

## Desempeño de una columna tipo luna hilic en la separación de glufosinato, glifosato y su metabolito y su aplicación en harina de maíz

### Performance of a luna hilic type column in the separation of glufosinate, glyphosate and its metabolite and its application in corn flour

B.Y. Cuevas-Sánchez <sup>a</sup>, J.M. Pineda-Landeros <sup>a</sup>, C. Olmeda-Rubio <sup>a</sup>, J. B. Leyva-Morales <sup>b</sup>,  
C. Camacho-López <sup>b</sup>, P.J. Bastidas-Bastidas <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C., 80110, Culiacán, Sinaloa, México.

<sup>b</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

#### Resumen

Glufosinato, glifosato y su metabolito AMPA (ácido aminometilfosfónico), son plaguicidas comúnmente usados en el control de malezas para la producción de maíz y otros cultivos; debido a sus efectos adversos y uso exacerbado, se encuentran regulados y monitoreados a lo largo de la producción de maíz. Sin embargo, sus características químicas y carácter hidrofílico vuelven un desafío su cuantificación y detección, mediante técnicas cromatográficas. Es por ello por lo que el objetivo del presente reporte técnico es evaluar el desempeño de una columna hidrofílica (HILIC) Luna, que optimice la separación de los plaguicidas modelo. Se usaron muestras de harina de maíz fortificadas para demostrar el desempeño de la columna, contrastando un método basado en derivatización usando una columna fase reversa. Según el valor estadístico z-score ( $\leq 2.0$ ), el desempeño de la columna HILIC fue aceptable.

*Palabras Clave:* Glifosato, cromatografía, inocuidad, plaguicidas, UPLC.

#### Abstract

Glufosinate, Glyphosate and its metabolite AMPA (aminomethylphosphonic acid) are herbicides commonly used to weed control to produce corn and other crops; Due to their adverse effects and exacerbated use, they are regulated and monitored throughout corn production. However, its chemical characteristics and hydrophilic character make its quantification and detection a challenge using chromatographic techniques. This technical report aims to evaluate the performance of a hydrophilic column (HILIC) Luna, which optimizes the separation of model pesticides. Fortified corn flour samples were used to demonstrate column performance, contrasting a derivatization-based method using a reversed phase column. According to the z-score statistical value ( $\leq 2.0$ ), the performance of the HILIC column was acceptable.

*Keywords:* Glyphosate, chromatography, food safety, pesticides, UPLC.

#### 1. Introducción

El estudio y análisis de plaguicidas hidrofílicos como glufosinato, glifosato y su metabolito de degradación AMPA, representan un desafío analítico, debido a sus características fisicoquímicas, como alta polaridad, falta de grupos cromóforos, bajo peso molecular y baja retención en las columnas de fase reversa comúnmente empleadas para la

separación de otros plaguicidas (Bastidas-Bastidas et al., 2023; Leyva-Morales et al., 2023). Esto provoca una baja o nula retención, propiciando una respuesta cromatográfica deficiente. Algunas estrategias de análisis se han empleado con éxito como lo es la derivatización y modificaciones iónicas de la fase móvil, sin embargo, estas pueden resultar perjudiciales para el instrumento y la columna, además de requerir tiempo adicional en la preparación de la muestra y un

\*Autor para la correspondencia: [pbastidas@ciad.mx](mailto:pbastidas@ciad.mx)

**Correo electrónico:** [bcuevas122@estudiantes.ciad.mx](mailto:bcuevas122@estudiantes.ciad.mx) (Bárbara Yazmin Cuevas Sánchez), [jorge.pineda@ciad.mx](mailto:jorge.pineda@ciad.mx) (Jorge Manuel Pineda Landeros), [colmeda@ciad.mx](mailto:colmeda@ciad.mx) (Claudia Olmeda Rubio), [jose\\_leyva@uaeh.edu.mx](mailto:jose_leyva@uaeh.edu.mx) (José Belisario Leyva Morales), [cesar\\_camacho@uaeh.edu.mx](mailto:cesar_camacho@uaeh.edu.mx) (César López Camacho), [pbastidas@ciad.mx](mailto:pbastidas@ciad.mx) (Pedro de Jesús Bastidas Bastidas).

