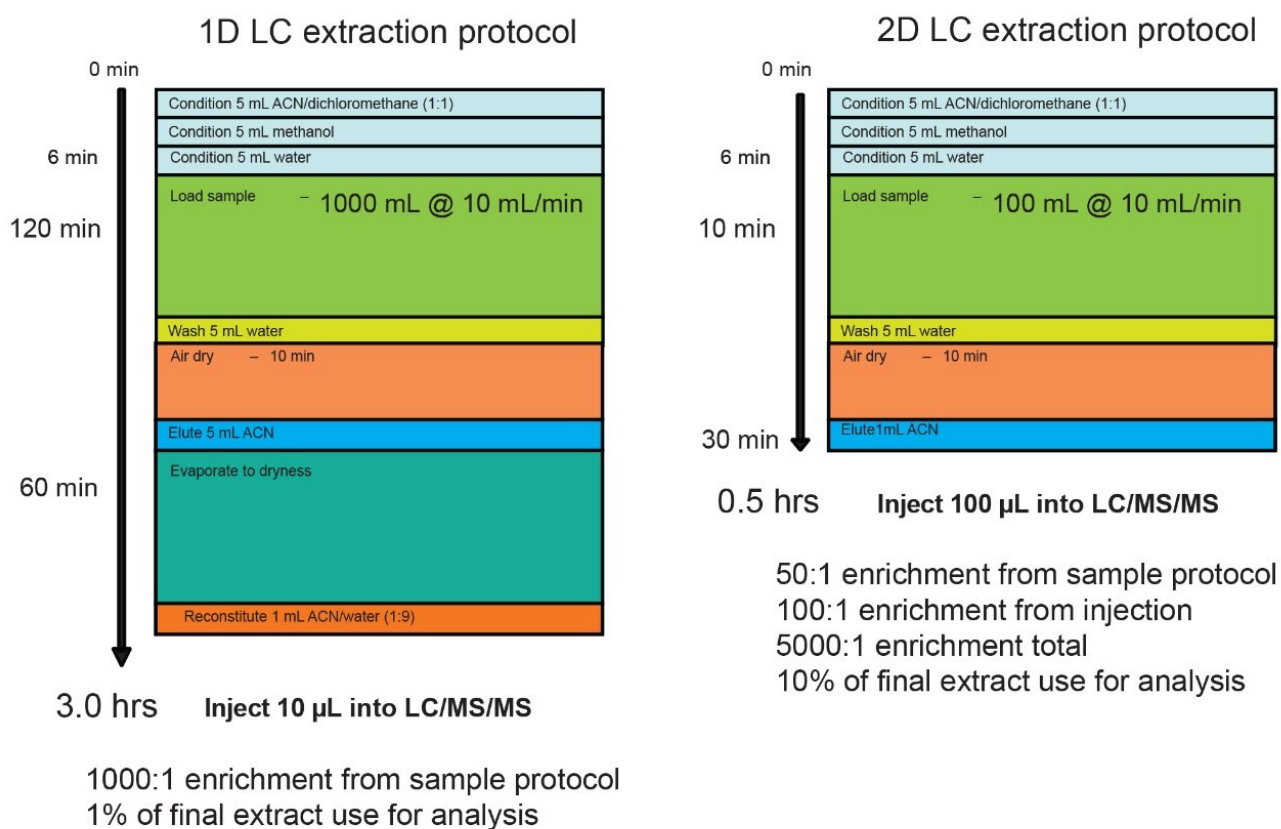


Figure 1. 1D LC protocol vs 2D LC protocol.

## Separation and Detection

The application started by the selection of several pesticides classified in groups according to their chemical and



physical properties. Close to 90 pesticide, spread over common classes (Organophosphorus, carbamates, triazines, phenyl ureas, triazoles, and organochlorine, etc.) were dissolved into stock solutions (1 mg/mL) and infused for MRM identification (1 µg/mL). The following step focused on the optimization of each pesticide according to a 2D LC 6 × 6 elution schemes with both aqueous and organic extracts (See Table 1). From those results, comes the task to identify which methods will yield a Gaussian peak shape for quantitation. The process starts by identifying which conditions will give a signal versus no signal. In Figure 2, all 36 methods for one target analyte are displayed according to their method number and the corresponding results. For this application, a red box signifies an absence of signal, either due to breakthrough effect during loading or poor solubility during elution. For those conditions giving a quantifiable option, a green box will signify a Gaussian peak shape. Any peak distortion such as, leading, tailing, broad, split and raise baseline (RB) will be flag by a yellow box. Therefore, with Azinphos-methyl as an example, one method gave a red flag for water extract only, three methods gave a yellow flag and 33 methods produce a quantifiable peak shape. This means that this molecule will produce a good signal for a wide range of conditions. When the application requires a broader range of analytes, it is at that point that a keen understanding of the chemical and physical diversity will have a major impact of the final method selection. As an example, in Figure 3, one target analyte from six different classes of pesticides are selected across nine methods, it becomes clear that as the number of target analytes increase for a multi-residue analysis, it will be difficult to select one multi-residue separation conditions and will therefore favour a multi-method approach. Once of the results are tabulated, the task focused on the method selection. In Figure 4, all results producing a Gaussian peak shape with highest intensities are highlighted with a green box for a full score.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Azinphos-methyl (water)	e5	e6	e5	e5	e5	e4	e5	e5	e5
Azinphos-methyl (ACN)	e6	e6	e5	e5	e5	e5	e6	e6	e5
Azinphos-methyl (MeOH)	e6	e6	e5	e5	e5	e5	e6	e6	e5
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Azinphos-methyl (water)	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5
Azinphos-methyl (ACN)	e6	e6	e5	e5	e5	e5	e6	e5	e5
Azinphos-methyl (MeOH)	e6	e6	e5	e6	e5	e5	e6	e6	e5
	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Azinphos-methyl (water)	e5	e5	tail	e5	e5		e5	e5	tail
Azinphos-methyl (ACN)	e5	e6	tail	e5	e6	blob	e5	e6	tail
Azinphos-methyl (MeOH)	e5	e6	tail	e5	e6	blob	e5	e6	tail
	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Azinphos-methyl (water)	e5	e5	tail	e5	e5	tail	e5	e5	RB
Azinphos-methyl (ACN)	e6	e6	tail	e5	e6	tail	e5	e6	tail
Azinphos-methyl (MeOH)	e6	e6	tail	e5	e6	tail	e5	e6	tail

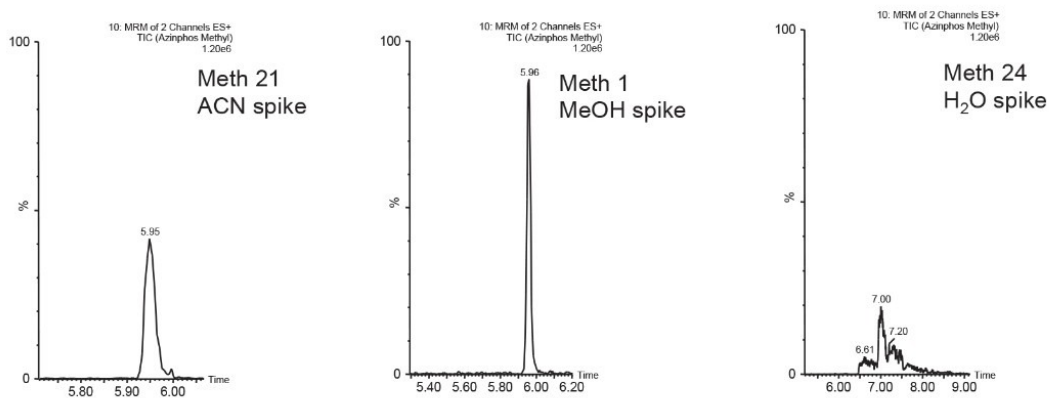


Figure 2. 6 x 6 grid results for azinphos-methyl.

<b>Organophosphorous</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Azinphos-methyl (water)	e5	e6	e5	e5	e5	e4	e5	e5	e5
Azinphos-methyl (ACN)	e6	e6	e5	e5	e5	e5	e6	e6	e5
Azinphos-methyl (MeOH)	e6	e6	e5	e5	e5	e5	e6	e6	e5
<b>Carbarmate</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Carbofuran (water)	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Carbofuran (ACN)	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Carbofuran (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
<b>Phenyl Urea</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Diuron (water)	e6	e6	e6	e7	e6	e7	e6	e7	e7
Diuron (ACN)	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Diuron (MeOH)	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7
<b>Triazole</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Carbendazim (water)			e5	e6	e5	e6	e5	e4	e6
Carbendazim (ACN)			e5	e5	e6	e6			e6
Carbendazim (MeOH)			e5	e6	e6	e6	e4	e4	e6
<b>Triazine</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Atrazine (water)	e6	e6	e6	e8	e8	e8	e7	e8	e7
Atrazine (ACN)	e6	e6	e6	e8	e8	e8	e7	e8	e7
Atrazine (MeOH)	e6	e6	e6	e8	e8	e8	e7	e8	e7
<b>Others</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Bromoxynil (water)							e4 MP	split	e4 MP
Bromoxynil (ACN)							e4 MP	split	e4 MP
Bromoxynil (MeOH)							e4 MP	split	e4 MP

Figure 3. 6 x 6 grid results for one target analyte from each selected class of pesticide.

	Azinphos-Methyl		Azinphos-Ethyl		Mevinphos		Parathion		Parathion-Methyl		Propylamphos		Dichlorvos		Dimethoate		Malathion		Diazinon		Fenitrothion		Dicrotophos		Chlorpyrifos		
	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	MeOH	ACN	
<b>ACN pH 3</b>																										13	
1- C8 pH 3																										13	
2- C18 pH 3																										13	
3- HLB pH3																										13	
4- C8 pH 7																										13	
5- C18 pH 7																										13	
6- HLB pH 7																										13	
7- C8 pH 10																										13	
8- C18 pH 10																										13	
9- HLB pH 10																										13	
<b>ACN pH 10</b>																										13	
10- C8 pH 3																										13	
11- C18 pH 3																										13	
12- HLB pH 3																										12	
13- C8 pH 7																										12	
14- C18 pH 7																										13	
15- HLB pH 7																										12	
16- C8 pH 10																										12	
17- C18 pH 10																										13	
18- HLB pH 10																										12	
<b>MeOH pH 3</b>																										13	
19- C8 pH 3																										12	
20- C18 pH 3																										3	
21- HLB pH3																										13	
22- C8 pH 7																										3	
23- C18 pH 7																										13	
24- HLB pH 7																										1	
25- C8 pH 10																										13	
26- C18 pH 10																										13	
27- HLB pH 10																										2	
<b>MeOH pH 10</b>																										13	
28- C8 pH 3																										13	
29- C18 pH 3																										13	
30- HLB pH 3																										13	
31- C8 pH 7																										13	
32- C18 pH 7																										13	
33- HLB pH 7																										13	
34- C8 pH 10																										13	
35- C18 pH 10																										13	
36- HLB pH 10																										13	



Figure 4. MRM transition for organophosphorous pesticides.

The blue box gives the option to select conditions to widen the selection choice. The column on the right side tabulates how many pesticides in total and creates a final score for each method. By combining the final scores for each group (see Figure 5), it becomes apparent that one single method will not be sufficient and opting for a multi-methods approach will yield a higher coverage.

- Group 1 – Method 9
- Group 2 – Method 5 (14) & 9 (12)
- Group 3 – Method 14 & 5
- Group 4 – Method 14
- Group 5 – Method 14
- Group 6 – Method 12 (9)

Green box: highest signal

	Group 1 (13)	Group 2 (14)	Group 3 (20)	Group 4 (12)	Group 5 (14)	Group 6 (10)
<b>ACN pH 3</b>						
1- C8 pH 3	13	13	19	10	13	8
2- C18 pH 3	13	12	20	10	14	7
3- HLB pH3	13	12	19	11	14	8
4- C8 pH 7	13	12	20	11	13	8
<b>5- C18 pH 7</b>	13	14	20	11	13	9
6- HLB pH 7	13	12	19	11	13	7
7- C8 pH 10	13	12	19	10	14	7
8- C18 pH 10	13	13	20	10	14	7
<b>9- HLB pH 10</b>	13	12	15	11	14	6
<b>ACN pH 10</b>						
10- C8 pH 3	13	12		11	13	8
11- C18 pH 3	13	13	20	11	13	8
<b>12- HLB pH 3</b>	12	9	17	11	13	9
13- C8 pH 7	12	12	20	12	13	10
<b>14- C18 pH 7</b>	13	13	20	12	13	8
15- HLB pH 7	12	11	20	11	13	10
16- C8 pH 10	12	12	20	10	13	8
17- C18 pH 10	13	14	20	11	13	8
18- HLB pH 10	12	11	19	11	14	8
<b>MeOH pH 3</b>						
19- C8 pH 3	13	11	19	10	13	8
20- C18 pH 3	12	13	20	10	13	8
21- HLB pH3	3		4	3	6	1
22- C8 pH 7	13	13	19	10	13	7
23- C18 pH 7	13	14	20	11	13	8
24- HLB pH 7	1	12	1	7	6	2
25- C8 pH 10	13	12	16	11	14	7
26- C18 pH 10	13	12	19	11	14	7
27- HLB pH 10	2	1	3	9	7	3
<b>MeOH pH 10</b>						
28- C8 pH 3	13	11	18	9	13	8
29- C18 pH 3	13	12	19	10	13	8
30- HLB pH 3		2	4	7	4	6
31- C8 pH 7	13	10	20	9	13	9
32- C18 pH 7	13	13	20	10	13	7
33- HLB pH 7		1	4	8	6	7
34- C8 pH 10	13	11	18	10	13	8
35- C18 pH 10	13	13	19	11	13	8
36- HLB pH 10		1		8	7	5

Figure 5. Cumulative 6 × 6 hit for all selected class of pesticides.

