

# GC/MS イオン源のオフライン水素クリーニングによる食品中残留農薬分析のサンプルスループットの向上

Jochen Stoeppler<sup>1</sup>; Joerg Riener<sup>2</sup>; Klaus Wilmers<sup>1</sup>; Thorsten Bernsmann<sup>1</sup>; Courtney Milner<sup>3</sup>

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

ASMS 2019  
WP-301



## はじめに

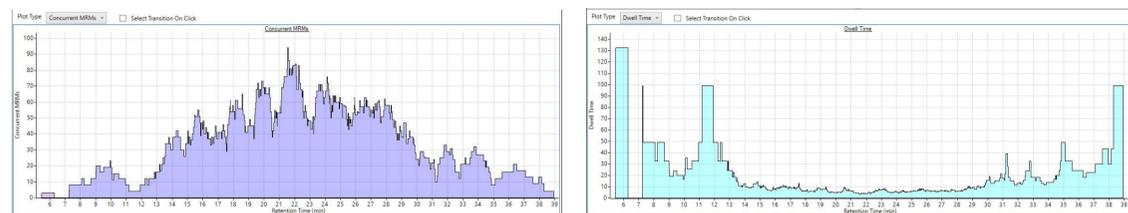
QuEChERS (Quick (高速)、Easy (簡単)、Cheap (低価格)、Effective (効果的)、Rugged (高い耐久性)、Safe (安全) の略) 抽出アプローチは、質量分析計を連結したシステムによる食品中残留農薬分析の効率化に活用されてきました。この前処理法は迅速で操作が簡単である反面、高マトリックスサンプルが機器の性能に悪影響をおよぼし、より頻繁なメンテナンスが必要になる可能性があります。トリプル四重極 GC/MS/MS 分析を行うハイスループットラボでは、数週間ごとにイオン源をクリーニングしなければならない場合もあります。このメンテナンス頻度は、水素によるクリーニングを分析と同時にオフラインで行える一体型ハードウェアオプションを使用することで、大幅に低減することができます。食品中残留農薬分析には、水素によるオフラインクリーニング (分析間で実施) が最適であり、これによってイオン源のクリーニング頻度が 1/7 になることがわかりました。

## 実験方法

### 分析条件

分析時間 ポストランタイム	40.5 分 2 分	フロント MM 注入口 He (初期)	60 ° C	カラム #1 (初期)	1.1914 mL/min
オープン 温度 (初期)	60 ° C	ホールド時間	0.35 分	ポストラン	-6 mL/min
(初期) ホールド時間 ポストラン	1 分 310 ° C	ポストラン	310 ° C	一体型ガードカラム付き Rtx-SMs 15 m x 5 m プレカラムカラム 20 m x 250 µm x 0.25 µm	入口 フロント MM 注入口 He
プログラム #1 昇温速度 #1 温度値 #1 ホールド時間 #2 昇温速度 #2 温度値 #2 ホールド時間	40 ° C/min 120 ° C 0 分 5 ° C/min 310 ° C 0 分	プログラム #1 昇温速度 #1 温度値 #1 ホールド時間 #2 昇温速度 #2 温度値 #2 ホールド時間	900 ° C/min 280 ° C 15 分 900 ° C/min 300 ° C 1 分	出口 バックフラッシュ EPC (初期) 圧力 13.291 psi 流量 1.1914 mL/min 平均速度 27.983 cm/sec ホールドアップタイム 1.1912 分	出口 バックフラッシュ EPC (初期) 圧力 60 ° C 13.291 psi 流量 1.1914 mL/min 平均速度 27.983 cm/sec ホールドアップタイム 1.1912 分
He クエンチガス N2 コリジョンガス	オン 2.25 mL/min オン 1.5 mL/min	モード	溶媒ペント	入口 He バックフラッシュ EPC	入口 He バックフラッシュ EPC
注入量 注入の種類 L1 エアギャップ L2 注入量 L2 エアギャップ	1.5 µL 2 層サンドイッチ 0.2 µL 0.2 µL 0.2 µL	圧力	オン 13.291 psi	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分
		トータル流量	オン 54.191 mL/min	セブタムバージ流量 一体型ガードカラム付き Rtx-SMs 15 m x 250 µm x 0.25 µm	セブタムバージ流量 一体型ガードカラム付き Rtx-SMs 15 m x 250 µm x 0.25 µm
		セブタムバージ流量モード	オン 3 mL/min	入口 He バックフラッシュ EPC	入口 He バックフラッシュ EPC
		セブタムバージ流量モード	スイッチド	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分
		2 分 (ポストラントータル流量)	25 mL/min	入口 He バックフラッシュ EPC	入口 He バックフラッシュ EPC
		ガスセバ	オン 4 分後に 20 mL/min	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分
		スプリットペントへのバージ流量	1.5 分で 50 mL/min	入口 He バックフラッシュ EPC	入口 He バックフラッシュ EPC
		ペント流量	25 mL/min	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分
		ペント圧力	0.3 分まで 6 psi	入口 He バックフラッシュ EPC	入口 He バックフラッシュ EPC
		クライオ使用温度	200 ° C	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分	出口 MSD (初期) 圧力 4.4277 psi 流量 1.3914 mL/min 平均速度 61.093 cm/sec ホールドアップタイム 0.40921 分
		MSD トランスファーライン (AUX 2)	280 ° C	入口 He バックフラッシュ EPC	入口 He バックフラッシュ EPC