**Historial del manuscrito:** recibido el 08/05/2024, última versión-revisada recibida el 10/09/2024, aceptado el 23/10/2025, en línea (postprint) desde el 16/05/2025, publicado el 05/07/2025. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v13i25.12996>



aumento en los costos (Valle et al., 2019). Es por ello por lo que se buscan nuevas alternativas para optimizar la separación y posterior cuantificación de plaguicidas hidrofílicos, una de ellas es la evaluación de columnas hidrofílicas, las cuales permiten la separación sin necesidad de derivatizar, eficientizando el proceso cromatográfico (Saurat et al., 2023). Una de estas columnas es la Luna 3  $\mu\text{m}$  Polar Pesticides de Phenomenex (HILIC), la cual alude a garantizar una retención y elusión eficiente. El objetivo del presente estudio fue evaluar el desempeño de una columna cromatográfica tipo HILIC, para la determinación directa de glufosinato, glifosato y AMPA y aplicar el método en muestras de harina de maíz fortificadas, comparando su cuantificación con un método basado en derivatización usando una columna HPLC fase reversa.

## 2. Metodología

### 2.1. Optimización de las condiciones cromatográficas

Para llevar a cabo la optimización de las condiciones cromatográficas de los plaguicidas evaluados se empleó un sistema de gestión de muestras (FTN Acquity of Waters) en un dispositivo de cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC Acquity serie H) acoplado a un espectrómetro de masas XEVO™ TQ-S. Las condiciones cromatográficas se presentan en las **Tablas 1, 2, y 3**. Así mismo se evaluó la linealidad del sistema en un rango de 25  $\mu\text{g/L}$  a 500  $\mu\text{g/L}$ , los datos fueron adquiridos y evaluados con la estación de trabajo MassLynx 4.1 (Waters, Manchester, Reino Unido) utilizando el monitoreo de reacciones múltiples (MRM) para al menos dos transiciones, que se utilizaron como datos cuantitativos y de confirmación.

**Tabla 1. Parámetros del espectrómetro Xevo TQ-S y condiciones cromatográficas**

Modo de ionización	ESI (-)
Voltaje del capilar	2.5 Kv
Conteo de iones	40
Temperatura de desolvatación	600 °C
Flujo del gas de desolvatación	1,000 L/h
Temperatura de la fuente	150 °C
Flujo del gas del cono	300 L/h
Flujo del gas de colisión	0.14 mL/min
Columna cromatográfica	Luna 3 $\mu\text{m}$ Polar pesticides 3.0mm x 100mm 2.1 $\mu\text{m}$ Phenomenex
Fase móvil A	5 mM Formiato de amonio pH 3
Fase móvil B	Acetonitrilo + 0.3% Ácido fórmico
Temperatura de la columna	40 °C
Flujo de la fase móvil	0.3 mL/min
Volumen de inyección	10 $\mu\text{L}$
Software	MassLynx v. 4.1

**Tabla 2. Gradiente de la fase móvil cromatográfica.**

Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	% A	% B
Inicial	0.3	98	2
1.0	0.3	98	2
2.2	0.3	90	10
6.0	0.3	80	20
7.0	0.3	10	90
9.0	0.3	10	90
10	0.3	98	2
12	0.3	98	2

**Tabla 3. Condiciones de tándem MS**

Analito	Padre (m/z)	Hijo (m/z)	Dwell (s)	Cone (V)	Collision (V)
Glufosinato	180.0	85.0	0.025	30	16
		95.0	0.025	30	25
Glifosato	168.0	63.0	0.105	30	18
		124.0	0.105	30	15
AMPA	110.0	63.0	0.085	30	15
		79.0	0.085	3	15

### 2.2. Evaluación de la columna cromatográfica

Para evaluar el rendimiento de la columna Luna HILIC (Phenomenex) en muestras reales, se usó harina de maíz fortificada con los analitos modelo excepto MPPA, para esto se usó la extracción basada en el método “Quick Method for the Analysis of Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC- or IC-MS/MS Measurement - Food of Plant Origin” (QuPpe-PO-Method), versión 12 (Anastassiades et al., 2020).

