

利用CORTECS UPLC HILIC色谱柱进行土豆与小麦中百草枯与敌草快的UPLC-MS/MS测定

Michael S. Young, Jeremy C. Shia 和 Kim Van Tran
沃特世公司(美国马萨诸塞州米尔福德)

应用优势

- 与其它现有的HILIC方法相比, CORTECS UPLC® HILIC色谱柱能针对百草枯和敌草快提供更好的保留时间与分离度
- CORTECS UPLC HILIC方法与欧盟中采用的快速筛选法兼容
- CORTECS UPLC HILIC分离无需离子对试剂, 并为LC-MS分析提供了优异的灵敏度

简介

敌草快和百草枯是带双电荷的季胺盐类除草剂(图1)。它们在世界各地仍被广泛用于控制农作物和水生杂草。美国环境保护署(US EPA)规定敌草快在土豆和小麦中的含量上限分别为100 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 和20 ppb。US EPA规定百草枯在土豆和小麦中的含量上限分别为500 ppb 和1100 ppb。敌草快和百草枯是很难保留在 C_{18} 或其它反相LC色谱柱上的离子物质。离子对试剂可用于提高反相保留时间, 但如果使用质谱仪进行检测与定量(LC-MS), 此方法通常会产生显著的离子抑制作用。一种可替代的方法, 即亲水作用液相色谱(HILIC)对于敌草快和百草枯的LC-MS的测定则具有明显的优势: 由于无需离子对试剂, 显著提高了离子化效率。本应用纪要中, 我们证实了与其它现有HILIC法相比, 采用了CORTECS® HILIC色谱柱的UPLC-MS/MS方法能够显著改善两种分析物的保留时间和分离度。

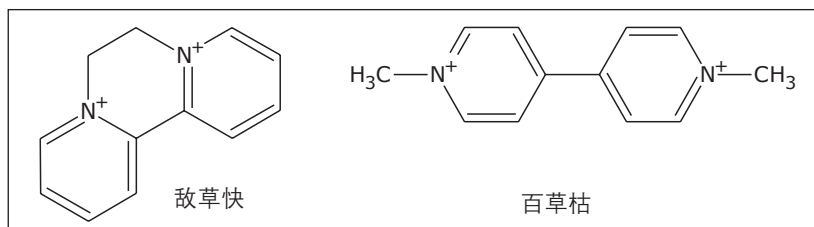


图1. 敌草快和百草枯的结构式。

沃特世解决方案

ACQUITY UPLC® H-Class 系统

ACQUITY® TQD Mass 质谱仪

CORTECS UPLC HILIC 色谱柱

关键词

敌草快, 百草枯, UPLC-MS/MS, HILIC, 土豆, 小麦

实验

液相色谱条件

LC系统: ACQUITY UPLC H-Class
 色谱柱: CORTECS HILIC 色谱柱
 1.6 μm , 2.1 x 100 mm
[\(部件号 186007106\)](#)

流动相

(等度): 50:50 A/B
 流动相A: 200 mM 甲酸铵
 缓冲液, pH 3.7

流动相B: 乙腈

进样体积: 20 μL

柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$

清洗溶剂: 50:50
 乙腈/水

清除溶剂: 50:50
 乙腈/水

流速: 0.5 mL/min

样品瓶: 聚丙烯
 自动进样器样品瓶
[\(部件号 186002642\)](#)

质谱条件

MS系统: ACQUITY TQD 质谱仪

电离模式: 电喷雾正离子

源温度: 150 $^{\circ}\text{C}$

脱溶剂气温度: 350 $^{\circ}\text{C}$

脱溶剂气流速: 800 L/h

锥孔气流速: 30 L/h

碰撞气流速: 0.20 mL/min

数据管理: Masslynx[®] 4.1 版

样品制备

注: 样品收集和所有样品制备步骤均应使用聚丙烯容器。对于UPLC分析, 建议使用聚丙烯自动进样器样品瓶 [\(部件号 186002642\)](#)。

使用最近发表的方法中描述的制备流程来处理新鲜土豆和加工全麦面粉样品¹。欧盟推荐使用这种方法(可在互联网上查阅到²)进行敌草快和百草枯残留品的筛选。

土豆的分析。称取10 g样品, 装入50 mL离心管中。向预先称量好的样品中加标水性标准品, 并平衡30 min, 制得强化样品。接下来加入10 mL的萃取液(50:50甲醇/0.1M盐酸水溶液), 然后用手震荡2 min。随后将样品在80 $^{\circ}\text{C}$ 下加热15 min, 冷却后以4000 rpm (rcf 3250 g)的转速离心4 min。利用45微米PTFE注射式过滤器对上清液进行过滤。将400 μL 的过滤样品用乙腈稀释至1.0 mL, 然后进行UPLC-MS分析。

