

식품 중 농약 분석 시료 처리량을 향상시키는 GC/MS 이온화원의 오프라인 수소 세척

Jochen Stoeppler¹; Joerg Riener²; Klaus Wilmers¹; Thorsten Bernsmann¹; Courtney Milner³

¹Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe (CVUA-MEL), Muenster, Germany; ²Agilent Technologies, Waldbronn, Germany; ³Agilent, Santa Clara, CA

ASMS 2019
WP-301



서론

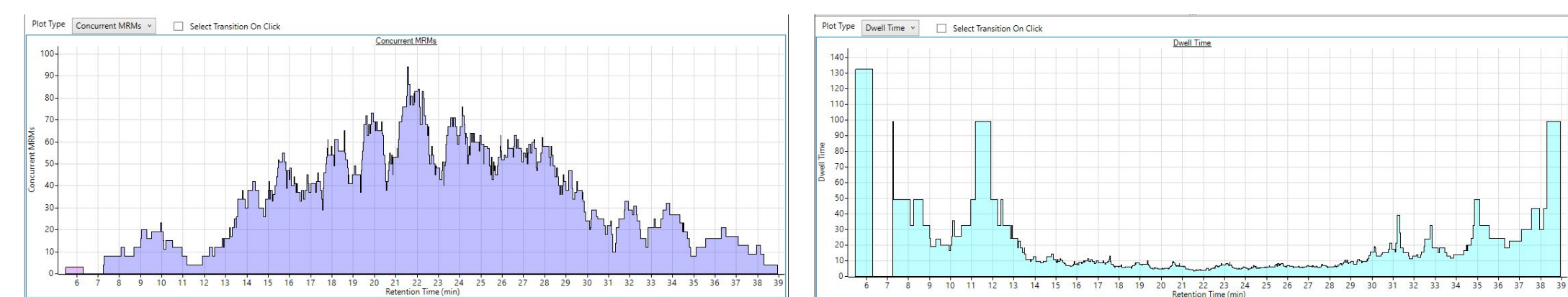
QuEChERS(빠르고 쉽고 경제적이고 효과적이고 견고하고 안전한) 추출 접근법은 hyphenated 질량 분석기를 이용하는 식품 중 농약 분석을 간소화하였습니다. 그러나 이러한 빠른 속도와 사용 편의성은 고 매트릭스 시료의 경우, 시간이 지나감에 따라 오히려 기기 성능에 악영향을 끼쳐, 결과적으로 유지보수 필요성을 높이는 문제를 초래할 수도 있습니다. TQ GC/MS/MS 분석을 수행하는 고처리량 실험실에서는 이온화원을 몇 주 만에 한 번씩 세척해야 할 수 있습니다. 이 유지보수 간격은 수소를 이용한 동시 또는 오프라인 세척을 수행할 수 있도록 하는 통합형 하드웨어 옵션을 이용하여 연장할 수 있습니다. 수소를 이용한 오프라인 세척의 사용은(분석 실험 사이에) 식품 중 농약 분석에 이상적이며, 이온화원 세척 사이의 간격을 몇 배나 늘릴 수 있다는 것이 밝혀졌습니다.