De igual manera se realizó la prueba de aptitud con tres analistas distintos y un laboratorio externo (AQG Lab). Además, se comparó con un método estandarizado usando el reactivo cloroformiato de 9-fluorenilmetilo (FMOC-Cl), como agente derivatizante y una columna tipo fase reversa. El método QuPpe-PO consistió en: pesar 2 g  $\pm$  0.02 g de harina de maíz de una muestra previamente homogenizada en un tubo de polipropileno de 50 mL para centrifuga y en adicionar 9 mL de agua y agitar en vórtex por 1 minuto, posteriormente se fortificó la muestra con 25  $\mu\text{L}$  de estándar interno a 10 ppb de los analitos y se agregaron 10 mL de metanol con ácido fórmico al 1% + 100  $\mu\text{L}$  adicionales de ácido fórmico.

Los resultados obtenidos de este experimento fueron evaluados a través del estadístico z-score que involucra el valor asignado al material de referencia y la desviación estándar robusta (ecuación 1):

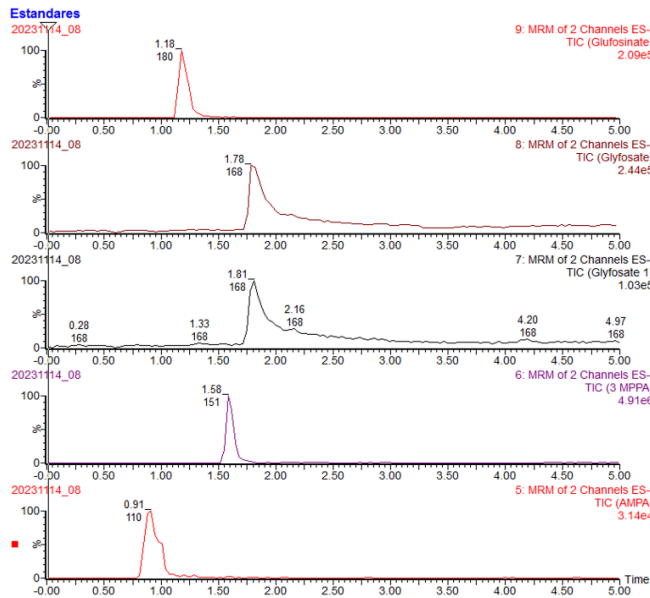
$$Z - score = \frac{(x - \text{valor asignado})}{(\text{Desviación estándar robusta})} \quad \text{Ecuación (1)}$$

## 3. Resultados

### 3.1. Optimización de las condiciones cromatográficas

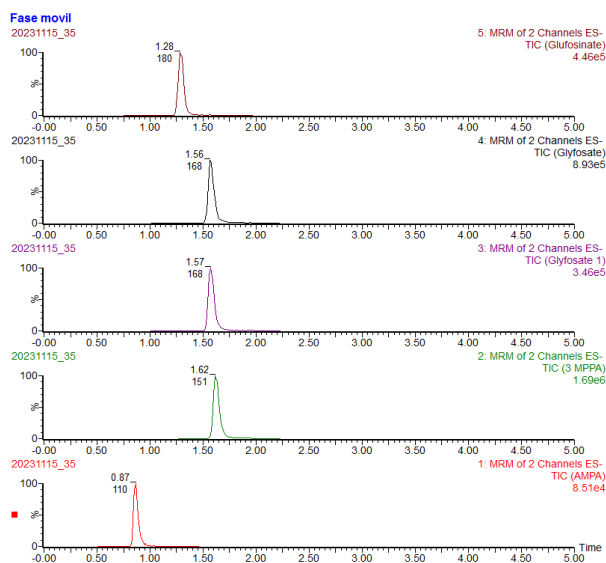
En las **Figuras 1 y 2** se muestran las eluciones cromatográficas utilizando la columna HILIC Luna con las

condiciones previamente reportadas y las optimizadas, respectivamente. Los efectos de los cambios realizados en la fase móvil y en el gradiente de elusión permiten la apreciación de señales bien definidas sin ensanchamiento o coleo, eluyendo en tiempos de retención bajos (**Figura 2**), en contraste con lo observado en las condiciones previamente reportadas (**Figura 1**). Indicando que el formiato de amonio usado como fase móvil A, aumentó la fuerza iónica, mejorando la separación de los analitos por la columna Luna HILIC.



**Figura 1.** Elución cromatográfica utilizando la columna HILIC Luna bajo las condiciones cromatográficas reportadas previamente.

Como se puede observar en la **Figura 1**, hubo un problema con la elusión de glifosato para el cual se observa un pico con coleo muy pronunciado. Mientras que, en la **Figura 2** se observan bajos tiempos de retención y picos simétricos, con una excelente separación, para todos los analitos evaluados.