### Single stage captive extraction

Once the LC and MS optimization phase were completed, the next step focused on the sample cleanup and enrichment of the application. In this instance, since the target matrix is very low on the complexity scale (class A matrix), the extraction protocol will require a low to a mild cleanup methodology.

In this application, the first extraction technique we evaluated was the captive extraction approach. The technique, as the name states, utilizes a sorbent that will capture target analytes during the loading phase. The sorbent could be any type of reversed-phase, HILIC, ion-exchange or affinity sorbent as the main retention

mechanism. For this work, we opted for a reversed-phase sorbent. The next phase of the extraction process targets the removal of interferences while keeping the target analyte safely bound to the sorbent, thus avoiding a breakthrough effect and potential low recovery values for the target analyte. In order to isolate a target analyte from a high complex sample, understanding its retention profile on a given sorbent can lead to utilize various elution parameters (i.e., pH, polarity, solubility, etc.) to create a narrow elution profile for the target analyte and with the least amount of co-eluting interference. Since the introduction of polymer base extraction sorbent with a wide pH range than widely used silica-ligand sorbent, the pH extension capability will lead to a 3D elution profile with solubility and pH (See Figure 6). The result, in Figure 7, shows a single pesticide of the organophosphorus class with acetonitrile and methanol as elution solvents with a high pH (ammonium hydroxide) and low pH (formic acid) variant. With the acetonitrile or methanol elution, dichlorvos does not show any typical basic moieties (ex: secondary amine) or acidic moieties (ex: carboxylic acid). For example, if the target analyte behaves as a basic entity, at high pH elution, it will take a higher percentage of organic solvent for a complete elution with the molecule in neutral state. At low pH, with the molecule in ionized form, it is expected to have a complete elution at a lower percentage value. In this instance, dichlorvos with acetonitrile seems to follow the profile of a basic entity. The results for methanol should follow the same trend but at different elution percentages (higher or lower), thus factoring in the solubility of dichlorvos in acetonitrile versus methanol. However, for methanol the high pH vs. low pH elution is not showcasing the expected separation profile, rather poor recovery at high pH and a wider distribution and at higher percentages.

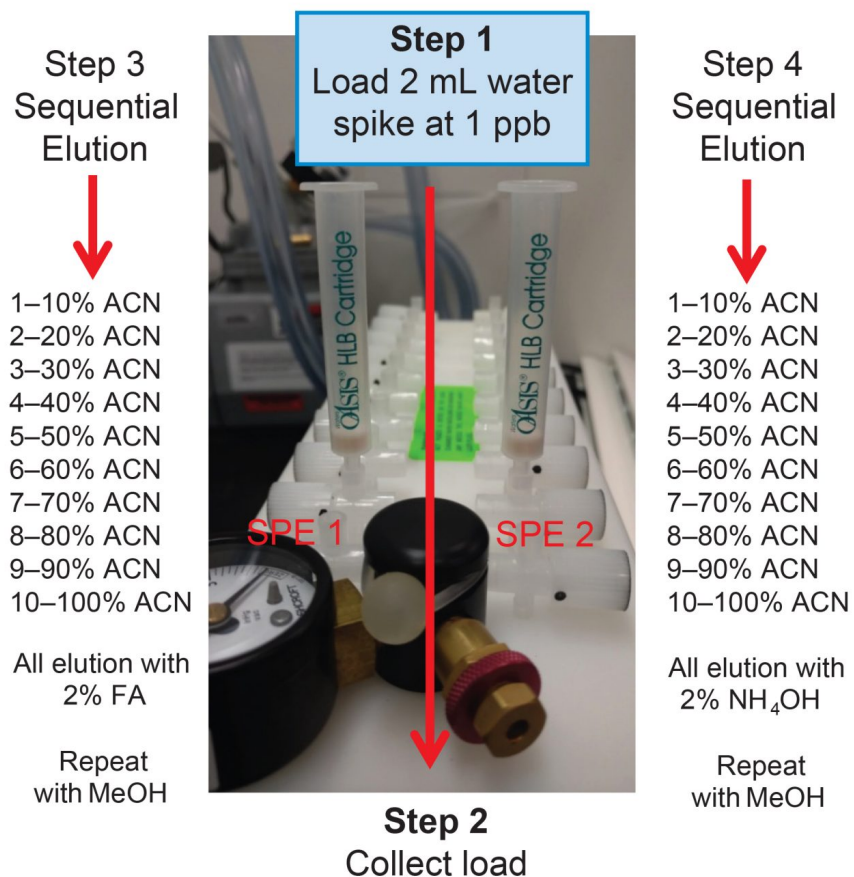
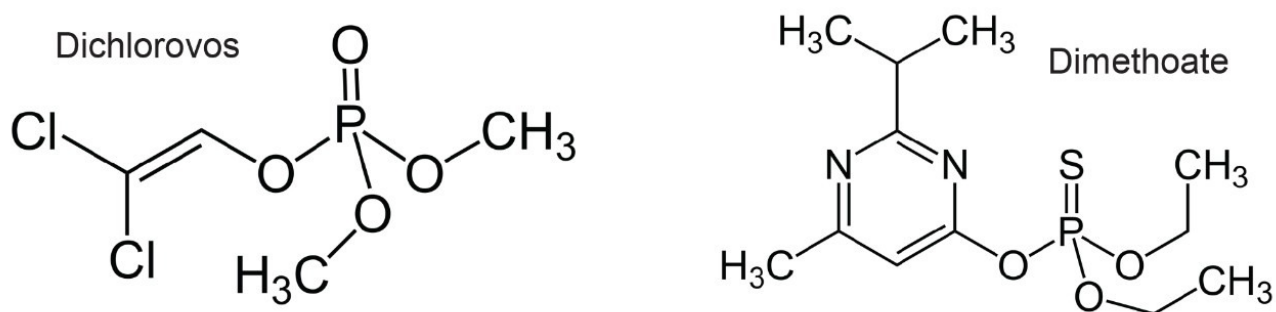


Figure 6. Single stage 2D extraction protocol.



OP		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
<b>Dichlorvos</b>	ACN pH 10	0.16	0.11	4.52	92.89	1.32	0.30	0.21	0.07	0.14	0.23	0.05
<b>Dichlorvos</b>	ACN pH 3	0.04	0.03	20.97	78.26	0.32	0.09	0.04	0.04	0.03	0.05	0.13
<b>Dichlorvos</b>	MeOH pH 10	1.59	1.59	1.59	50.49	1.59	3.50	6.73	8.16	0.42	8.68	15.65
<b>Dichlorvos</b>	MeOH pH 3	0.02	0.01	0.04	0.10	12.89	78.46	8.06	0.15	0.05	0.15	0.08
<b>Diazinon</b>	ACN pH 10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.48	48.66	43.36	5.53	0.89	0.52	0.51
<b>Diazinon</b>	ACN pH 3	0.01	0.02	0.02	7.23	74.74	12.99	2.07	0.81	0.64	0.47	0.99
<b>Diazinon</b>	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	0.28	0.02	0.13	0.14	1.63	37.91	45.79	14.08
<b>Diazinon</b>	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	37.53	52.16	10.19

Figure 7. Single stage 2D extraction protocol results for dichlorvos and diazinon.

As for the second target analyte, the elution profile of dimethoate shows a typical basic functionality but at higher elution percentage, and the same with methanol. Clearly, this experiment indicates the behavior of both target analytes, dichlorvos is an early eluter and dimethoate is a late eluter. From an extraction point of view, if a multi residue application with a single isolation method, the gap between the wash and elution steps will most likely be very wide thus resulting in poor performance. The HLB 2D results for all pesticides in this study are listed in Table 2 to 7. From those results, an extraction strategy was selected for each class of pesticides listed in Table 8 and a drinking water extract 100:1 enrichment at 100 ppt for triazines by 2D LC/ToF is shown in Figure 8.





Analyte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Carbofuran (water)	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e8	
Carbofuran (ACN)	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	
Carbofuran (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	
Carbofuran 3-keto (water)	[Red]									e4	e4	e4	[Red]			e5	e5	e4	
Carbofuran 3-keto (ACN)	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e5	e6	e4	e4	e4	[Red]			e5	e5	e4	
Carbofuran 3-keto (MeOH)	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e5	e5	e4	e5	e4	[Red]			e5	e5	e4	
Carbofuran-3-hydroxy (water)	e7	e6	e6	e7	e6	e6	e7	e6	e6	e6	e6	e7	e6	e6	e6	e6	e6	e6	
Carbofuran-3-hydroxy (ACN)	e6	e6	e6	e6	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	
Carbofuran-3-hydroxy (MeOH)	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e7	
Methiocarb (water)	e7	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e5	e6	e6	e5	
Methiocarb (ACN)	e7	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e7	
Methiocarb (MeOH)	e7	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e7	
Methiocarb sulfone (water)	[Red]									[Red]									
Methiocarb sulfone (ACN)	e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e5	
Methiocarb sulfone (MeOH)	e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e5	
Prosulfocarb (water)	e7	e8	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e8	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	
Prosulfocarb (ACN)	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	
Prosulfocarb (MeOH)	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	
Carbetamide (water)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	
Carbetamide (ACN)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	
Carbetamide (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	
Aminocarb (water)	e5	e5	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	
Aminocarb (ACN)	e5	e5	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	
Aminocarb (MeOH)	e5	e5	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	
Carbaryl (water)	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e6	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e4	e5	e5	e4	e5	
Carbaryl (ACN)	e6	e6	e5	e6	e6	e5	e6	e6	e5	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e5	
Carbaryl (MeOH)	e6	e6	e5	e6	e6	e5	e6	e6	e5	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	
Fenobucarb (water)	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	
Fenobucarb (ACN)	e7	e7	e7	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	
Fenobucarb (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	
Oxamyl (water)	[Red]									[Red]									
Oxamyl (ACN)	e5	[Red]		e4	[Red]		[Red]		e4	e4	[Red]		[Red]		e5	[Red]		e5	e4
Oxamyl (MeOH)	e5	[Red]		e5	[Red]		[Red]		e4	e4	[Red]		[Red]		e5	[Red]		e5	e4
Aldicarb (water)	e6	e5	e6	e6	e6	e6	e6	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e6	e5	e5	e5	
Aldicarb (ACN)	e5	e5	e6	e5	e5	e6	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	
Aldicarb (MeOH)	e5	e5	e6	e6	e5	e6	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e6	e5	e5	e5	
Aldicarb-sulfoxide (water)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfoxide (ACN)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfoxide (MeOH)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfone (water)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfone (ACN)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfone (MeOH)	[Red]									[Red]									
Fenoxycarb (water)	e7	e7	e7	e6	e7	e6	e7	e6	e7	e6	e6	e6	e6	e7	e6	e7	e7	e6	
Fenoxycarb (ACN)	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	
Fenoxycarb (MeOH)	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7	

