

Waters Torus DEA色谱柱用于婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐和氯酸盐的UPLC-MS/MS测定的解决方案

仇雯荔, 袁汉成, 田雪飞, 贺章静
沃特世(上海)科技有限公司



实验方案

样品制备

(参考<食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定-BJS201706>方法)

提取

准确称取1 g(精确至0.001 g)试样置于50 mL具塞离心管中, 加入混合同位素内标液, 准确加入5.0 mL 0.1%甲酸水溶液, 迅速混匀, 置于水浴超声20 min, 涡旋振荡5 min, 再准确加入10.0 mL乙腈, 混匀, 于水浴超声10 min, 10000 r/min常温离心10 min, 静置30 min后取上清液待净化。

净化

吸取约3.0 mL上述离心上清液, 过PRIMEHLB (P/N:186008057)固相萃取柱, 收集续滤液后, 过0.2 μm GHP滤膜(WAT097962), 装入2 mL样品瓶(溶液澄清), 供液相色谱-串联质谱仪测定用。

简介

本实验采用Torus DEA色谱柱来分析婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐和氯酸盐的含量, 将标准BJS 201706方法中用到的甲醇提取液换成了乙腈后, 过PRIME HLB固相萃取柱后, 得到了更好的净化效果, 同时也满足该方法中关于灵敏度, 准确度及重现性的要求。

项目背景

- 用户反映按照BJS 201706方法推荐使用的复合离子交换柱分析检测奶粉中的高氯酸盐和氯酸盐时, 出现保留时间漂移, 基质干扰严重以至于氯酸盐无法检测等问题。
- 按照BJS 201706方法推荐的前处理方法, 使用甲醇为提取液, 净化后的样液放置过夜后, 瓶底有晶体析出, 净化效果不好。
- 参考Waters总部2017年发表的<解决食品中离子型极性农药的分析难题>应用海报, 优化了流动相及梯度条件, 使得高氯酸盐及氯酸盐的灵敏度和定量限都可以达到BJS 201706标准要求。

仪器条件

色谱条件

仪器系统: ACQUITY UPLC® I-Class system

色谱柱: Torus DEA Column, 130Å 1.7 μm, 2.1×100 mm (P/N:186007616)

流动相A: 乙腈

流动相B: 20 mM 甲酸铵缓冲液 (pH=3.0)

流速: 0.45 mL/min

柱温: 35°C

进样量: 1 μL

质谱条件

质谱系统: Xevo TQ-S Micro 质谱仪

电离模式: ESI-

电离电压: 0.75 KV

脱溶剂气: 流量1000 L/hour

温度: 500 °C

MRM 检测参数见右表:

	Compound Name	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	Auto D	Dwell (s)	Cone (V)	Collision (V)
1	ClO ₃ ⁻	82.9681	66.9031	<input checked="" type="checkbox"/>	0.130	56	16
2	ClO ₃ ⁻	85.0000	69.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.130	56	16
3	ClO ₃ ⁻ -IS	89.0000	71.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.130	56	16

	Compound Name	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	Auto D	Dwell (s)	Cone (V)	Collision (V)
1	ClO ₄ ⁻	98.9681	82.9183	<input checked="" type="checkbox"/>	0.130	62	20
2	ClO ₄ ⁻	101.0000	85.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.130	62	20
3	ClO ₄ ⁻ -IS	107.0000	89.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	0.130	62	20