실험

기기 조건

Run Time	40.5 min.	Front MM Inlet He		Column #1	
Post Run Time	2 min.	(Initial)	60 °C	(Initial)	1.1914 mL/min
		Hold Time	0.35 min	Post Run	-6 mL/min
		Post Run	310 °C	Rtx-5Ms w/Integra-Guard	15m + 5m Pre-column
		Program		20 m x 250 µm x 0.25 µm	
Oven Temperature		#1 Rate	900 °C/min	In	Front MM Inlet He
(Initial)	60 °C	#1 Value	280 °C	Out	Backflush EPC
Hold Time	1 min	#1 Hold Time	15 min	(Initial)	60 °C
Post Run	310 °C	#2 Rate	900 °C/min	Pressure	13.291 psi
		#2 Value	300 °C	Flow	1.1914 mL/min
		#2 Hold Time	1 min	Average Velocity	27.983 cm/sec
		Mode	Solvent Vent	Holdup Time	1.1912 min
Program		Pressure	On 13.291 psi	Column #2	
#1 Rate	40 °C/min	Total Flow	On 54.191 mL/min	(Initial)	1.3914 mL/min
#1 Value	120 °C	Septum Purge Flow	On 3 mL/min	Post Run	6.4 mL/min
#1 Hold Time	0 min	Septum Purge Flow Mode	Switched	Rtx-5Ms w/Integra-Guard	15 m x 250 µm x 0.25 µm
#2 Rate	5 °C/min	2 min (Post Run Total Flow)	25 mL/min	15 m x 250 µm x 0.25 µm	
#2 Value	310 °C	Gas Saver	On 20 After 4 min mL/min	In	He Backflush EPC
#2 Hold Time	0 min	Purge Flow to Split Vent	50 mL/min at 1.5 min	Out	MSD
		Vent Flow	25 mL/min per min	(Initial)	60 °C
He Quench Gas	On 2.25 mL/min	Vent Pressure	6 psi Until 0.3 min	Pressure	4.4277 psi
N2 Collision Gas	On 1.5 mL/min	Cryo Use Temperature	200 °C	Flow	1.3914 mL/min
		MSD Transfer Line (AUX 2)	280 °C	Average Velocity	61.093 cm/sec
				Holdup Time	0.40921 min
Injection Volume	1.5 µL				
Injection Type	2-layer Sandwich				
L1 Airgap	0.2 µL				
L2 Volume	0.5 µL				
L2 Airgap	0.2 µL				

40분간의 분석 과정에서 동시 dMRM 전이로 얻은 플롯(왼쪽) 및 머무름 시간(오른쪽)



dMRM 통계

Total MRMs	981	Minimum dwell time (ms)	3.43
Number of MRM groups	361	Maximum dwell time (ms)	132.5
Minimum concurrent MRMs	3	Minimum cycle time (ms)	124.67
Maximum concurrent MRMs	94		