Analyte	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
Carbofuran (water)	e7	e7	tailing	e6	e7	tailing	e6	e7	tailing	e6	e7	tailing	e6	e7	tailing	e6	e7	tailing	
Carbofuran (ACN)	e8	e8	tailing	e7	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e7	e8	tailing	e8	e8	tailing	
Carbofuran (MeOH)	e7	e8	tailing	e7	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	
Carbofuran 3-keto (water)	[Red]									e5	e5	RB	RB/split	e4	e5	e5	split	split	
Carbofuran 3-keto (ACN)	[Red]									e7	broad	e6	e6	broad	e4	e5	split	split	
Carbofuran 3-keto (MeOH)	[Red]									e6	[Red]		e5	e6	[Red]		e6	e4	e4
Carbofuran-3-hydroxy (water)	[Red]									[Red]									
Carbofuran-3-hydroxy (ACN)	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e7	e7	broad	e6	e6	broad	e6	e6	tailing	e6	e6	tailing	
Carbofuran-3-hydroxy (MeOH)	e6	e7	tailing	e6	e7	tailing	e7	e7	tailing	e6	e7	broad	e6	e7	tailing	e7	e7	tailing	
Methiocarb (water)	e4	e5	e4	[Red]		[Red]		e5	e4	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	
Methiocarb (ACN)	e7	e7	split	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	
Methiocarb (MeOH)	e7	e7	split	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	
Methiocarb sulfone (water)	[Red]									[Red]									
Methiocarb sulfone (ACN)	e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e4	
Methiocarb sulfone (MeOH)	e5	e5	[Red]		e4	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e5	[Red]		e5	e4	
Prosulfocarb (water)	e7	e8	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	
Prosulfocarb (ACN)	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	
Prosulfocarb (MeOH)	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	
Carbetamide (water)	e7	e7	broad	e6	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	
Carbetamide (ACN)	e6	e7	broad	e6	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	
Carbetamide (MeOH)	e7	e7	broad	e6	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	
Aminocarb (water)	[Red]									e5	broad	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	
Aminocarb (ACN)	[Red]									e5	broad	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8
Aminocarb (MeOH)	[Red]									e5	broad	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8
Carbaryl (water)	[Red]									[Red]									
Carbaryl (ACN)	e5	e6	blob	e5	e6	blob	e6	e6	blob	e6	e6	blob	e6	e6	blob	e6	e6	blob	
Carbaryl (MeOH)	e5	e6	blob	e5	e6	blob	e6	e6	blob	e6	e6	blob	e6	e6	blob	e6	e6	blob	
Fenobucarb (water)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	
Fenobucarb (ACN)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	
Fenobucarb (MeOH)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	
Oxamyl (water)	[Red]									[Red]									
Oxamyl (ACN)	e5	[Red]		e5	leading	broad	[Red]		e4	broad	[Red]		[Red]		e5	[Red]		broad	
Oxamyl (MeOH)	e5	[Red]		e5	e6	broad	[Red]		e5	broad	[Red]		[Red]		e5	[Red]		broad	
Aldicarb (water)	e6	e6	broad	e6	e6	tailing	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	
Aldicarb (ACN)	e6	e6	broad	e6	e6	tailing	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	
Aldicarb (MeOH)	e6	e6	broad	e6	e6	tailing	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	
Aldicarb-sulfoxide (water)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfoxide (ACN)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfoxide (MeOH)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfone (water)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfone (ACN)	[Red]									[Red]									
Aldicarb-sulfone (MeOH)	[Red]									[Red]									
Fenoxycarb (water)	e7	e7	e6	e6	e7	split	e6	e7	tailing	e6	e7	tailing	e6	e7	tailing	e6	e7	blob	
Fenoxycarb (ACN)	e7	e8	split	e7	e8	split	e7	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	e7	e8	e8	tailing	
Fenoxycarb (MeOH)	e8	e8	split	e7	e8	broad	e7	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	e7	e8	e8	e7	

Table

3. 6 x 6 grid results for carbamates.



Analyte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Carbendazim (water)			e5	e6	e5	e6	e5	e4	e6			shoulder	e6	e6	e7	e5	shoulder	e7
Carbendazim (ACN)			e5	e5	e6	e6			e6			split	e6	e7	e7	shoulder	e5	e7
Carbendazim (MeOH)			e5	e6	e6	e6	e4	e4	e6			split	e6	e7	e7	shoulder	split	e7
Cyproconazole (water)	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e6	e6	e6	e8	e7	e8	e8	e7	e7	e7	e7	e8
Cyproconazole (ACN)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Cyproconazole (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Propiconazole (water)	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Propiconazole (ACN)	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Propiconazole (MeOH)	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e7	e7	e7	e7
Prothioconazole (water)									e4						e4			
Prothioconazole (ACN)									e4									
Prothioconazole (MeOH)									e4									
Tebuconazole (water)	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e5	e5	e5	e5	e5	e4	e4	e4	e4
Tebuconazole (ACN)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Tebuconazole (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Difenoconazole (water)	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Difenoconazole (ACN)	e7	e7	e8	e7	e7	e8	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Difenoconazole (MeOH)	e7	e7	e8	e7	e7	e8	e8	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Ketoconazole (water)	e7	e7	e6	e5	e5	e5	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e6	e5	e6	e6	e6	e6
Ketoconazole (ACN)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Ketoconazole (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Fluconazole (water)	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e7	e7	e8
Fluconazole (ACN)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e7	e7	e8
Fluconazole (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e7	e7	e7	e8	e8
Itraconazole (water)	e5	e5	e4		e4	e4	e4	e4	e4	e5	e6	e5	e4	e5	e4	e5	e5	e5
Itraconazole (ACN)	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Itraconazole (MeOH)	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Voriconazole (water)	e6	e7	e6	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Voriconazole (ACN)	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Voriconazole (MeOH)	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Posaconazole (water)	e5	e5	e6						e5	e4	e5							
Posaconazole (ACN)	e7	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Posaconazole (MeOH)	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Ravuconazole (water)	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Ravuconazole (ACN)	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Ravuconazole (MeOH)	e7	e7	e7	e8	e7	e8	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Carbendazim (water)		leading	blob	RB	e7	RB		leading	RB			split	broad	broad	broad	e5	split	blob
Carbendazim (ACN)				RB	e7	RB		e6	RB			broad	broad	e6	broad		e5	blob
Carbendazim (MeOH)		shoulder		RB	e7	RB		e6	RB			broad	broad	e6	broad	e5	e5	blob
Cyproconazole (water)	e6	e7 MP	split	e6	e7 MP	broad	e6	e7 MP	shoulder	split	e7 MP	broad	shoulder	split		split	e7 MP	broad
Cyproconazole (ACN)	e7	e7 MP	shoulder	e7	e7 MP	broad	e7	e7 MP	e6	split	e7 MP	broad	shoulder	split		split	e7 MP	broad
Cyproconazole (MeOH)	e7	e7 MP	shoulder	e7	e7 MP	broad	e7	e7 MP	e6	split	e7 MP	broad	shoulder	split		split	e6 MP	broad
Propiconazole (water)	e6	e6	e5	e6	e6	e5	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e6	e6	e6	e6	e6	e6
Propiconazole (ACN)	e7	e7	e5	e7	e7	e5	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e6	e7	tailing	e7	e7	e7
Propiconazole (MeOH)	e7	e7	e5	e7	e7	e5	e7	e7	e7	e7	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e7	e7
Prothioconazole (water)																		
Prothioconazole (ACN)																		
Prothioconazole (MeOH)																		
Tebuconazole (water)	e7	e7	tailing	e7	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e6	e7	e6	e6	e7	e7	e6	e7
Tebuconazole (ACN)	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Tebuconazole (MeOH)	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Difenoconazole (water)	e6	e6	tailing	e6	e5	tailing	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e5	e6	e6	e5	e6
Difenoconazole (ACN)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Difenoconazole (MeOH)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Ketoconazole (water)	e5	e7	broad	e5	e6	e5	e5	e6	e6	e6	e6	e7	tailing	e5	e6	e5	e6	e6
Ketoconazole (ACN)	e6	e7	broad	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e7	e7
Ketoconazole (MeOH)	e6	e7	broad	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e7	e7
Fluconazole (water)	e7	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	split	e7	broad	shoulder	e7	e7	broad	e7	broad
Fluconazole (ACN)	e7	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	split	e7	broad	shoulder	e7	e7	broad	e7	broad
Fluconazole (MeOH)	e7	e7	broad	e7	e7	broad	e7	e7	broad	split	e7	broad	shoulder	e7	e7	broad	e7	broad
Itraconazole (water)	e4	e4	e4		e4				e5	e5	e4				e4	e5	e5	shoulder
Itraconazole (ACN)	e6	e7	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e6
Itraconazole (MeOH)	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e6
Voriconazole (water)	e7	e8	e7	e7	e8	e7	e7	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e7	e7
Voriconazole (ACN)	e7	e8	e7	e7	e8	e7	e7	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e7	e7
Voriconazole (MeOH)	e7	e8	e7	e7	e8	e7	e7	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e7	e7
Posaconazole (water)	e5	e6	split		e5				e5									
Posaconazole (ACN)	e6	e7	split	e6	e7	e6	e6	e7	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e6	e7	e6
Posaconazole (MeOH)	e6	e7	split	e6	e7	e6	e6	e7	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e6	e7	e6
Ravuconazole (water)	e6	e7	tailing	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6
Ravuconazole (ACN)	e7	e8	tailing	e7	e7	e7	e7	e8	e7	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Ravuconazole (MeOH)	e7	e8	tailing	e7	e7	e7	e7	e8	e7	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7

Table 5. 6 x 6 grid results for triazoles.

Analyte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Bromoxynil (water)							e4 MP	split	e4 MP				e5	e6	e7	split	e6	shoulder
Bromoxynil (ACN)							e4 MP	split	e4 MP				e5	e6	e7	split	e6	shoulder
Bromoxynil (MeOH)							e4 MP	split	e4 MP				e5	e6	e7	split	e6	shoulder
Propyzamide (water)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Propyzamide (ACN)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Propyzamide (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Diflufenican (water)	e7	e7	e7	e6	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Diflufenican (ACN)	e8	e7	e7	e8	e8	e8	e7	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8
Diflufenican (MeOH)	e8	e7	e7	e8	e8	e8	e7	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8
Flufenacet (water)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Flufenacet (ACN)	e8	e7	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Flufenacet (MeOH)	e8	e7	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e8
Chloridazon (water)	e5	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Chloridazon (ACN)	e5	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6
Chloridazon (MeOH)	e5	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Flusilazole (water)	e8	e8	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Flusilazole (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Flusilazole (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Asulam (water)			tailing			e4							e4	e7	e5		e7	
Asulam (ACN)			tailing		shoulder	broad							e7	e5				
Asulam (MeOH)			tailing			broad							e4	e8	e5		e7	
Bentazon (water)	e6		e5	e6	e6	broad							e5	e6	e5			RB
Bentazon (ACN)	e5		e5	e6	e6								e6	e6	e6	e6	e5	RB
Bentazon (MeOH)	e6		e5	e6	e6								e6	e6	e6	e6	e5	e5
Florasulam (water)	e7	e7	e7	e7	e7	split	e5	e7	broad				e8	e8	e8	e8	e5	e8
Florasulam (ACN)	e7	e7	e7	e7	e7	e7 MP	e5	e7	broad				e8	e8	e8	e8	e5	e7
Florasulam (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7 MP	e5	e7	broad				e8	e8	e8	e8	e5	e7
Pendimethalin (water)	e5	e6	e6	e5	e5	e5	e5	e5	e5				e5	e5	e5	e5	e5	e5
Pendimethalin (ACN)	e7	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e6				e6	e6	e6	e6	e6	e6
Pendimethalin (MeOH)	e7	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e6				e6	e6	e6	e6	e7	e6

Analyte	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Bromoxynil (water)							split	split	e5	tailing	tailing	tailing	e7	e6 MP	e7	e6	e6	e6
Bromoxynil (ACN)							split	split	e5	tailing	tailing	tailing	e7	split	e7	e6	e6	e6
Bromoxynil (MeOH)							split	split	e5	tailing	tailing	tailing	e7	split	e7	e6	e6	e6
Propyzamide (water)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e8	e7	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing
Propyzamide (ACN)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e8	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing
Propyzamide (MeOH)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e8	e8	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing
Diflufenican (water)	e7	e7	tailing	e7	e7	e6	e8	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e8
Diflufenican (ACN)	e7	e7	tailing	e7	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e8
Diflufenican (MeOH)	e8	e7	shoulder	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	e7	e8	e7	e8	e8	e8	e8
Flufenacet (water)	e7	e7	e6	e7	e7	tailing	e8	e8	tailing	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Flufenacet (ACN)	e7	e7	e6	e7	e7	tailing	e8	e8	tailing	e8	e7	e7	e7	e7	e8	e7	e7	e7
Flufenacet (MeOH)	e7	e7	e6	e7	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e7	e7	e7	e7	e8	e7	e7	e7
Chloridazon (water)	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e7	e6	broad
Chloridazon (ACN)	e5	e6	broad	e5	broad	broad	leading	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad
Chloridazon (MeOH)	e5	e6	broad	e5	broad	broad	e6	e6	broad	e6	e5	broad	e6	e6	broad	e6	e6	broad
Flusilazole (water)	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e8	e7	e7	e8	e7	e7	e7	e8	e7	e7	e7	e7
Flusilazole (ACN)	e7	e7	tailing	e7	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e8
Flusilazole (MeOH)	e7	e7	tailing	e7	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e8
Asulam (water)			split	shoulder	e5	broad							e5	e8		e7		
Asulam (ACN)			broad	split	e6	broad							e4	e8		e6		
Asulam (MeOH)			split	e4	e5	broad							e4	e8		e6		
Bentazon (water)	e6	e6	split	e6	e6								e6	e6	e6	e6	e6	e6
Bentazon (ACN)	e6	e6	split	e6	e6								e6	e6	e6	e5	tailing	
Bentazon (MeOH)	e6	e6	split	e6	e6								e6	e6	e6	e6	tailing	
Florasulam (water)	e7	e7	blob	e7	e8	broad	e5	e7	broad	e8	e8	e8	e8	e7	e7	e5	e7	broad
Florasulam (ACN)	e7	e7	blob	e7	e7	broad	e5	e7	broad	e8	e8	e8	e8	e7	e7	e7	e7	tailing
Florasulam (MeOH)	e7	e7	blob	e7	e8	broad	e5	e7	broad	e8	e8	e8	e8	e7	e7	e5	e7	tailing
Pendimethalin (water)	e6	e6	tailing	e6	e7	e5	e5	e5	e5	e6	e5	tailing	e5	e5	e5	e5	e5	e5
Pendimethalin (ACN)	e6	e7	tailing	e6	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	tailing	e7	e7	e6	e7	e7	e6
Pendimethalin (MeOH)	e6	e7	tailing	e7	e7	e6	e7	e7	e6	e7	e7	tailing	e7	e7	e6	e7	e7	e6

Table 6. 6 x 6 grid results for other pesticides.