表中: ClO₃⁻ 定量离子对为: 82.9681>66.9031

ClO₄⁻ 定量离子对为: 98.9681>82.9183

实验结果与讨论

标准品谱图及线性

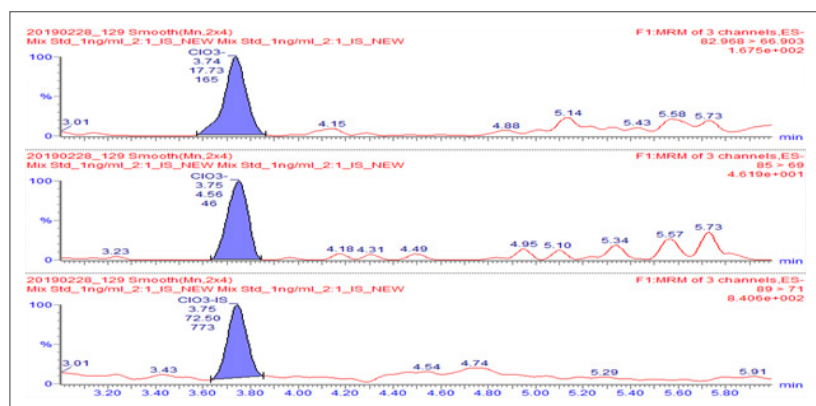


图1. 1 ng/mL 标样 ClO₃⁻ 色谱图。

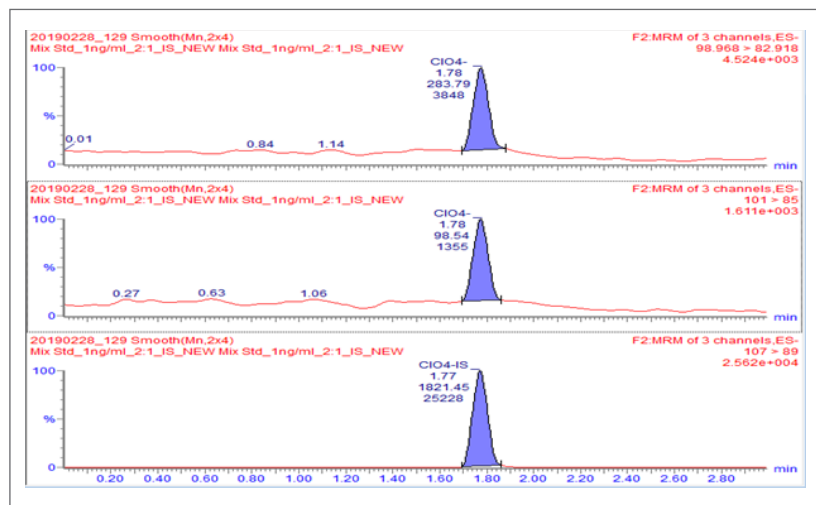


图2. 1 ng/mL 标样 ClO₄⁻ 色谱图。

ClO_3^- 在0.5-50ng/mL浓度之间, 相关系数 $R^2 > 0.997$ 。

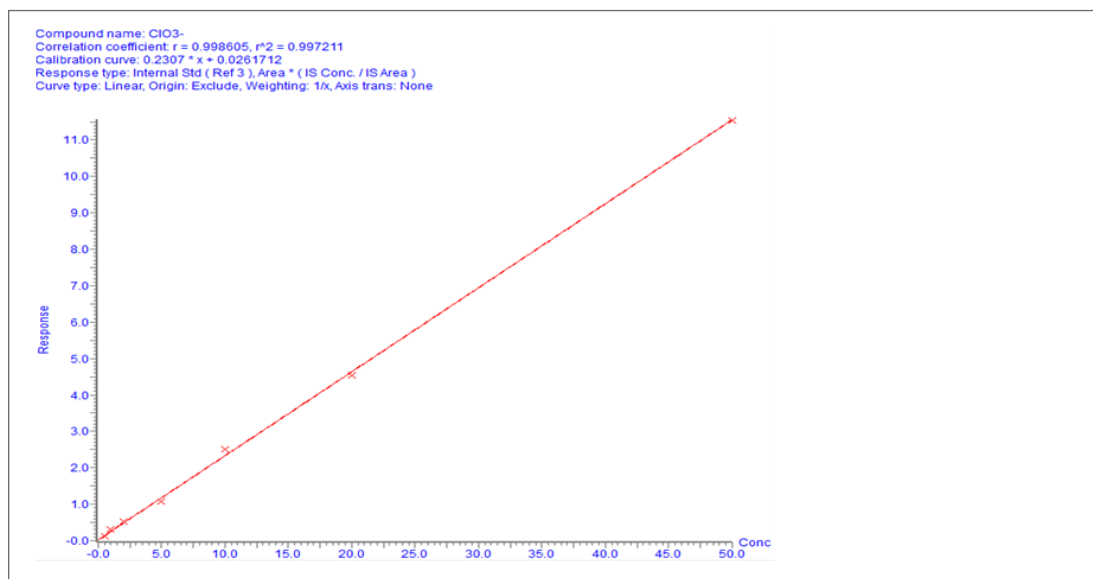