面粉的分析。称取4 g样品, 装入50 mL离心管中。向预先称量好的样品中加标水性标准品, 并平衡30 min, 制得强化样品。然后向样品中加入10 mL的试剂水, 涡旋混合后平衡15 min。随后对样品进行与上述土豆样品相同的萃取与处理。

表1总结了本次研究中使用的MRM通道和LC-MS参数。

化合物	MRM	锥孔电压 (V)	CID (eV)
敌草快	183.1 > 157.1	50	25
	183.1 > 130.1	50	30
百草枯	185.1 > 170.1	38	22
	171.1 > 77.0	45	40

表1. UPLC-MS/MS分析中敌草快和百草枯所用的MRM通道。

结果

图2显示了全麦面粉样品(在全部样品制备步骤前将每种分析物都强化至10 ppb)的分析中获得的典型UPLC-MS/MS提取离子色谱图。土豆的离子色谱图与之类似。

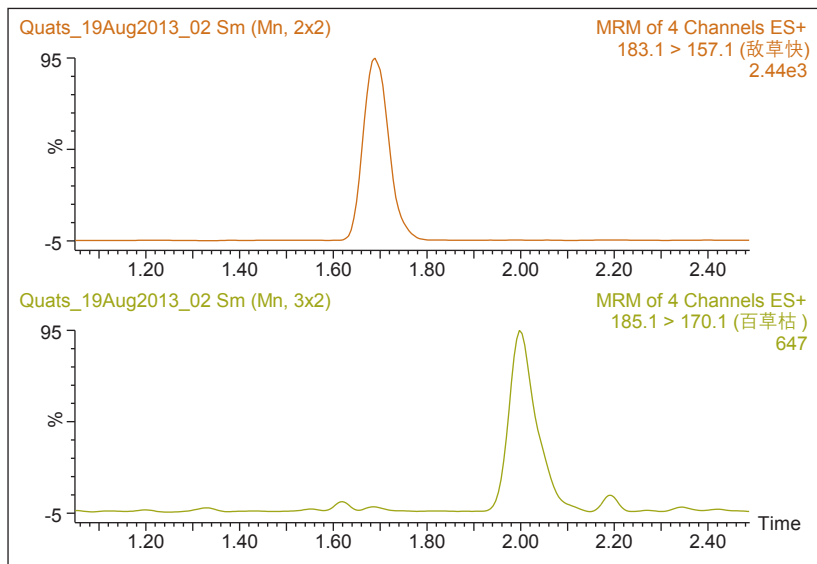


图2. 10 ppb加标小麦面粉样品的UPLC-MS/MS提取离子色谱图。

经证实, CORTECS UPLC HILIC分离适合与EU所采用的快速筛选法配合使用。在UPLC-MS/MS分析前, 提取样品仅经过了过滤与稀释。CORTECS UPLC HILIC法采用了等度方法(50:50乙腈/缓冲液)。因此, 萃取样品仅需使用乙腈进行1:1的稀释即可实现优异的色谱性能。土豆与小麦面粉中敌草快的定量限(LOQ)低于10 ng/g。土豆中百草枯的LOQ低于10 ppb, 而小麦面粉中百草枯的LOQ约为10 ppb。

结论

- 使用CORTECS HILIC色谱柱可在4 min内完成敌草快和百草枯的基线分离
- 能够以10 ppb或更低的检测限实现新鲜土豆与小麦面粉中两种季铵盐的测定

参考文献

1. Kohlberg, D.I.S., Mack, D., Anastassiades, M., Hetmanski, M.T., Fussell, R.J., Meijer, T., and Mol, H.G.J., *Anal. Bioanal. Chem*, 404, 2465-2474 (2012).
2. Anastassiades, M, Kolberg, D.I., Mack, D., Wildgrube C., Sigalova, I., Roux, D., and Fügél, D., "Quick Method for the Analysis of Residues of numerous Highly Polar Pesticides in Foods of Plant Origin involving Simultaneous Extraction with Methanol and LC-MS/MS Determination", EU Reference Laboratory for pesticides requiring single Residue Methods (EURL-SRM), Version 7 (Dec 2012).

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

Waters, The Science of What's Possible, ACQUITY UPLC, ACQUITY, MassLynx和CORTECS UPLC是沃特世公司的注册商标。其它所有商标均归各自的拥有者所有。

©2013沃特世公司 印制于中国 2013年11月 720004851ZH AG-PDF

沃特斯中国有限公司
沃特世科技(上海)有限公司

北京: 010-5209 3866
上海: 021-6156 2666
广州: 020-2829 5999
成都: 028-6578 4990
香港: 852-2964 1800

免费售后服务热线: 800(400) 820 2676
www.waters.com