**Figura 2.** Elución cromatográfica utilizando la columna HILIC Luna bajo las condiciones cromatográficas optimizadas.

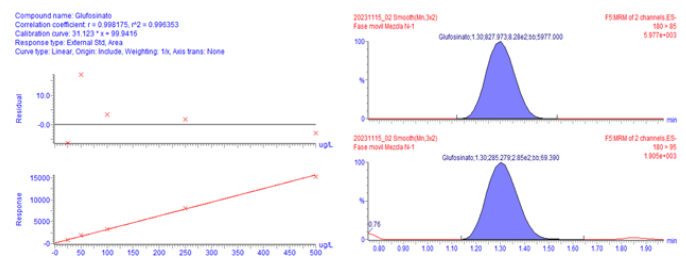
La linealidad y las transiciones de los analitos evaluados se muestran en las **Figuras 2-5**.

### 3.2. Evaluación de la columna cromatográfica

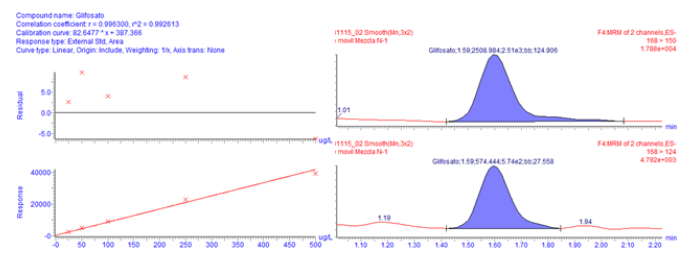
En la **Tabla 4** y la **Figura 6** se muestran los resultados utilizando la columna Luna HILIC, contrastando los resultados utilizando el método basado en derivatización con una columna fase reversa, como se puede observar, el resultado para los residuos AMPA, glifosato y glufosinato, si bien cumplen con el valor de z-scores  $\leq 2.0$  los valores de concentración difieren mucho de los encontrados por los analistas 1, 2 y 3. Los valores (mg/kg) asignados como referencia fueron de 3.581, 2.790, y de 2.754 para AMPA, glifosato y glufosinato, respectivamente.

**Tabla 4.** Resultados en harina de maíz

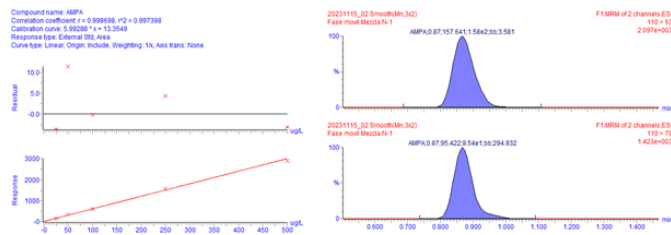
Analito	Analista	Resultados (mg/kg)	Desviación estándar robusta	Incertidumbre (mg/kg)	z-score
AMPA	Analista 1	3.334	0.691	0.451	-0.36
	Analista 2	3.21	0.691	0.451	-0.54
	Analista 3	3.118	0.691	0.451	-0.67
Columna Luna		2.312	0.691	0.451	-1.84
	Glifosato	Analista 1	2.72	0.333	0.3989
	Analista 2	2.618	0.333	0.3989	-0.52
	Analista 3	2.78	0.333	0.3989	-0.03
AQGLab		2.2	0.333	0.3989	-1.77
	Columna Luna	2.317	0.333	0.3989	-1.42
Glufosinato	Analista 1	2.764	0.363	0.451	0.03
	Analista 2	2.748	0.363	0.451	-0.02
	Analista 3	2.815	0.363	0.451	0.17
Columna Luna		2.437	0.363	0.451	-0.87



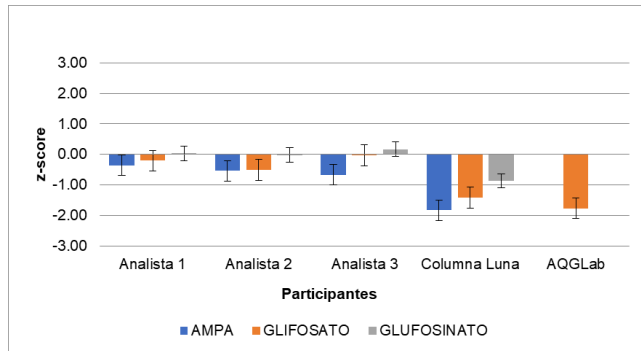
**Figura 3.** Transiciones MRM y linealidad para glufosinato