Analyte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Atrazine (water)	e6	e6	e6	e8	e8	e8	e7	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e8
Atrazine (ACN)	e6	e6	e6	e8	e8	e8	e7	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Atrazine (MeOH)	e6	e6	e6	e8	e8	e8	e7	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Atrazine desethyl (water)	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Atrazine desethyl (ACN)	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Atrazine desethyl (MeOH)	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Atrazine desisopropyl (water)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e6	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Atrazine desisopropyl (ACN)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Atrazine desisopropyl (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e6	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Atrazine desisopropyl 2- hydroxy (water)																		
Atrazine desisopropyl 2- hydroxy (ACN)	e4	e5	e5				e5	e5	e6							RB	RB	e5
Atrazine desisopropyl 2- hydroxy (MeOH)	e4	e5	e5				e5	e5	e6							RB	RB	e5
Atrazine desethyl desisopropyl (water)	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6
Atrazine desethyl desisopropyl (ACN)	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6
Atrazine desethyl desisopropyl (MeOH)	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6
Atrazine desethyl desisopropyl 2-hydroxy (water)	e5	e5		e5	e5		e5	e5	e5									
Atrazine desethyl desisopropyl 2-hydroxy (ACN)	e5	e5		e5	e5		e5	e5	e5									
Atrazine desethyl desisopropyl 2-hydroxy (MeOH)	e5	e5		e5	e5		e5	e5	e5									
Propazine (water)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Propazine (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Propazine (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Simazine (water)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Simazine (ACN)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Simazine (MeOH)	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Terbutryn (water)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Terbutryn (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Terbutryn (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Trietazine (water)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e7
Trietazine (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Trietazine (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Ametryn (water)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Ametryn (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Ametryn (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Prometryn (water)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Prometryn (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Prometryn (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Terbuthylazine (water)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Terbuthylazine (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Terbuthylazine (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Simetryn (water)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Simetryn (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Simetryn (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8

	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Atrazine (water)	e6	e7	broad	e6	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e7	tailing	e8	e7	e8	e7	e7	e7
Atrazine (ACN)	e6	e7	broad	e6	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e7	tailing	e8	e7	tailing	e8	e7	tailing
Atrazine (MeOH)	e6	e7	broad	e6	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e7	tailing	e8	e7	e8	e7	e7	e7
Atrazine desethyl (water)	e6	e7	broad	e6	e7	broad	e7	e7	broad	e6	e7	broad	e7	e7	tailing	e7	e7	broad
Atrazine desethyl (ACN)	e6	e7	broad	e6	broad	broad	e7	e7	broad	e6	e7	broad	e7	e7	tailing	e7	e7	broad
Atrazine desethyl (MeOH)	e6	e7	broad	e6	e7	broad	e7	e7	broad	e6	e7	broad	e7	e7	tailing	e7	e7	broad
Atrazine desisopropyl (water)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6
Atrazine desisopropyl (ACN)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6
Atrazine desisopropyl (MeOH)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6	e6
Atrazine desisopropyl 2- hydroxy (water)			e4				e5	e5	e5									
Atrazine desisopropyl 2- hydroxy (ACN)			e4				e5	e5	e5									
Atrazine desisopropyl 2- hydroxy (MeOH)			e4				e5	e5	e5									
Atrazine desethyl desisopropyl (water)	e6	e6	e5	e6	e6	tailing	e6	e6	tailing	e6	e5	tailing	e6	e5	tailing	e6	e5	tailing
Atrazine desethyl desisopropyl (ACN)	e6	e6	e5	e6	e6	tailing	e6	e6	tailing	e6	e5	tailing	e6	e5	tailing	e6	e5	tailing
Atrazine desethyl desisopropyl (MeOH)	e6	e6	e5	e6	e6	tailing	e6	e6	tailing	e6	e5	tailing	e6	e5	tailing	e6	e5	tailing
Atrazine desethyl desisopropyl 2-hydroxy (water)	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5
Atrazine desethyl desisopropyl 2-hydroxy (ACN)	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5
Atrazine desethyl desisopropyl 2-hydroxy (MeOH)	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5	e5
Propazine (water)	e8	e8	split	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7
Propazine (ACN)	e8	e8	split	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	tailing
Propazine (MeOH)	e8	e8	split	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e7
Simazine (water)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing
Simazine (ACN)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	broad	e7	e6	broad	e7	e7	tailing	e7	e7	broad
Simazine (MeOH)	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	tailing
Terbutryn (water)	e8	e8	e8	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e6
Terbutryn (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Terbutryn (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8
Trietazine (water)	e8	e8	e7	e8	e8	tailing	e7	e8	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Trietazine (ACN)	e8	e8	e7	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Trietazine (MeOH)	e8	e8	e7	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing	e7	e7	tailing	e7	e7	e7	e7	e7	e7
Ametryn (water)	e8	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	tailing	e8	e8	e7	e8	e8	e7
Ametryn (ACN)	e8	e8	tailing	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	broad	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing
Ametryn (MeOH)	e8	e8	tailing	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	broad	e8	e8	e7	e8	e8	e7
Prometryn (water)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	tailing	e8	e8	e7
Prometryn (ACN)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing
Prometryn (MeOH)	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing
Terbuthylazine (water)	e8	e8	tailing	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7
Terbuthylazine (ACN)	e8	e8	tailing	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7
Terbuthylazine (MeOH)	e8	e8	tailing	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e7	e8	e8	e7	e8	e8	e7
Simetryn (water)	e8	e8	e7 MP	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	broad	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing
Simetryn (ACN)	e7	e8	split	e7	e8	e7	e8	e8	e8	e8	e8	broad	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing
Simetryn (MeOH)	e8	e8	e7 MP	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	e8	broad	e8	e8	tailing	e8	e8	tailing

Table 7. 6 x 6 grid results for triazines.

Organophosphorus		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Dichlorvos	ACN pH 10	0.16	0.11	4.52	92.89	1.32	0.30	0.21	0.07	0.14	0.23	0.05
	ACN pH 3	0.04	0.03	20.97	78.26	0.32	0.09	0.04	0.04	0.03	0.05	0.13
	MeOH pH 10	1.59	1.59	1.59	50.49	1.59	3.50	6.73	8.16	0.42	8.68	15.65
	MeOH pH 3	0.02	0.01	0.04	0.10	12.89	78.46	8.06	0.15	0.05	0.15	0.08
Mevinphos	ACN pH 10	0.35	0.00	93.02	5.65	0.00	0.00	0.34	0.08	0.16	0.29	0.11
	ACN pH 3	0.02	0.82	96.06	2.35	0.15	0.03	0.08	0.01	0.01	0.14	0.33
	MeOH pH 10	0.00	0.02	0.00	98.97	0.10	0.21	0.13	0.16	0.06	0.16	0.20
	MeOH pH 3	0.00	0.02	0.00	4.13	71.01	24.22	0.45	0.03	0.06	0.06	0.01
Dimethoate	ACN pH 10	0.01	0.09	75.80	23.71	0.29	0.03	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00
	ACN pH 3	0.00	0.35	92.23	7.26	0.10	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.00	99.38	0.03	0.14	0.12	0.10	0.06	0.05	0.12
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.02	6.13	68.22	24.54	0.74	0.10	0.08	0.13	0.05
Dicrotophos	ACN pH 10	0.03	94.43	5.13	0.19	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04
	ACN pH 3	0.02	95.85	3.71	0.22	0.07	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03
	MeOH pH 10	0.01	0.04	0.87	98.37	0.21	0.14	0.08	0.10	0.06	0.04	0.09
	MeOH pH 3	0.01	0.96	33.18	63.82	1.63	0.19	0.08	0.03	0.03	0.04	0.04
Parathion	ACN pH 10	0.25	0.17	0.39	0.44	0.36	39.56	50.70	5.83	1.01	0.80	0.49
	ACN pH 3	0.16	0.13	0.16	0.19	70.03	24.31	2.75	0.66	0.53	0.50	0.57
	MeOH pH 10	0.10	0.06	0.03	0.04	0.14	0.10	0.09	0.17	6.10	65.32	27.85
	MeOH pH 3	0.08	0.05	0.14	0.03	0.09	0.12	0.10	0.06	12.94	71.34	15.04
Fenitrothion	ACN pH 10	0.35	0.49	1.02	0.56	0.08	16.80	66.39	10.86	1.68	0.87	0.91
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.18	0.17	46.32	43.39	6.85	1.19	0.82	0.47	0.60
	MeOH pH 10	0.07	0.05	0.08	0.29	0.26	0.22	0.24	0.14	2.03	59.22	37.40
	MeOH pH 3	0.24	0.23	0.23	0.00	0.12	0.06	0.12	0.13	4.43	69.83	24.61
Propetamphos	ACN pH 10	1.50	1.85	1.22	1.85	2.46	60.59	22.92	3.03	2.20	1.36	1.03
	ACN pH 3	0.00	0.69	0.58	2.89	80.39	10.44	1.14	0.82	0.68	1.12	1.26
	MeOH pH 10	0.40	0.18	0.17	1.65	0.00	0.82	0.83	8.50	59.25	21.36	6.84
	MeOH pH 3	0.00	0.32	0.00	0.47	0.00	0.38	0.73	6.40	69.44	19.50	2.76
Parathion	ACN pH 10	0.13	0.17	0.03	0.08	0.19	3.12	73.22	18.93	2.46	0.95	0.74
	ACN pH 3	0.01	0.15	0.06	0.11	19.21	59.94	15.45	2.35	1.09	0.62	1.00
	MeOH pH 10	0.07	0.11	0.14	0.01	0.09	0.03	0.03	0.04	0.96	55.62	42.90
	MeOH pH 3	0.02	0.08	0.00	0.05	0.01	0.02	0.03	0.00	2.16	71.87	25.76
Diazinon	ACN pH 10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.48	48.66	43.36	5.53	0.89	0.52	0.51
	ACN pH 3	0.01	0.02	0.02	7.23	74.74	12.99	2.07	0.81	0.64	0.47	0.99
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	0.28	0.02	0.13	0.14	1.63	37.91	45.79	14.08
	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	37.53	52.16	10.19
Azinphos methyl	ACN pH 10	1.98	5.31	1.40	1.27	0.67	12.22	58.45	12.28	3.01	1.51	1.89
	ACN pH 3	1.23	3.17	1.86	3.08	30.28	39.47	9.24	3.84	2.37	1.98	3.48
	MeOH pH 10	0.61	0.53	0.72	0.91	1.32	1.44	1.07	0.11	2.62	48.71	41.94
	MeOH pH 3	0.07	0.53	0.57	0.46	0.69	0.56	0.88	0.32	4.91	61.80	29.21
Malathion	ACN pH 10	0.05	0.25	0.16	0.11	3.42	64.79	26.51	2.52	0.77	0.66	0.77
	ACN pH 3	0.02	0.04	0.00	4.16	83.76	9.67	1.08	0.36	0.26	0.25	0.40
	MeOH pH 10	3.74	3.41	1.76	9.86	1.58	5.08	14.54	0.11	18.82	10.80	30.30
	MeOH pH 3	0.00	0.04	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	2.53	54.09	38.05	5.18
Azinphos ethyl	ACN pH 10	14.20	8.41	1.30	1.76	3.85	25.54	25.96	6.20	4.06	2.30	6.41
	ACN pH 3	0.02	0.81	3.62	4.16	26.52	34.01	8.18	2.00	6.25	7.26	7.17
	MeOH pH 10	4.55	2.80	7.86	11.57	6.34	4.33	0.03	5.54	7.55	22.14	27.29
	MeOH pH 3	0.96	3.14	0.03	0.03	4.00	4.43	0.03	0.03	0.03	60.23	27.11
Chlorpyrifos	ACN pH 10	0.11	0.20	0.10	0.06	0.35	0.07	11.57	57.42	21.60	5.60	2.92
	ACN pH 3	0.09	0.10	0.03	0.07	0.16	12.39	52.67	22.84	5.90	2.89	2.84
	MeOH pH 10	0.02	0.02	0.01	0.27	0.06	0.05	0.05	0.12	0.26	38.78	60.37
	MeOH pH 3	0.05	0.05	0.03	0.06	0.04	0.06	0.01	0.04	0.20	51.33	48.13

Table 8. Extraction conditions for single extraction protocol for each classes of pesticides.

Table 8A. Organophosphorus.