실험

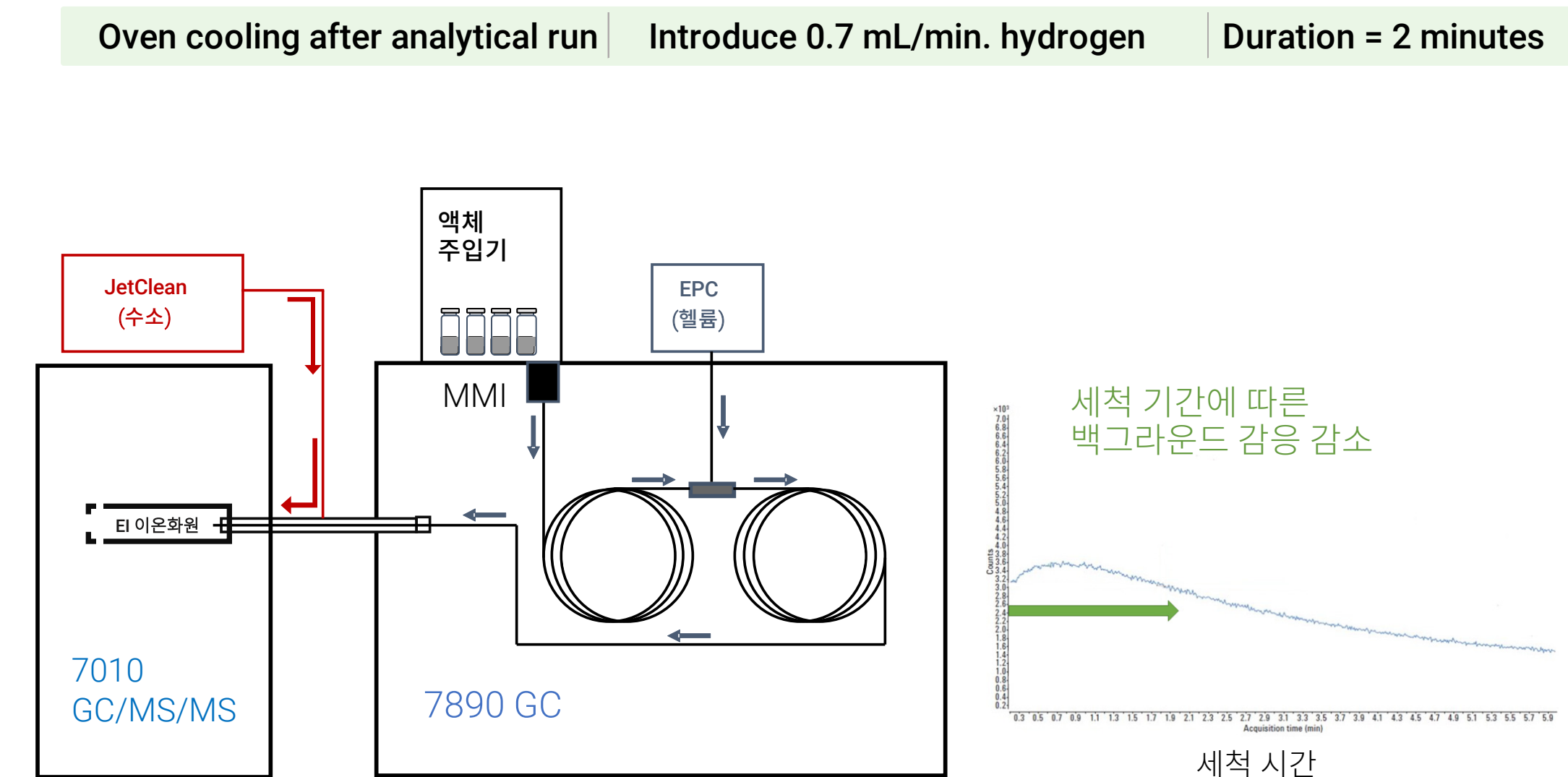
채소 매트릭스의 일괄 분석

근대, 사과, 자두, 고추 및 시금치 시료는 수정된 EN QuEChERS 분석법을 사용해 추출하였습니다. 식품 추출물을 전처리한 후에 바로 분석하였습니다. 200종 농약 잔류물의 표준 혼합물과 바탕 매트릭스를 스파이킹하여 각 채소 또는 과일 별로 검량선을 생성하였습니다. 최종 농도인 100ppb에 ISTD Tris[2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl]phosphate(TDCPP)를 첨가하였습니다. 공식 식품 시험 규정에 기재된 분석물질 보호 용액(3-ethoxy-1,2-propane diol, sorbitol, D-(-)-gluconic acid δ-lactone, shikimic acid)은 샌드위치 주입을 사용해 0.5µL의 부피에서 동시 주입되었습니다. 작업 검량 범위는 바이알 내에서 5~250ppb이었습니다. 품질 관리 검사를 포함한 일괄 분석 시료는 협차(bracketed) 검량을 이용하여 시퀀스 내에 설정되었습니다. 용매 바탕을 제외한 각 배치(batch)당 총 주입 횟수는 대략 25회였습니다. SANTE 가이드라인은 허용 기준으로 사용되었습니다.



채소 매트릭스의 일괄 시퀀스 과정 중의 오프라인 H2 세척

시료 분석은 고효율 또는 extractor 이온화원을 갖춘 QQQ 질량 분석기를 사용해 수행되었습니다. 질량 분석기는 소프트웨어 제어와 완벽하게 통합된 수소 세척 모듈인 JetClean을 갖추고 있습니다. Clean Only 모드를 이용한 오프라인 수소 세척은 소프트웨어에 프로그래밍되었습니다. 각 분석의 마지막 단계에서 컬럼 백플러시 수행 이후, 수소를 주입하여 이온화원을 세척하였습니다.