**Figura 4.** Transiciones MRM y linealidad para glifosato.



**Figura 5.** Transiciones MRM Transiciones MRM y linealidad para AMPA.



**Figura 6.** Prueba de desempeño y z-score para harina de maíz fortificada con los analitos evaluados.

#### 4. Discusión

En los últimos años, la cromatografía de interacción hidrófila (HILIC) ha demostrado ser una poderosa herramienta para el análisis de compuestos hidrófilos y polares en diferentes matrices como vegetales, frutas, suero, orina, entre otras (Valle et al., 2019; Rocío-Bautista et al., 2022; Polledri et al., 2023; Zhang et al., 2023; Dong et al., 2024).

En este sentido, a diferencia de las columnas cromatográficas de fases invertidas, las columnas que emplean fases HILIC permiten otro tipo de interacciones (interacciones de donantes de hidrógeno entre especies polares neutras y mecanismos electrostáticos débiles) que facilitan la retención de los analitos polares como glifosato, AMPA y glufosinato (Rocío-Bautista et al., 2022). Diferentes enfoques para la determinación de herbicidas polares en muestras de alimentos y ambientales basados en el uso de columnas HILIC, que incluyen diferentes fases estacionarias, y cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas han sido reportados por diversos autores (Li et al., 2009; Yoshioka et al., 2011; Botero-Coy et al., 2013; Chen et al., 2013; Vass et al., 2016; Dias et al., 2021; Saurat et al., 2023).

Chen et al. (2013) evaluaron el desempeño de varias columnas tipo HILIC (SeQuant ZIC-HILIC, Kinetex HILIC, Obelisc N, Zorbax NH2 y Asahipak NH2P-50 4E) en lo que respecta a la eficiencia de separación de glifosato y AMPA en la determinación directa de estos analitos en muestras de frutas y vegetales, encontrando que la columna Asahipak NH2P-50 4E que trabaja mediante modo mixto de interacción hidrófila/cromatografía líquida de intercambio aniónico débil (HILIC/WAX) mostró los mejores resultados observándose una excelente separación de picos tanto para glifosato como para AMPA, durante su cuantificación mediante a espectrometría de masas por ionización por electrospray en tándem (ESI-MS/MS).

Vass et al. (2016) probaron diferentes enfoques cromatográficos para la determinación de 24 plaguicidas altamente polares, incluidos glifosato, AMPA y glufosinato, mediante cromatografía de líquidos acoplado con espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS). Durante la evaluación experimentaron con nueve columnas cromatográficas: 1) Kinetex HILIC, 2) ZORBAX HILIC Plus, 3) Obelisc N, 4) Obelisc R, 5) Zorbax Rx-Sil, 6) Zorbax Eclipse XDB-C18, 7) Zorbax Eclipse Plus C18, 8) Cartucho de ciano Waters Spherisorb y 9) Cartucho amino Waters Spherisorb. La columna 1 no pudo detectar glifosato mientras que AMPA exhibió una forma de pico indeseable y glufosinato arrojó un factor de respuesta bajo; la columna 2 se consideró adecuada para la separación de la mayoría de los analitos evaluados excepto para glifosato y AMPA; la columna 3 mostró buena resolución (factores de respuesta y forma de pico) para todos los analitos excepto glifosato sin embargo, AMPA mostró un pico un poco coaleado; la columna 4 indicó una buena separación para únicamente cuatro compuestos, incluido el glifosato; la columna 5 reveló una sensibilidad relativamente baja (factor de respuesta) para glifosato y AMPA, los analitos restantes fueron detectados sin pérdida considerable de rendimiento; en las columna 6 y 7 únicamente se retuvo un compuesto (difenzoquat); mientras que, en la columna 8 solo algunos analitos se separaron del vacío con 90% de solvente orgánico, pero aún con factores de respuesta muy bajos; finalmente, en la columna 9 aunque se logró la separación de glufosinato y glifosato, la anchura de los picos era inaceptable. La columna de modo mixto Obelisc N, fue la que resultó apta para la separación de glifosato y AMPA, ambos detectados en modo de iones negativos.