Organophosphorus		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Dichlorvos	ACN pH 10	0.16	0.11	4.52	92.89	1.32	0.30	0.21	0.07	0.14	0.23	0.05
	ACN pH 3	0.04	0.03	20.97	78.26	0.32	0.09	0.04	0.04	0.03	0.05	0.13
	MeOH pH 10	1.59	1.59	1.59	50.49	1.59	3.50	6.73	8.16	0.42	8.68	15.65
Mevinphos	MeOH pH 3	0.02	0.01	0.04	0.10	12.89	78.46	8.06	0.15	0.05	0.15	0.08
	ACN pH 10	0.35	0.00	93.02	5.65	0.00	0.00	0.34	0.08	0.16	0.29	0.11
	ACN pH 3	0.02	0.82	96.06	2.35	0.15	0.03	0.08	0.01	0.01	0.14	0.33
Dimethoate	MeOH pH 10	0.00	0.02	0.00	98.97	0.10	0.21	0.13	0.16	0.06	0.16	0.20
	MeOH pH 3	0.00	0.02	0.00	4.13	71.01	24.22	0.45	0.03	0.06	0.06	0.01
	ACN pH 10	0.01	0.09	75.80	23.71	0.29	0.03	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00
Dicrotophos	ACN pH 3	0.00	0.35	92.23	7.26	0.10	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.00	99.38	0.03	0.14	0.12	0.10	0.06	0.05	0.12
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.02	6.13	68.22	24.54	0.74	0.10	0.08	0.13	0.05
Parathion	ACN pH 10	0.03	94.43	5.13	0.19	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04
	ACN pH 3	0.02	95.85	3.71	0.22	0.07	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03
	MeOH pH 10	0.01	0.04	0.87	98.37	0.21	0.14	0.08	0.10	0.06	0.04	0.09
Fenitrothion	MeOH pH 3	0.01	0.96	33.18	63.82	1.63	0.19	0.08	0.03	0.03	0.04	0.04
	ACN pH 10	0.25	0.17	0.39	0.44	0.36	39.56	50.70	5.83	1.01	0.80	0.49
	ACN pH 3	0.16	0.13	0.16	0.19	70.03	24.31	2.75	0.66	0.53	0.50	0.57
Propetamphos	MeOH pH 10	0.10	0.06	0.03	0.04	0.14	0.10	0.09	0.17	6.10	65.32	27.85
	MeOH pH 3	0.08	0.05	0.14	0.03	0.09	0.12	0.10	0.06	12.94	71.34	15.04
	ACN pH 10	0.35	0.49	1.02	0.56	0.08	16.80	66.39	10.86	1.68	0.87	0.91
Parathion	ACN pH 3	0.00	0.00	0.18	0.17	46.32	43.39	6.85	1.19	0.82	0.47	0.60
	MeOH pH 10	0.07	0.05	0.08	0.29	0.26	0.22	0.24	0.14	2.03	59.22	37.40
	MeOH pH 3	0.24	0.23	0.23	0.00	0.12	0.06	0.12	0.13	4.43	69.83	24.61
Parathion	ACN pH 10	1.50	1.85	1.22	1.85	2.46	60.59	22.92	3.03	2.20	1.36	1.03
	ACN pH 3	0.00	0.69	0.58	2.89	80.39	10.44	1.14	0.82	0.68	1.12	1.26
	MeOH pH 10	0.40	0.18	0.17	1.65	0.00	0.82	0.83	8.50	59.25	21.36	6.84
Diazinon	MeOH pH 3	0.00	0.32	0.00	0.47	0.00	0.38	0.73	6.40	69.44	19.50	2.76
	ACN pH 10	0.13	0.17	0.03	0.08	0.19	3.12	73.22	18.93	2.46	0.95	0.74
	ACN pH 3	0.01	0.15	0.06	0.11	19.21	59.94	15.45	2.35	1.09	0.62	1.00
Azinphos methyl	MeOH pH 10	0.07	0.11	0.14	0.01	0.09	0.03	0.03	0.04	0.96	55.62	42.90
	MeOH pH 3	0.02	0.08	0.00	0.05	0.01	0.02	0.03	0.00	2.16	71.87	25.76
	ACN pH 10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.48	48.66	43.36	5.53	0.89	0.52	0.51
Malathion	ACN pH 3	0.01	0.02	0.02	7.23	74.74	12.99	2.07	0.81	0.64	0.47	0.99
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	0.28	0.02	0.13	0.14	1.63	37.91	45.79	14.08
	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	37.53	52.16	10.19
Azinphos ethyl	ACN pH 10	1.98	5.31	1.40	1.27	0.67	12.22	58.45	12.28	3.01	1.51	1.89
	ACN pH 3	1.23	3.17	1.86	3.08	30.28	39.47	9.24	3.84	2.37	1.98	3.48
	MeOH pH 10	0.61	0.53	0.72	0.91	1.32	1.44	1.07	0.11	2.62	48.71	41.94
Chlorpyrifos	MeOH pH 3	0.07	0.53	0.57	0.46	0.69	0.56	0.88	0.32	4.91	61.80	29.21
	ACN pH 10	0.05	0.25	0.16	0.11	3.42	64.79	26.51	2.52	0.77	0.66	0.77
	ACN pH 3	0.02	0.04	0.00	4.16	83.76	9.67	1.08	0.36	0.26	0.25	0.40
Chlorpyrifos	MeOH pH 10	3.74	3.41	1.76	9.86	1.58	5.08	14.54	0.11	18.82	10.80	30.30
	MeOH pH 3	0.00	0.04	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	2.53	54.09	38.05	5.18
	ACN pH 10	14.20	8.41	1.30	1.76	3.85	25.54	25.96	6.20	4.06	2.30	6.41
Chlorpyrifos	ACN pH 3	0.02	0.81	3.62	4.16	26.52	34.01	8.18	2.00	6.25	7.26	7.17
	MeOH pH 10	4.55	2.80	7.86	11.57	6.34	4.33	0.03	5.54	7.55	22.14	27.29
	MeOH pH 3	0.96	3.14	0.03	0.03	4.00	4.43	0.03	0.03	0.03	60.23	27.11
Chlorpyrifos	ACN pH 10	0.11	0.20	0.10	0.06	0.35	0.07	11.57	57.42	21.60	5.60	2.92
	ACN pH 3	0.09	0.10	0.03	0.07	0.16	12.39	52.67	22.84	5.90	2.89	2.84
	MeOH pH 10	0.02	0.02	0.01	0.27	0.06	0.05	0.05	0.12	0.26	38.78	60.37
Chlorpyrifos	MeOH pH 3	0.05	0.05	0.03	0.06	0.04	0.06	0.01	0.04	0.20	51.33	48.13

Table 8B. Carbamates.

Triazine		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Prometryn	ACN pH 10	0.00	0.01	0.01	0.05	17.98	55.42	21.18	3.13	1.02	0.67	0.54
	ACN pH 3	0.00	0.21	48.38	45.49	4.49	0.65	0.27	0.18	0.13	0.11	0.09
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	2.36	0.26	0.20	1.13	11.05	43.47	34.57	6.94
Terbutryn	MeOH pH 3	0.00	0.02	0.02	0.14	9.70	40.46	33.32	11.86	2.48	1.45	0.55
	ACN pH 10	0.00	0.01	0.01	0.01	7.59	54.91	30.61	4.68	1.36	0.82	0.65
	ACN pH 3	0.00	0.11	44.39	48.37	5.61	0.73	0.30	0.20	0.15	0.14	0.11
Propazine	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.02	1.91	0.22	0.16	0.86	9.31	47.07	40.44	9.03
	MeOH pH 3	0.01	0.03	0.04	0.10	8.15	38.91	34.57	13.62	2.95	1.62	0.62
	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	3.09	57.31	34.79	3.18	0.71	0.38	0.28	0.24
Trietazine	ACN pH 3	0.00	0.02	0.41	17.18	67.09	12.87	1.31	0.48	0.27	0.20	0.17
	MeOH pH 10	0.01	0.00	0.00	21.86	1.79	2.19	9.19	29.16	28.13	6.47	1.19
	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.00	0.01	0.13	0.64	7.00	55.87	29.57	5.71	1.05
Terbutylazine	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	0.02	8.54	70.99	17.00	2.10	0.62	0.41	0.32
	ACN pH 3	0.00	0.01	0.01	0.31	41.48	50.75	5.73	0.86	0.38	0.26	0.21
	MeOH pH 10	0.00	0.01	0.00	1.97	0.23	0.21	1.27	11.20	52.26	28.73	4.12
Ametryn	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.16	15.28	57.56	24.15	2.81
	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	0.50	43.53	46.52	6.94	1.19	0.58	0.40	0.34
	ACN pH 3	0.01	0.02	0.01	6.27	61.69	27.38	2.77	0.80	0.46	0.34	0.28
Terbutylazine	MeOH pH 10	0.01	0.00	0.01	18.75	1.72	1.83	8.17	29.40	30.71	7.93	1.47
	MeOH pH 3	0.01	0.06	0.19	0.08	0.01	0.17	3.83	47.31	38.63	8.34	1.37
	ACN pH 10	0.00	0.01	0.00	1.31	47.61	44.29	4.90	0.88	0.43	0.30	0.27
Atrazine	ACN pH 3	0.01	3.36	74.47	19.80	1.47	0.39	0.17	0.12	0.08	0.07	0.06
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	6.97	0.66	0.79	3.88	21.44	46.01	17.48	2.74
	MeOH pH 3	0.01	0.02	0.03	2.04	34.78	46.63	12.22	2.41	0.84	0.71	0.29
Simetryn	ACN pH 10	0.00	0.00	0.12	26.29	66.46	5.80	0.61	0.28	0.18	0.14	0.12
	ACN pH 3	0.00	0.01	0.66	59.70	36.81	2.07	0.32	0.17	0.11	0.09	0.08
	MeOH pH 10	0.01	0.00	0.01	44.71	2.95	4.89	14.28	21.58	9.02	2.08	0.47
Simazine	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	5.60	31.44	52.32	7.96	2.03	0.55
	ACN pH 10	0.00	0.01	0.05	18.05	70.22	9.96	0.88	0.34	0.20	0.16	0.14
	ACN pH 3	0.01	21.89	72.54	4.60	0.52	0.19	0.09	0.06	0.04	0.03	0.02
Atrazine desethyl	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	20.38	1.70	2.91	11.30	30.45	26.44	5.83	0.96
	MeOH pH 3	0.01	0.03	0.23	18.55	59.60	18.16	1.98	0.60	0.34	0.35	0.15
	ACN pH 10	0.01	0.02	3.67	75.13	19.96	0.73	0.18	0.11	0.07	0.06	0.06
Atrazine desisopropyl	ACN pH 3	0.00	0.04	14.51	79.49	5.26	0.34	0.12	0.09	0.07	0.04	0.04
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.00	73.17	3.37	5.70	9.83	5.89	1.31	0.53	0.18
	MeOH pH 3	0.01	0.02	0.04	0.02	1.90	33.98	46.56	14.19	1.91	1.05	0.32
Atrazine desisopropyl	ACN pH 10	0.00	1.95	71.41	25.65	0.70	0.13	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02
	ACN pH 3	0.00	5.37	86.42	7.64	0.35	0.10	0.04	0.03	0.01	0.02	0.01
	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.00	97.00	0.62	1.07	0.84	0.18	0.12	0.12	0.05
Atrazine desisopropyl	MeOH pH 3	0.01	0.00	0.05	6.30	57.46	33.57	1.77	0.36	0.18	0.20	0.09
	ACN pH 10	0.00	0.01	0.01	0.40	41.99	50.53	5.25	0.89	0.41	0.29	0.21
	ACN pH 3	0.00	0.01	0.01	3.90	75.47	17.76	1.69	0.52	0.27	0.22	0.17
Atrazine desisopropyl	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	17.93	1.64	1.78	7.94	28.54	32.48	8.30	1.38
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.16	3.42	51.29	36.24	7.55	1.28

Table 8C. Triazines.