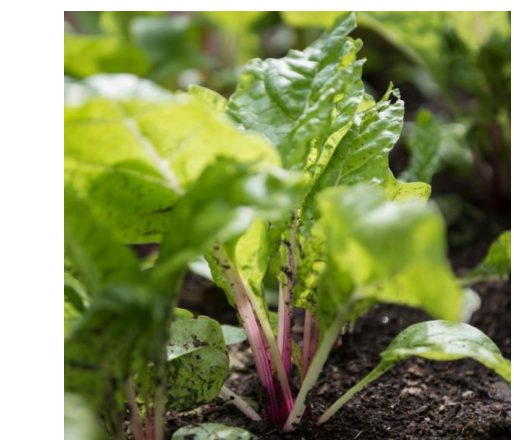
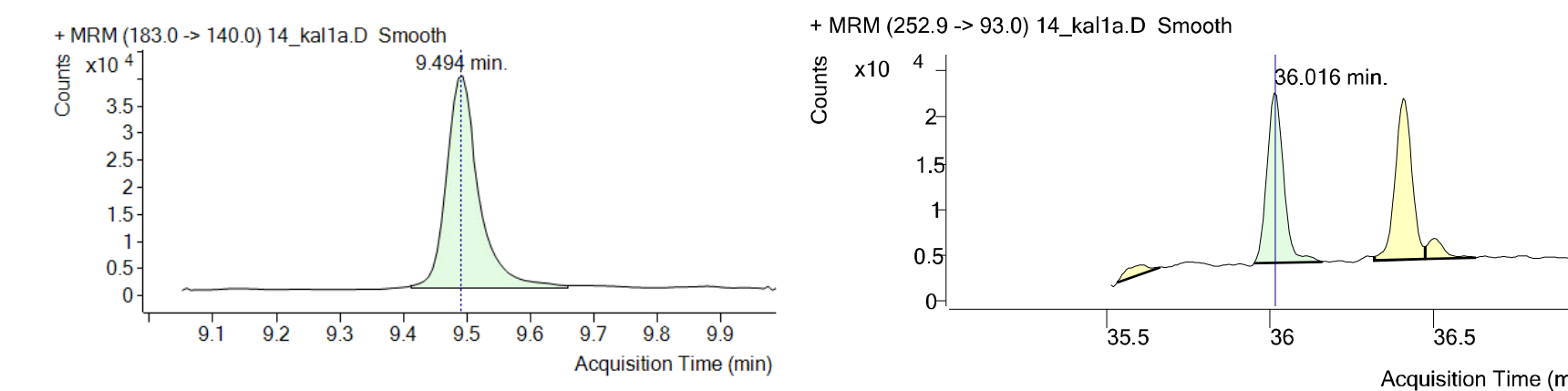


기기 계통도(왼쪽). JetClean은 제어된 수소 흐름을 직접 이온화원에 주입하여 세척 작동을 제공하는 특허 받은 옵션입니다. 세척 과정은 필라멘트가 켜져 있는 상태에서만 작동하며 이온화원에만 영향을 미칩니다. 세척은 분석 과정 중에 진행될 수도 있고(수집 및 세척 모드) 또는 분석이 끝난 후에 별도의 분석법으로 진행될 수도 있습니다(Clean Only 모드). 두 번째 경우는 오븐이 이 기간 동안 냉각된다는 사실을 활용합니다.

Clean Only 모드에서의 JetClean(오른쪽). 오염 이온(또는 TIC 이용 가능)의 추적은 세척 과정 동안 감소하는 신호를 보여줍니다. 세척 시간은 분석법 개발 과정의 일부로서 확정하여, 일상적인 기초 분석에 적용할 수 있습니다.