Por otro lado, Dias et al. (2021) evaluaron la capacidad de retención de 14 moléculas aniónicas altamente polares, incluidos plaguicidas (glifosato, glufosinato y AMPA) en tres columnas HILIC diferentes utilizando diversos gradientes. Dos de las columnas probadas tenía fases estacionarias con funcionalidades zwitteriónicas: Obelisc N y Poroshell 120 HILIC-Z. La tercera columna probada fue la Columna APP, sin propiedades zwitteriónicas. Las columnas zwitteriónicas fueron las que mostraron un mejor desempeño, aunque se observaron diferencias significativas en el rendimiento de ambas. La columna Obelisc N proporciona un alcance más amplio de los compuestos evaluados con límites de cuantificación entre 0.02 y 0.05 mg/kg para la mayoría de las combinaciones de analitos/matriz. Sin embargo, cuantitativamente la validación de resultados no fue posible para algunas combinaciones de analito/matriz. Por otro lado, la columna APP se mostró muy eficiente en términos de selectividad, de modo que se obtuvo una reducción sustancial del efecto matriz para la mayoría de los compuestos, excepto AMPA, que todavía mostró un efecto extremadamente alto (supresión de señal de casi el 100%). Además, se obtuvieron límites de cuantificación de 0.02 mg/kg para diez combinaciones de analitos/matriz, excepto para glifosato en semillas de girasol y para AMPA en guisantes secos y soja.

Finalmente, de acuerdo con Saurat et al. (2023) el uso de cromatografía tipo HILIC acoplada a espectrometría de masas presentan principalmente la ventaja de que no hay necesidad de llevar a cabo una derivatización, lo cual implica ahorro de tiempo, y se obtienen límites de detección muy bajos para diferentes analitos con polaridad alta. Por lo que el empleo de

este tipo de columnas en el análisis de compuestos altamente polares es una alternativa muy viable con respecto al resto de columnas empleadas en la determinación de herbicidas.

## 5. Conclusión

La columna cromatográfica evaluada demostró un excelente desempeño en las condiciones optimizadas en lo que respecta a la separación de los herbicidas glufosinato, glifosato y AMPA. Así, como en aplicación de la determinación de estos analitos en harina de maíz, por lo que su uso pudiera extenderse a otros analitos de características similares o a otras matrices de distinta naturaleza como muestras con alto contenido de humedad.