Triazoles		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Carbendazim	ACN pH 10	0.06	30.33	64.56	4.59	0.30	0.10	0.05	0.01	0.01	0.00	0.00
	ACN pH 3	0.00	96.06	3.25	0.21	0.13	0.03	0.00	0.28	0.04	0.00	0.00
	MeOH pH 10	0.00	0.03	0.00	95.58	0.93	1.54	1.38	0.35	0.15	0.00	0.04
Cyproconazole	MeOH pH 3	0.00	15.11	68.40	15.50	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	ACN pH 10	0.00	0.01	0.03	0.03	23.98	64.49	8.82	1.28	0.62	0.34	0.42
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.00	1.63	72.76	13.03	1.03	10.22	0.53	0.45	0.35
Fluconazole	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.00	9.34	1.49	0.82	3.68	18.93	58.12	5.36	2.25
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.58	20.55	75.01	3.17	0.64
	ACN pH 10	0.01	12.70	83.81	2.93	0.26	0.12	0.07	0.04	0.02	0.02	0.03
Tebuconazole	ACN pH 3	0.01	30.02	67.46	1.42	0.14	0.08	0.02	0.65	0.10	0.06	0.05
	MeOH pH 10	0.02	0.08	0.07	96.84	0.65	1.28	0.48	0.16	0.13	0.10	0.19
	MeOH pH 3	0.01	0.17	0.32	25.58	60.03	12.26	0.74	0.28	0.32	0.13	0.17
Propiconazole	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	54.71	35.06	5.36	2.08	0.85	1.05
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.03	0.03	15.17	41.78	8.13	28.33	3.15	2.06	1.32
	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.07	0.69	0.23	0.23	0.36	5.40	62.54	23.45	7.03
Voriconazole	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.05	5.39	75.57	15.80	3.01
	ACN pH 10	0.37	0.51	0.51	0.00	0.37	42.74	47.17	4.79	1.44	1.44	0.67
	ACN pH 3	0.00	0.02	0.16	0.11	4.18	31.77	25.54	33.37	2.27	1.18	1.41
Difenoconazole	MeOH pH 10	0.41	1.58	1.52	0.72	0.64	0.70	0.91	1.73	48.13	37.92	5.76
	MeOH pH 3	0.26	0.06	0.35	0.41	0.53	0.35	0.62	1.48	62.49	29.35	4.10
	ACN pH 10	0.00	0.00	0.05	38.77	57.72	2.42	0.39	0.27	0.15	0.15	0.08
Ravuconazole	ACN pH 3	0.00	0.00	0.42	78.55	13.57	0.75	0.12	6.18	0.21	0.12	0.08
	MeOH pH 10	0.00	0.00	58.27	5.02	4.30	12.49	13.34	4.67	1.08	0.83	0.83
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.23	0.03	5.92	45.36	39.04	7.24	1.31	0.86
Ketoconazole	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.51	54.70	29.82	8.66	2.93	2.39
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.01	31.35	39.36	11.77	5.93	4.59
	MeOH pH 10	0.02	0.01	0.01	0.08	0.06	0.00	0.06	0.03	12.26	39.63	47.84
Posaconazole	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.09	0.13	27.03	50.55	22.13
	ACN pH 10	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	8.33	57.18	21.97	6.46	3.23	2.75
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	19.01	25.36	34.57	10.28	5.87	4.74
Itraconazole	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.04	0.16	0.15	27.05	49.97	22.56
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.07	0.15	40.75	45.88	13.09
	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	0.19	2.00	57.64	28.23	6.30	3.60	1.43	0.62
Voronazole	ACN pH 3	0.00	0.01	8.38	22.00	2.48	1.09	0.16	59.80	4.69	0.70	0.68
	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.00	0.24	0.17	0.07	0.00	0.06	19.93	47.38	32.15
	MeOH pH 3	0.00	0.10	0.00	0.00	2.77	33.23	40.18	18.98	2.42	1.76	0.56
Posaconazole	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	21.16	50.85	19.39	5.50	2.17	0.87
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.00	3.32	11.30	5.15	1.27	62.81	9.79	4.14	2.22
	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	24.69	43.97	31.08
Itraconazole	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.95	58.10	32.66	8.29
	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.13	48.70	32.43	5.03
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	1.02	5.29	4.79	56.73	18.63	7.41	6.12
Itraconazole	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.16	16.16	78.68
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.73	37.62	46.64

Table 8D. Triazoles

Phenyl urea	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Tribenuron methyl	ACN pH 10	0.00	97.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.29
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.00	3.05	60.54	30.43	3.71	0.92	0.53	0.37
	MeOH pH 10	0.00	0.00	25.74	74.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.36	38.04	49.82
	ACN pH 10	0.00	0.01	0.01	0.43	62.81	30.29	3.90	1.27	0.56	0.35
	ACN pH 3	0.00	0.01	0.01	6.70	64.90	22.84	2.94	1.02	0.58	0.63
	MeOH pH 10	0.00	0.01	0.00	13.87	2.11	1.81	6.95	28.98	33.24	9.74
	MeOH pH 3	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.12	3.03	41.48	42.14	10.03
Dimefuron	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	1.06	42.57	44.96	8.51	1.66	0.68	0.55
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.01	0.00	2.24	57.68	31.20	5.74	1.38	1.24
	MeOH pH 10	0.00	0.02	0.02	0.05	0.01	0.02	0.10	1.80	26.12	57.74
	MeOH pH 3	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.82	29.51	59.38
	ACN pH 10	0.00	0.01	0.02	0.02	2.05	51.64	31.68	8.21	2.77	2.63
	ACN pH 3	0.00	0.01	0.01	0.01	1.34	39.42	41.08	12.06	3.21	1.65
	MeOH pH 10	0.01	0.02	0.01	0.04	0.01	0.03	0.03	0.29	11.10	63.07
	MeOH pH 3	0.00	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.20	14.30	68.06	17.29
	ACN pH 10	0.00	0.01	0.02	0.02	40.86	44.33	10.33	2.41	0.95	0.56
	ACN pH 3	0.00	0.02	0.02	0.40	42.73	42.66	9.57	2.06	1.10	0.95
	MeOH pH 10	0.01	0.02	0.01	0.47	0.13	0.12	0.50	6.17	35.65	46.64
	MeOH pH 3	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	6.71	41.08	44.61
	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	0.02	46.62	46.99	4.91	0.81	0.29	0.19
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.01	0.86	55.06	38.60	3.88	0.73	0.34	0.32
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.00	2.91	0.47	1.06	4.35	25.10	46.76	16.08
	MeOH pH 3	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	1.12	31.64	53.02	11.97
	ACN pH 10	0.01	0.01	0.01	0.01	11.91	50.99	29.17	5.12	1.36	0.73
	ACN pH 3	0.01	0.02	0.02	0.05	23.00	52.77	18.21	3.10	1.21	0.95
	MeOH pH 10	0.01	0.02	0.02	8.46	1.67	1.75	6.46	30.70	35.99	11.59
	MeOH pH 3	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.58	30.97	47.84	16.57
	ACN pH 10	0.03	0.03	0.04	22.35	71.18	4.86	0.69	0.35	0.19	0.12
	ACN pH 3	0.03	0.03	0.15	56.58	40.58	1.80	0.33	0.18	0.12	0.09
	MeOH pH 10	0.04	0.04	0.04	84.05	3.72	3.43	4.65	2.98	0.51	0.30
	MeOH pH 3	0.02	0.04	0.04	0.05	0.17	19.88	55.53	21.67	1.44	0.66
	ACN pH 10	0.13	4.99	21.87	30.02	34.21	5.25	1.74	0.83	0.43	0.30
	ACN pH 3	0.14	0.17	0.24	2.35	52.06	34.65	5.81	1.65	0.89	1.55
	MeOH pH 10	0.14	0.26	0.38	91.17	3.13	1.72	1.33	0.73	0.51	0.39
	MeOH pH 3	0.14	0.22	0.19	0.18	0.18	0.38	4.43	41.22	40.34	9.98
	ACN pH 10	0.02	0.01	0.13	46.91	51.40	1.03	0.23	0.12	0.07	0.03
	ACN pH 3	0.01	0.00	0.65	87.68	10.90	0.39	0.14	0.06	0.02	0.12
	MeOH pH 10	0.01	0.04	0.01	85.41	2.34	3.95	4.95	2.51	0.46	0.17
	MeOH pH 3	0.00	0.01	0.01	0.02	0.55	30.76	53.81	12.60	1.20	0.59
	ACN pH 10	0.04	3.94	84.15	11.48	0.29	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02
	ACN pH 3	0.02	6.97	87.62	4.93	0.19	0.03	0.02	0.04	0.08	0.03
	MeOH pH 10	0.02	0.04	0.09	96.80	0.59	1.53	0.51	0.06	0.12	0.16
	MeOH pH 3	0.02	0.01	0.82	34.69	58.48	5.52	0.16	0.12	0.09	0.02
	ACN pH 10	0.01	0.00	0.01	16.24	77.90	5.17	0.32	0.16	0.06	0.06
	ACN pH 3	0.00	0.01	0.05	44.72	52.13	2.64	0.21	0.10	0.05	0.04
	MeOH pH 10	0.01	0.00	0.00	49.56	3.48	6.73	15.14	19.14	4.75	0.73
	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.01	0.21	0.08	9.42	43.66	42.49	3.23	0.52
	ACN pH 10	0.01	0.01	0.01	4.87	81.67	12.21	0.66	0.25	0.11	0.09
	ACN pH 3	0.01	0.01	0.03	28.62	65.96	4.67	0.33	0.15	0.08	0.06
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	38.76	3.33	7.13	16.42	24.86	7.91	1.01
	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.02	0.16	0.06	4.10	32.19	55.63	6.66	0.72
	ACN pH 10	0.00	0.00	0.00	0.48	64.14	33.23	1.49	0.33	0.11	0.09
	ACN pH 3	0.01	0.02	0.03	8.11	79.18	11.65	0.62	0.17	0.08	0.06
	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.01	13.91	1.40	3.38	11.26	33.76	29.70	5.16
	MeOH pH 3	0.02	0.01	0.01	0.04	0.05	0.72	12.47	61.22	23.04	1.75
	ACN pH 10	0.04	0.04	0.86	72.85	24.65	0.98	0.19	0.13	0.08	0.08
	ACN pH 3	0.04	0.05	6.05	84.60	8.19	0.58	0.16	0.11	0.08	0.07
	MeOH pH 10	0.04	0.04	0.04	76.59	3.47	6.63	7.85	4.03	0.76	0.28
	MeOH pH 3	0.04	0.04	0.07	0.16	3.64	46.14	39.90	8.53	0.87	0.32
	ACN pH 10	0.00	0.00	0.06	32.51	60.76	5.20	0.81	0.23	0.20	0.22
	ACN pH 3	0.00	0.02	0.01	2.71	68.06	26.61	1.87	0.37	0.13	0.10
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	12.39	1.81	3.22	10.51	34.57	31.41	4.92
	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.01	0.02	0.10	0.25	5.41	55.20	35.08	3.14
	ACN pH 10	0.01	0.03	0.00	0.00	5.29	75.17	16.55	1.91	0.38	0.30
	ACN pH 3	0.02	0.02	0.01	0.12	36.79	56.37	5.55	0.68	0.16	0.13
	MeOH pH 10	0.01	0.00	0.01	8.97	0.97	1.29	5.21	28.31	42.79	9.90
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	1.70	42.48	48.74	5.72
	ACN pH 10	0.03	0.00	0.01	0.01	1.25	60.18	33.32	3.94	0.52	0.33
	ACN pH 3	0.01	0.01	0.03	0.04	15.58	70.95	11.14	1.42	0.36	0.21
	MeOH pH 10	0.01	0.00	0.02	0.77	0.10	0.18	0.76	6.86	46.26	38.59
	MeOH pH 3	0.00	0.02	0.02	0.00	0.04	0.08	0.03	7.66	62.01	26.92
	ACN pH 10	35.86	62.75	1.01	0.10	0.00	0.02	0.04	0.04	0.10	0.02
	ACN pH 3	2.99	0.24	4.30	60.99	29.10	1.79	0.22	0.14	0.07	0.06
	MeOH pH 10	0.01	0.00	0.01	0.11	0.07	3.08	18.58	57.52	17.35	2.08
	MeOH pH 3	0.16	11.81	68.54	19.39	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01

Table 8E.

Phenyl urea.

Others		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Chloridazon	ACN pH 10	0.01	0.04	17.18	77.81	4.83	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
	ACN pH 3	0.00	0.01	70.17	29.04	0.73	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	MeOH pH 10	0.00	0.00	0.00	83.07	2.36	4.53	6.44	2.45	0.52	0.33	0.29
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.01	0.19	12.02	46.71	36.32	3.47	0.62	0.37	0.28
Asulam	ACN pH 10	57.54	41.17	0.87	0.16	0.19	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
	ACN pH 3	15.37	37.09	45.92	1.03	0.35	0.08	0.03	0.04	0.04	0.02	0.05
	MeOH pH 10	13.87	80.55	3.85	0.96	0.26	0.13	0.08	0.06	0.07	0.04	0.12
	MeOH pH 3	19.54	4.22	9.55	35.55	27.07	2.95	0.42	0.24	0.16	0.14	0.17
Propyzamide	ACN pH 10	0.03	0.00	0.01	0.04	5.34	69.47	21.77	1.95	0.64	0.35	0.41
	ACN pH 3	0.01	0.00	0.00	0.03	9.54	76.70	10.87	1.55	0.57	0.36	0.36
	MeOH pH 10	0.00	0.01	0.02	1.94	0.10	0.20	1.50	12.88	57.45	21.24	4.66
	MeOH pH 3	0.02	0.05	0.01	0.00	0.00	0.01	0.27	35.41	54.69	6.99	2.55
Bentazon	ACN pH 10	8.02	87.94	0.23	0.24	0.90	0.00	0.39	0.47	0.36	0.27	1.18
	ACN pH 3	0.02	0.25	0.02	0.04	69.16	29.88	0.00	0.25	0.08	0.08	0.22
	MeOH pH 10	0.00	0.00	18.63	81.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	MeOH pH 3	1.48	0.82	0.10	1.35	0.11	1.24	7.85	62.07	24.98	0.00	0.00
Pendimethalin	ACN pH 10	0.02	0.02	0.05	0.05	0.02	0.03	16.15	56.18	19.93	4.97	2.60
	ACN pH 3	0.01	0.09	0.04	0.06	0.02	0.06	12.93	57.18	22.67	4.85	2.09
	MeOH pH 10	0.03	0.01	0.04	0.00	0.06	0.00	0.00	0.04	0.08	24.95	74.79
	MeOH pH 3	0.04	0.04	0.07	0.16	3.64	46.14	39.90	8.53	0.87	0.32	0.30
Flusilazole	ACN pH 10	0.03	0.03	0.02	0.01	9.22	74.07	13.57	1.56	0.62	0.43	0.44
	ACN pH 3	0.01	0.02	0.01	0.02	22.54	65.32	8.97	1.60	0.70	0.44	0.37
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	0.24	0.04	0.02	0.11	2.36	37.05	48.88	11.26
	MeOH pH 3	0.01	0.01	0.01	0.02	0.10	0.25	5.41	55.20	35.08	3.14	0.77
Florasulam	ACN pH 10	8.86	82.49	6.29	1.06	0.83	0.08	0.07	0.07	0.06	0.07	0.11
	ACN pH 3	0.01	0.01	0.03	27.44	68.97	2.14	0.45	0.43	0.19	0.15	0.17
	MeOH pH 10	0.05	1.24	14.28	79.47	1.50	1.07	0.37	0.40	0.43	0.45	0.72
	MeOH pH 3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	1.70	42.48	48.74	5.72	1.27
Flufenacet	ACN pH 10	0.02	0.02	0.00	0.00	14.68	74.09	9.17	0.99	0.40	0.31	0.31
	ACN pH 3	0.00	0.00	0.00	0.00	19.63	72.32	6.02	1.08	0.41	0.27	0.26
	MeOH pH 10	0.00	0.01	0.00	0.65	0.04	0.13	0.32	4.01	43.32	40.79	10.72
	MeOH pH 3	0.00	0.02	0.02	0.00	0.04	0.08	0.03	7.66	62.01	26.92	3.22
Diflufenican	ACN pH 10	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	1.04	54.02	34.25	7.20	2.01	1.37
	ACN pH 3	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	3.56	50.84	34.80	7.54	1.95	1.19
	MeOH pH 10	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.41	36.86	62.63
	MeOH pH 3	0.01	0.00	0.01	0.11	0.07	3.08	18.58	57.52	17.35	2.08	1.20

Table 8F. Others.