图3. ClO_3^- 标准曲线(同位素内标法)。

ClO_4^- 在0.5-50ng/mL浓度之间, 相关系数 $R^2 > 0.999$ 。

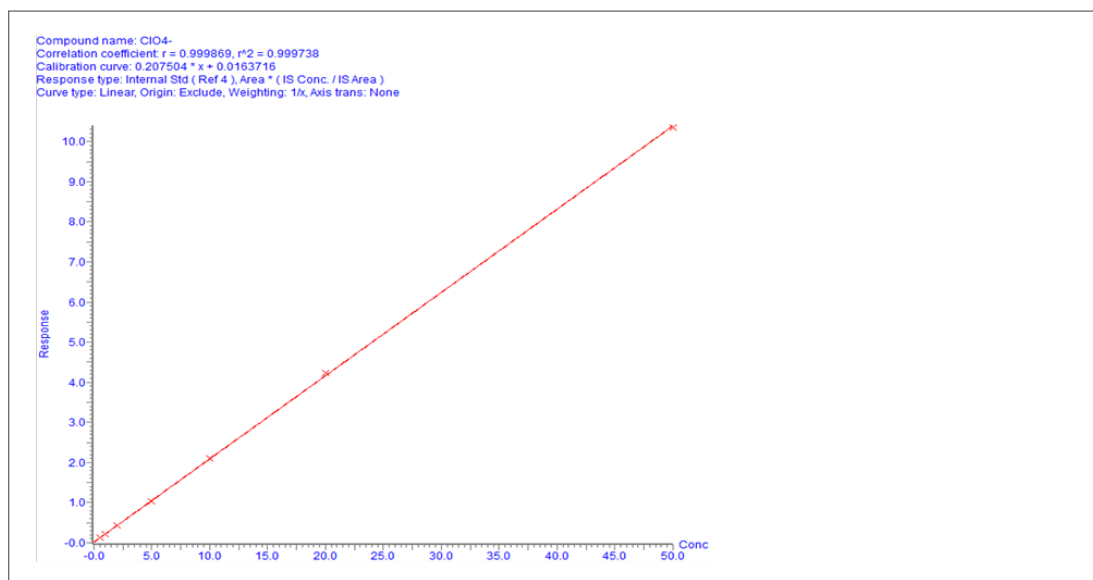


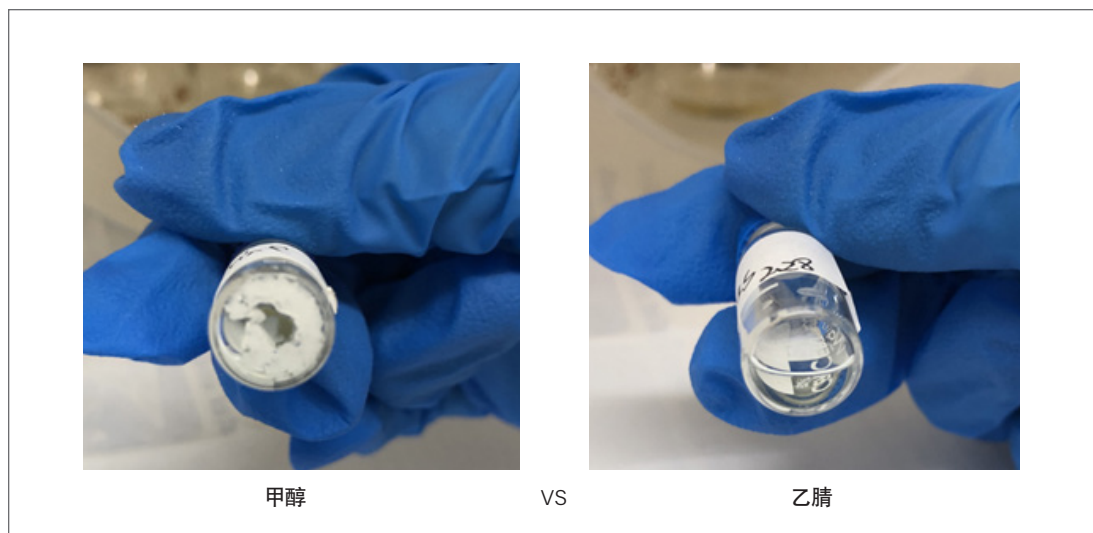
图4. ClO_4^- 标样结果:标准曲线(同位素内标法)。

方法回收率

本方法在空白样品中加标75、150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加浓度时, 回收率在80%~110%之间。