## Referencias

- Anastassiades, M.; Kolberg, D.I.; Eichhorn, E.; Wachtler, A.-K.; Benkenstein, A.; Zechmann, S.; Mack, D.; Wildgrube, C.; Barth, A.; Sigalov, I.; et al. (2021). Quick Method for the Analysis of Numerous Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC-MS/MS Measurement. I Food of Plant Origin (QuPPE-PO-Method). Available online: [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth\\_QuPPE\\_PO\\_V11\(1\).pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth_QuPPE_PO_V11(1).pdf) (accessed on 20 March 2024).
- Bastidas-Bastidas, P.J., Cabrera, R., Valenzuela-Quintanar, A. I., Olmeda-Rubio, C., González-Mendoza, V. M., Perea-Domínguez, X. P., ... & Leyva-Morales, J. B. (2024). Validation and Application of UPLC-MS/MS Method to Analysis of Glyphosate and its Metabolites in Water. *Journal of Chromatographic Science*, 62, 4, 364–371. DOI: [10.1093/chromsci/bmad045](https://doi.org/10.1093/chromsci/bmad045).
- Botero-Coy, A. M., Ibáñez, M., Sancho, J. V., & Hernandez, F. (2013). Direct liquid chromatography–tandem mass spectrometry determination of underivatized glyphosate in rice, maize and soybean. *Journal of Chromatography A*, 1313, 157-165. DOI: [10.1016/j.chroma.2013.07.037](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.037).
- Chen, M. X., Cao, Z. Y., Jiang, Y., & Zhu, Z. W. (2013). Direct determination of glyphosate and its major metabolite, aminomethylphosphonic acid, in fruits and vegetables by mixed-mode hydrophilic interaction/weak anion-exchange liquid chromatography coupled with electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1272, 90-99. DOI: [10.1016/j.chroma.2012.11.069](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.11.069).
- Dias, J., López, S. H., Mol, H., & de Kok, A. (2021). Influence of different hydrophilic interaction liquid chromatography stationary phases on method performance for the determination of highly polar anionic pesticides in complex feed matrices. *Journal of Separation Science*, 44(11), 2165-2176. DOI: [10.1002/jssc.202001134](https://doi.org/10.1002/jssc.202001134).
- Dong, J., Hu, Y., Su, X., Yao, Y., Zhou, Q., & Gao, M. (2024). Low-background interference detection of glyphosate, glufosinate, and AMPA in foods using UPLC-MS/MS without derivatization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 416(7), 1561-1570. DOI: [10.1007/s00216-024-05158-3](https://doi.org/10.1007/s00216-024-05158-3).
- Leyva-Morales, J. B., Cabrera, R., Bastidas-Bastidas, P. D. J., Valenzuela-Quintanar, A. I., Pérez-Camarillo, J. P., González-Mendoza, V. M., ... & Cruz-Acevedo, E. (2023). Validation and Application of Liquid Chromatography Coupled with Tandem Mass Spectrometry Method for the Analysis of Glyphosate, Aminomethylphosphonic Acid (AMPA), and Glufosinate in Soil. *Agriculture*, 13(6), 1131. DOI: [10.3390/agriculture13061131](https://doi.org/10.3390/agriculture13061131).
- Li, X., Xu, J., Jiang, Y., Chen, L., Xu, Y., & Pan, C. (2009). Hydrophilic-interaction liquid chromatography (HILIC) with dad and mass spectroscopic detection for direct analysis of glyphosate and glufosinate residues and for product quality control. *Acta Chromatographica*, 21(4), 559-576. DOI: [10.1556/achrom.21.2009.4.4](https://doi.org/10.1556/achrom.21.2009.4.4).
- Polledri, E., Mercadante, R., & Fustinoni, S. (2023). Validation of a Liquid Chromatography Coupled to Mass Spectrometry Method for Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in Urine for Human Biomonitoring Using Combined Hybrid Anion-Exchange and Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography. *Separations*, 10(11), 576. DOI: [10.3390/separations10110576](https://doi.org/10.3390/separations10110576).
- Rocío-Bautista, P., Moreno-González, D., Martínez-Piernas, A. B., García-Reyes, J. F., & Molina-Díaz, A. (2022). Novel liquid chromatography/mass spectrometry-based approaches for the determination of glyphosate and related compounds: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 36, e00186. DOI: [10.1016/j.teac.2022.e00186](https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00186).
- Saurat, D., Raffy, G., Bonvallet, N., Monfort, C., Fardel, O., Glorennec, P., ... & Le Bot, B. (2023). Determination of glyphosate and AMPA in indoor settled dust by hydrophilic interaction liquid chromatography with tandem mass spectrometry and implications for human exposure. *Journal of Hazardous Materials*, 446, 130654. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2022.130654](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130654).
- Valle, A. L., Mello, F. C. C., Alves-Balvedi, R. P., Rodrigues, L. P., & Goulart, L. R. (2019). Glyphosate detection: methods, needs and challenges. *Environmental chemistry letters*, 17, 291-317. DOI: [10.1007/s10311-018-0789-5](https://doi.org/10.1007/s10311-018-0789-5).
- Vass, A., Robles-Molina, J., Pérez-Ortega, P., Gilbert-López, B., Dernovics, M., Molina-Díaz, A., & García-Reyes, J. F. (2016). Study of different HILIC, mixed-mode, and other aqueous normal-phase approaches for the liquid chromatography/mass spectrometry-based determination of challenging polar pesticides. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408, 4857-4869. DOI: [10.1007/s00216-016-9589-6](https://doi.org/10.1007/s00216-016-9589-6).
- Yoshioka, N., Asano, M., Kuse, A., Mitsuhashi, T., Nagasaki, Y., & Ueno, Y. (2011). Rapid determination of glyphosate, glufosinate, bialaphos, and their major metabolites in serum by liquid chromatography–tandem mass spectrometry using hydrophilic interaction chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1218(23), 3675-3680. DOI: [10.1016/j.chroma.2011.04.021](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.021).
- Zhang, H., Dou, J., Miao, R., Hu, J., Huo, Z., Zhang, F., & Ji, W. (2023). An analytical method for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid using an anionic polar pesticide column and the application in urine and serum from glyphosate poisoning patients. *Analytical Methods*, 15(13), 1668-1673. DOI: [10.1039/D3AY00039G](https://doi.org/10.1039/D3AY00039G).