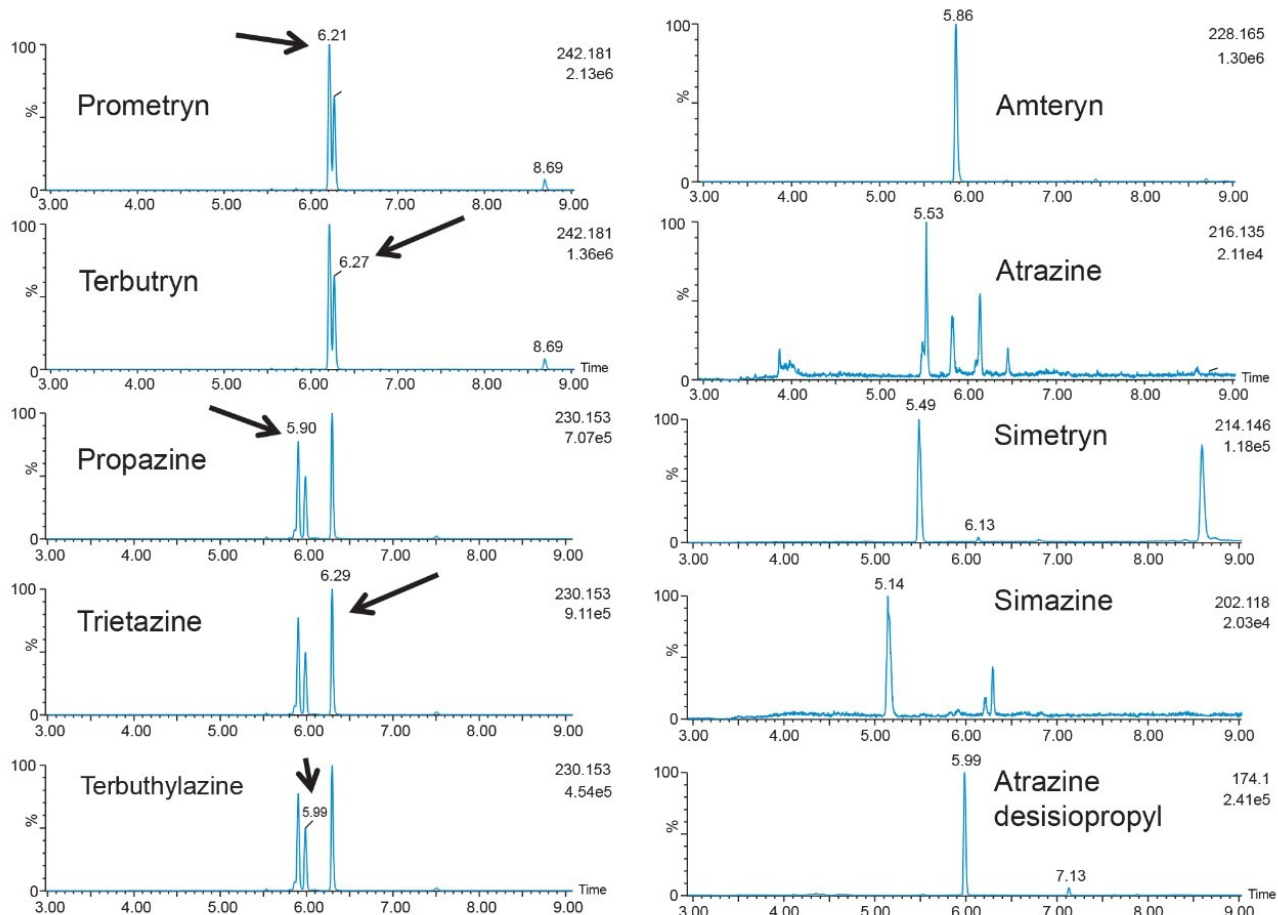


Figure 8. 2D LC-ToF chromatogram for triazines mix using single stage 2D extraction protocol.

### Triple stage captive extraction

By taking in consideration the high level of chemical and physical diversity for the entire listing of pesticides in this application, it becomes clear that finding a simple extraction method for a screening will be difficult. Also, by adding matrix complexity, the sheer amount of potential interferences can overwhelm any well optimized extraction protocol. It becomes clear that manipulating elution strength and/or pH is not sufficient. As seen in Figure 9, the workflow shifted toward dual mixed mode to create multiple fractions from a single loading step as opposed to multiple loading, washing, and eluting steps with the HLB 2D protocol.

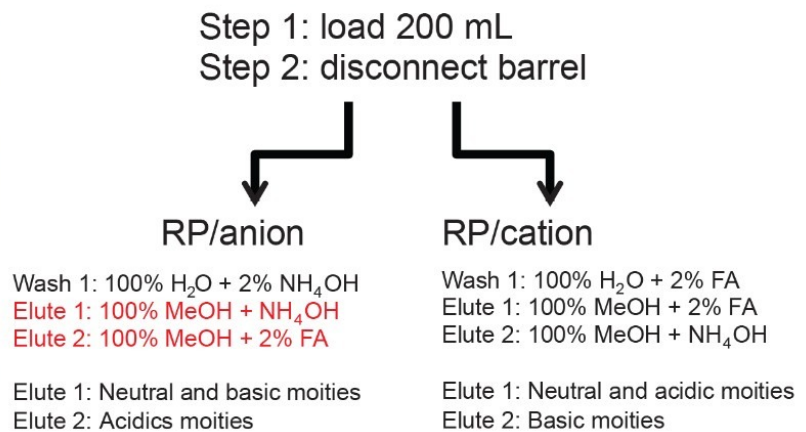
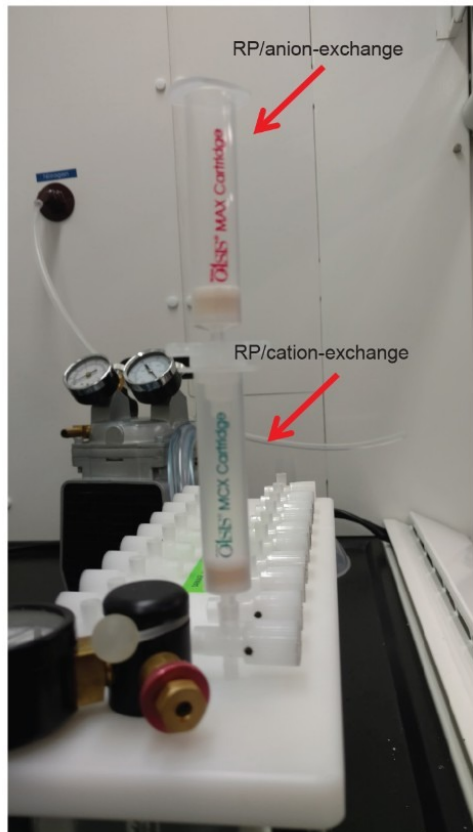


Figure 9. Triple stage extraction protocol.

The latter protocol is best suited for smaller subset of target analyte. With the dual mixed-mode approach, the rationale behind this protocol is to use three trapping mechanisms during loading phase. By combining a cation exchanger, an anion exchanger and a reversed phase, the prospect of breakthrough during the loading phase is drastically reduced, and also provides the benefit of creating corresponding fractions based on a target analyte's physical and chemical property. In Figure 10, the fractionation result for OP's and carbamates show that some analytes are behaving as expected, in this instance, as neutral functionality during the initial loading phase on MAX.

Organophosphorous	MAX E1	MAX E2	MCX E1	MCX E2
Dichlorvos	93.8	6.4	0.0	0.0
Mevinphos	94.4	5.5	0.1	0.0
Dimethoate	92.9	6.9	0.1	0.0
Dicrotophos	94.5	5.1	2.7	0.0
Parathion Methyl	72.5	26.3	0.6	0.5
Fenitrothion	72.2	27.3	0.5	0.1
Propetamphos	81.4	19.8	0.1	0.1
Parathion	78.6	20.5	0.4	0.3
Diazinon	75.3	24.4	0.1	0.1
Chlorpyrifos	82.6	17.1	0.2	0.0
Malathion	74.1	25.4	0.4	0.0

Neutral behavior

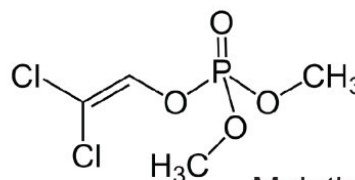
Acidic behavior

Zwitter behavior

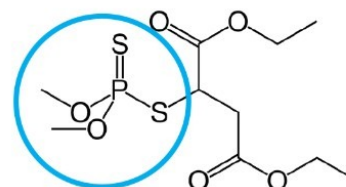
Carbamate	MAX E1	MAX E2	MCX E1	MCX E2
Carbaryl	7.1	81.1	10.4	1.3
Fenobucarb	89.6	10.2	0.1	0.1
Aminocarb	80.5	19.4	0.1	0.1
Aldicarb	97.2	2.7	0.0	0.0
carbofuran	87.3	12.6	0.0	0.0
Methiocarb	4.6	83.4	11.8	0.1
Carbetamide	93.2	6.7	0.1	0.1
Carbofuran-3-OH	73.8	25.1	1.0	0.0
Oxamyl	69.9	24.4	6.1	0.1
Prosulfocarb	71.0	29.0	0.0	0.1
Fenoxycarb	73.7	26.3	0.1	0.0
Alicarb Sulfone	21.8	11.3	64.8	2.0

Basic behavior

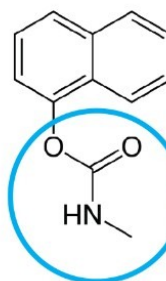
Dicrotophos



Malathion



Carbaryl



Aminocarb

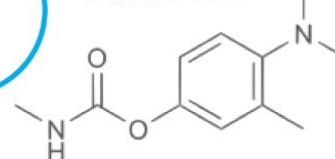


Figure 10. Triple stage extraction protocol results for organophosphorous and carbamate pesticides.

The MAX E1 refers to the elution of the reversed-phase portion of the mixed-mode sorbent, while MAX E2 captures the acidics. With the cation exchanger following the anion exchanger, any signal on MCX fractions clearly indicates that a target analyte has a strong affinity only for a cation exchange mechanism. In this application, with the OPs and carbamate pesticides showcasing distinct core structures, 13 pesticides gave high recoveries (>75%) with the reversed-phase portion of MAX which confirms a neutral behavior for a big majority. Some pesticides showed an unexpected behavior with lower recoveries on the reversed-phase (>75%), and the remainder captured by anion-exchange, thus suggesting a Zwitter behavior for 7 pesticides. Two analytes from the same group showed a strong acidic behavior with 80% recovery on the anion exchanger and show retention on the reversed phase of MCX, suggesting partial breakthrough on MAX. The loading pH could be a factor as bed mass is too low for those two analytes. One surprising result was for one analyte showing a 65% recovery on the reversed-phase portion of MCX and only 21% on MAX. This behavior strongly supports that the bed mass is too low for a single first stage loading, but quite efficient when in dual mode. The other classes of pesticides are listed in Figure 11 with similar results and behaviors. As a comparison with the captive extraction protocol and

with the same enrichment process, Figure 12 shows a chromatogram for triazines using the MAX E1 at 100 ppt in drinking water. The atrazine trace shows a cleaner background with the dual mixed mode than with the HLB 2D workflow. Also, the signal intensities for all analytes are in the same range for both extraction protocols, which suggests that both workflows are very effective for a screening application.