净化效果比较

将提取液中的甲醇换成乙腈后, 再过PRIME HLB小柱, 经此改进, 样品溶液放置几天仍保持澄清, 未出现沉淀物, 如下图:



重现性

样本连续6针进样重现性结果如下图所示, 含量重现性 ClO_3^- :RSD为5.8%, ClO_4^- :RSD为2.1%;RT重现性: ClO_3^- 和 ClO_4^- RSD均<0.1%, 未出现保留时间漂移的现象。

Compound	Number of Samples	Mean	Std.Dev.	%RSD	Bias
✘ ClO_4^-	6	1.5934	0.0342	2.1474	1.5934
✘ ClO_3^-	6	1.8290	0.1062	5.8082	1.8290
✘ $\text{ClO}_3\text{-IS}$	6	1.0007	0.0098	0.9776	0.0007
✘ $\text{ClO}_4\text{-IS}$	6	1.2490	0.0102	0.8130	0.2490

Sample ID	Sample Name
📄 Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_1	20190228_115
📄 Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_2	20190228_116
📄 Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_3	20190228_117
📄 Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_4	20190228_118
📄 Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_5	20190228_119
📄 Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_6	20190228_120

	ClO_3^-	#	Name	Sample Text	Type	Quan Trace	RT	Acq.Time	Acq.Date
1		1	20190228_115	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_1	QC	82.968 > 66.903	3.720	18:18:28	28-Feb-19
2		2	20190228_116	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_2	QC	82.968 > 66.903	3.727	18:25:03	28-Feb-19
3		3	20190228_117	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_3	QC	82.968 > 66.903	3.733	18:31:39	28-Feb-19
4		4	20190228_118	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_4	QC	82.968 > 66.903	3.727	18:38:14	28-Feb-19
5		5	20190228_119	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_5	QC	82.968 > 66.903	3.727	18:44:50	28-Feb-19
6		6	20190228_120	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_6	QC	82.968 > 66.903	3.727	18:51:25	28-Feb-19

	ClO_4^-	#	Name	Sample Text	Type	Quan Trace	RT	Acq.Time	Acq.Date
1		1	20190228_115	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_1	QC	98.968 > 82.918	1.776	18:18:28	28-Feb-19
2		2	20190228_116	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_2	QC	98.968 > 82.918	1.776	18:25:03	28-Feb-19
3		3	20190228_117	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_3	QC	98.968 > 82.918	1.776	18:31:39	28-Feb-19
4		4	20190228_118	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_4	QC	98.968 > 82.918	1.776	18:38:14	28-Feb-19
5		5	20190228_119	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_5	QC	98.968 > 82.918	1.776	18:44:50	28-Feb-19
6		6	20190228_120	Sample_D1127_1_PHLB+GHP_IS_6	QC	98.968 > 82.918	1.776	18:51:25	28-Feb-19

讨论

- PRIME HLB小柱(PN:186008057,6cc/200mg)具有很好的去磷脂,脂肪的作用,过柱后的供试品溶液减少了污染色谱柱的风险,同时也大大降低基质效应。
- Torus DEA色谱柱作为HILIC机理色谱柱使用,须按Hilic柱的方法测柱效,而且须用50 mM以上浓度的缓冲盐作为水相流动相测试,用后保存在95:5(V:V)=乙腈:水中。
- 此色谱柱原为UPC²色谱柱,故初次用作高氯酸盐,氯酸盐测试时,应使用适当的流动相将其转换为HILIC模式。详见沃特世发布的<Torus DEA色谱柱极性农药分离入门指南>(2018年1月 720006156ZH LM-PDF)。



扫一扫, 关注沃特世微信

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

Waters和The Science of What's Possible是沃特世公司的商标。
所有其他的商标属于各自的所有者。

©2019 沃特世公司 2019年3月

沃特世中国有限公司
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 6555

香港: 852 - 2964 1800

免费售后服务热线: 800 (400) 820 2676

www.waters.com