결과

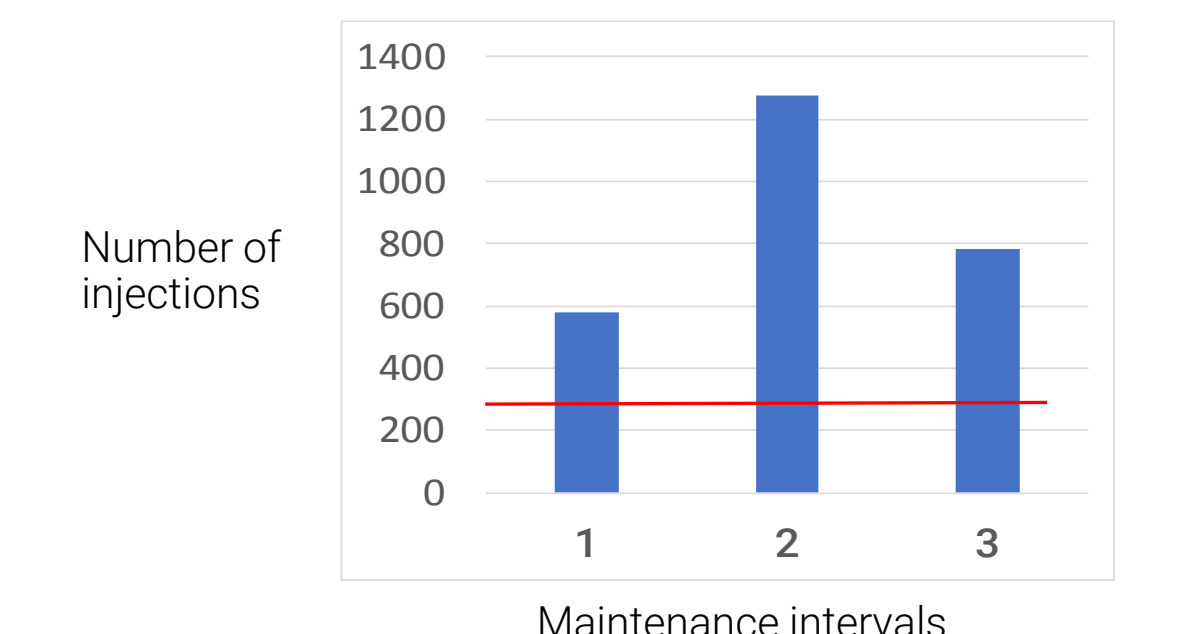
자두 중 etridiazole 및 deltamethrin의 낮은 검량 수준인 5ppb에서의 크로마토그램



까다로운 잔류물질 분석을 위한 보다 긴 유지보수 간격

이온화원을 포함한 시료 경로에 축적되고 활성화되는 동시 추출물의 특성과 양의 관점에서 볼 때, 식품 매트릭스인 근대, 자두, 고추 및 시금치는 분석이 까다로운 매트릭스입니다. 한 기기에서 각각 578, 1276 및 786회의 매트릭스 주입을 통해 이를 측정하였으며, 이온화원 세척 간에 일괄 성능 기준을 충족하였습니다. 이는 오프라인 세척을 사용하지 않을 경우, 유지보수 사이에 보통 200~300회의 주입에 비해 매우 우수합니다. 따라서 기기 가동 시간이 몇 배로 늘어나고 관련 비용도 절감됩니다.

기기 가동 시간이 몇 배로 증가



CVUA에서 JetClean을 장착한 모델 7010 기기의 이온화원 세척 사이의 주입 횟수(파란색 막대). 빨간색 선은 JetClean 미사용 시 까다로운 매트릭스를 다루는 실험실에서 예상되는 유지보수 간격 사이의 주입 횟수입니다.

결론

- JetClean은 수소를 이용한 *원 부위(in situ)* 이온화원 세척 기능을 제공하는 특허 받은 옵션입니다.
- 세척은 필라멘트가 켜져 있는 상태에서만 작동하며 이온화원에만 영향을 미칩니다.
- 수집 및 세척 모드는 분석과 동시에 진행됩니다.
- 분석 후에 기기 주기 시간을 연장시키지 않는 Clean Only 모드를 사용할 수 있습니다.
- 식품 안전 실험실에 Clean Only 모드를 적용한 결과, 기기 가동 시간은 몇 배로 늘어났으며, 관련 비용도 절감되었습니다.