<b>Triazines</b>	<b>MAX E1</b>	<b>MAX E2</b>	<b>MCX E1</b>	<b>MCX E2</b>
Prometryn	67.5	32.5	0	0
Terbutryn	63.1	36.8	0	0
Propazine	74.3	25.6	0	0
Trietazine	79	21	0	0
Terbuthylazine	64.4	36.5	0.1	0
Ametryn	71.5	28.4	0	0.1
Atrazine	84.6	15.3	0	0.1
Simetryn	83.1	16.8	0	0
Simazine	90.5	9	0	0.4
Atrazine Desethyl	93	6.9	0	0.1
Atrazine Desisopropyl	84.1	15.8	0	0

<b>Triazole</b>	<b>MAX E1</b>	<b>MAX E2</b>	<b>MCX E1</b>	<b>MCX E2</b>
Fluconazole	96.4	2.8	0	0.8
Tebuconazole	74.8	25.1	0	0
Propiconazole	83.9	14.8	0.3	0.9
Voriconazole	85.7	14.3	0	0
Difenoconazole	64.8	35.2	0	0.1
Ravuconazole	64.2	35.7	0	0
Ketoconazole	87.3	12.6	0	0.1
Posaconazole	81.4	18.6	0	0
Itraconazole	61.4	38.6	0	0

<b>Others</b>	<b>MAX E1</b>	<b>MAX E2</b>	<b>MCX E1</b>	<b>MCX E2</b>
Chloridazon	84.1	15.8	0.2	0
Asulam	0.5	99.4	0.1	0.1
Propyzamide	78.6	21.3	0	0
Bentazon	41.4	55.4	3.1	0
Pendimethallin	53.4	46.5	0.1	0
Flusilazole	70.2	29.7	0.1	0
Florasulam	0	99.8	0.1	0
Flufenacet	72	27.9	0.1	0.1
Diflufenican	62.7	37.2	0.1	0.1

<b>Phenyl Urea</b>	<b>MAX E1</b>	<b>MAX E2</b>	<b>MCX E1</b>	<b>MCX E2</b>
Tribenuron Methyl	0	99.6	0.1	0
Dimefuron	69.7	30.3	0	0.1
Chlorobromuron	52.5	47.3	0.1	0
Chloroxuron	55.3	44.6	0.1	0
Difenoxyuron	62	37.9	0.1	0.1
Metobromuron	69.8	30.1	0.2	0
Siduron	69.7	30.2	0.1	0
Fluometuron	88.3	11.5	0.1	0
Thidiazuron	1.2	10.1	84.6	4.2
Monuron	85.1	14.8	0.1	0
Fenuron	99.5	0.3	0.1	0.1
Isoproturon	89.3	10.7	0.1	0
Chlortoluron	92.6	7.3	0.1	0
Monolinuron	88.6	11.4	0.1	0
Metoxuron	94.5	5.3	0.1	0.1
Diruon	88.8	11.2	0.1	0
Buturon	84.5	15.3	0.1	0.1
Linuron	85.1	14.7	0.1	0.2
Metsulfuron Methyl	0	99.9	0.1	0

Figure 11. Triple

stage extraction protocol results for triazines, triazole, phenyl ureas, and other pesticides.



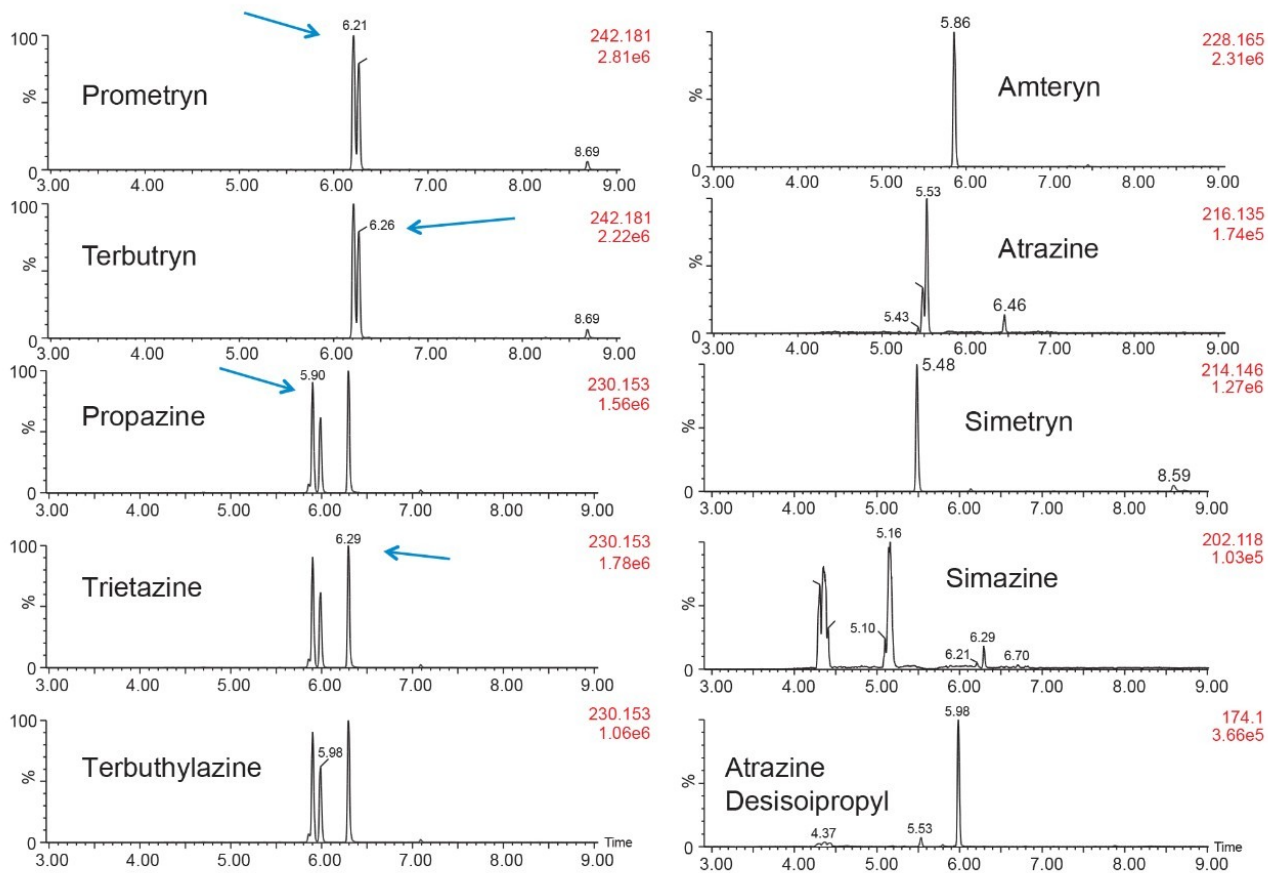


Figure 12. 2D LC-ToF chromatogram for triazines mix using triple stage extraction protocol.

Triazines	MAX E1	MAX E2	MCX E1	MCX E2
Prometryn	67.5	32.5	0.0	0.0
Terbutryn	63.1	36.8	0.0	0.0
Propazine	74.3	25.6	0.0	0.0
Trietazine	79.0	21.0	0.0	0.0
Terbutylazine	64.4	36.5	0.1	0.0
Ametryn	71.5	28.4	0.0	0.1
Atrazine	84.6	15.3	0.0	0.1
Simetryn	83.1	16.8	0.0	0.0
Simazine	90.5	9.0	0.0	0.4
Atrazine Desethyl	93.0	6.9	0.0	0.1
Atrazine Desisopropyl	84.1	15.8	0.0	0.0

Triazines	MAX E1	MAX E2	MCX E1	MCX E2
Triazines				
Simazine	90.5	9.0	0.0	0.4
Terbutylazine	64.4	36.5	0.1	0.0
<b>Organophosphorus</b>				
Mevinphos	94.4	5.5	0.1	0.0
Fenitrothion	72.2	27.3	0.5	0.1
<b>Carbamate</b>				
Carbaryl	7.1	81.1	10.4	1.3
Carbetamide	93.2	6.7	0.1	0.1
Aldicarb Sulfone	21.8	11.3	64.8	2.0
Aldicarb	97.2	2.7	0.0	0.0

Table 9A. Triazines.

Organophosphorus	MAX E1	MAX E2	MCX E1	MCX E2
Dichlorvos	93.8	6.4	0.0	0.0
Mevinphos	94.4	5.5	0.1	0.0
Dimethoate	92.9	6.9	0.1	0.0
Dicrotophos	94.5	5.1	2.7	0.0
Parathion Methyl	72.5	26.3	0.6	0.5
Fenitrothion	72.2	27.3	0.5	0.1
Propetamphos	81.4	19.8	0.1	0.1
Parathion	78.6	20.5	0.4	0.3
Diazinon	75.3	24.4	0.1	0.1
Chlorpyrifos	82.6	17.1	0.2	0.0
Malathion	74.1	25.4	0.4	0.0

Table 9B. Organophosphorus.

Carbamate	MAX E1	MAX E2	MCX E1	MCX E2
Carbaryl	7.1	81.1	10.4	1.3
Fenobucarb	89.6	10.2	0.1	0.1
Aminocarb	80.5	19.4	0.1	0.1
Aldicarb	97.2	2.7	0.0	0.0
carbofuran	87.3	12.6	0.0	0.0
Methiocarb	4.6	83.4	11.8	0.1
Carbetamide	93.2	6.7	0.1	0.1
Carbofuran-3-OH	73.8	25.1	1.0	0.0
Oxamyl	69.9	24.4	6.1	0.1
Prosulfocarb	71.0	29.0	0.0	0.1
Fenoxycarb	73.7	26.3	0.1	0.0
Aldicarb Sulfone	21.8	11.3	64.8	2.0

Table 9C. Carbamate.

Triazole	MAX E1	MAX E2	MCX E1	MCX E2
Fluconazole	96.4	2.8	0.0	0.8
Tebuconazole	74.8	25.1	0.0	0.0
Propiconazole	83.9	14.8	0.3	0.9
Voriconazole	85.7	14.3	0.0	0.0
Difenoconazole	64.8	35.2	0.0	0.1
Ravuconazole	64.2	35.7	0.0	0.0
Ketoconazole	87.3	12.6	0.0	0.1
Posaconazole	81.4	18.6	0.0	0.0
Itraconazole	61.4	38.6	0.0	0.0

Table 9D. Triazole.

Phenyl urea	MAX E1	MAX E2	MCX E1	MCX E2
Tribenuron Methyl	0.0	99.6	0.1	0.0
Dimefuron	69.7	30.3	0.0	0.1
Chlorbromuron	52.5	47.3	0.1	0.0
Chloroxuron	55.3	44.6	0.1	0.0
Difenoxyuron	62.0	37.9	0.1	0.1
Metobromuron	69.8	30.1	0.2	0.0
Siduron	69.7	30.2	0.1	0.0
Fluometuron	88.3	11.5	0.1	0.0
Thidiazuron	1.2	10.1	84.6	4.2
Monuron	85.1	14.8	0.1	0.0
Fenuron	99.5	0.3	0.1	0.1
Isoproturon	89.3	10.7	0.1	0.0
Chlortoluron	92.6	7.3	0.1	0.0
Monolinuron	88.6	11.4	0.1	0.0
Metoxuron	94.5	5.3	0.1	0.1
Diuron	88.8	11.2	0.1	0.0
Buturon	84.5	15.3	0.1	0.1
Linuron	85.1	14.7	0.1	0.2
Metsulfuron Methyl	0.0	99.9	0.1	0.0

Table 9E. Phenyl urea.

Others	MAX E1	MAX E2	MCX E1	MCX E2
Chloridazon	84.1	15.8	0.2	0.0
Asulam	0.5	99.4	0.1	0.1
Propyzamide	78.6	21.3	0.0	0.0
Bentazon	41.4	55.4	3.1	0.0
Pendimethalin	53.4	46.5	0.1	0.0
Flusilazole	70.2	29.7	0.1	0.0
Florasulam	0.0	99.8	0.1	0.0
Flufenacet	72.0	27.9	0.1	0.1
Diflufenican	62.7	37.2	0.1	0.1

Table 9F. Others.

## Conclusion

This application demonstrated the effectiveness of two extraction process, single stage captive and triple stage captive for pesticides screening by 2D LC ToF in drinking water. The 100:1 enrichment process was completed in less than 30 minutes with a direct injection of the final extract without any need for solvent exchange (evaporation to dryness with reconstitution). With a 100 mL of sample to a final 1 mL with 100 uL injection, the final extract for both extraction protocols produced an intense and quantifiable signal.

## References

1. Mella, M., Schweitzer, B., Mallet, C.R., Moore, T., Botch-Jones, S., *J. Anal. Toxicology*, 265–275, 2018.
2. Mallet, C.R., Botch-Jones, S., *J. Anal. Toxicology*, 1–11, 2016.
3. Mallet, C.R, Multi-dimensional Chromatography Compendium: Trap and Elute vs. At-column dilution, 720005339EN 2015.
4. Mallet, C.R., Analysis of Pharmaceuticals and Pesticides in Bottled, Tap and Surface Water Using the ACQUITY UPLC with 2D Technology, Waters Corporation, 720005167EN 2014.

## Featured Products

- [ACQUITY UPLC System with 2D Technology <https://www.waters.com/10203030>](https://www.waters.com/10203030)
- [MassLynx MS Software <https://www.waters.com/513662>](https://www.waters.com/513662)
- [Xevo TQ-S <https://www.waters.com/10160596>](https://www.waters.com/10160596)

720006588, May 2019



©2019 Waters Corporation. All Rights Reserved.