### 40 分間の分析中に取り込まれた同時 dMRM トランジション (左) とドウェルタイム (右) のプロット



dMRM の統計

MRM 総数	981	最小ドウェルタイム (ms)	3.43
MRM グループ数	361	最大ドウェルタイム (ms)	132.5
最小同時 MRM 数	3	最小サイクル時間 (ms)	124.67
最大同時 MRM 数	94		

## 実験方法

### 野菜マトリックスのバッチ分析

フダンソウ、リンゴ、プラム、コショウ、およびホウレンソウのサンプルは、改良した EN QuEChERS メソッドを使用して抽出しました。食品の抽出液の前処理と分析は同日に行いました。各野菜または果実の検量線は、ブランクマトリックスに残留農薬 200 種の標準混合液をスパイクし、その測定結果をもとに作成しました。ISTD として、リン酸トリス[2-クロロ-1-(クロロメチル)エチル] (TDCPP) を最終濃度 100 ppb で添加しました。

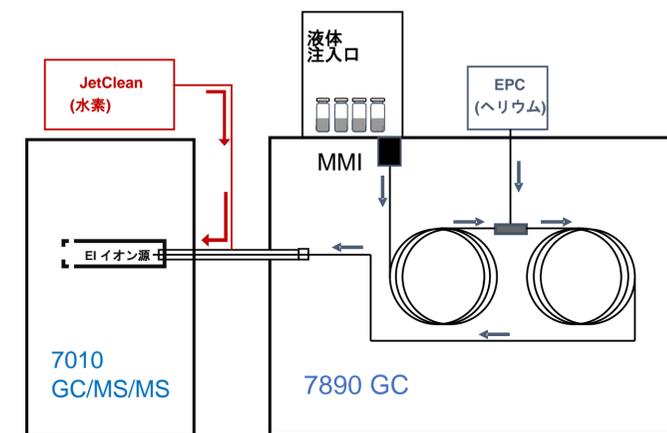


また、食品検査規制当局が定める分析成分保護溶液 (3-エトキシ-1,2-プロパンジオール、ソルビトール、D-(-)-グルコン酸 δ-ラクトン、およびシキミ酸) をサンドイッチ注入法により 0.5 µL 同時注入しました。バイアル内の作業標準溶液の濃度範囲は 5~250 ppb としました。品質管理チェックサンプルを含む分析用のサンプルバッチは、プラケットキャリプレーション法にもつづいてセットしました。各バッチは、溶媒ブランクを除き、合計約 25 回注入しました。許容基準として、SANTE ガイドラインを使用しました。

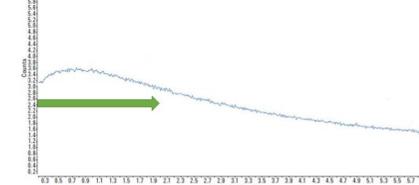
### 野菜マトリックスのバッチシーケンスへのオフライン H2 クリーニングの組み込み

サンプルの分析には、超高感度イオン源またはエクストラクタイオン源を搭載したトリプル四重極質量分析計を使用しました。質量分析計には、水素クリーニングモジュール JetClean を装着しました。このモジュールは、ソフトウェアコントロールに完全に統合されます。「クリーニングのみ」モードを使用したオフライン水素クリーニングをソフトウェアにプログラムしました。各分析の終了時に行われるカラムのバックフラッシュに続き、イオン源のクリーニング効果を得るために以下の条件で水素を導入しました。

分析後のオープン冷却 | 0.7 mL/min で水素導入 | 時間 = 2 分間



クリーニング時間に伴ってバックグラウンド信号が低下



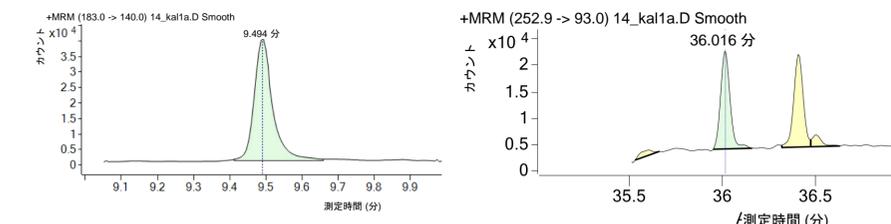
クリーニング時間

機器の概略図 (左)。JetClean は、一定流量の水素を直接送り込むことによってイオン源をクリーニングするアジレントの特許技術です。クリーニングプロセスは、フィラメントがオンのときにイオン源にのみ影響するタイミングで行われます。クリーニングは、分析と並行して (「測定とクリーニング」モード)、または分析後に別メソッドとして (「クリーニングのみ」モード) 実行できます。「クリーニングのみ」モードでのクリーニングは、オープンの冷却時間を利用して行うことができます。

「クリーニングのみ」モードの JetClean (右)。クリーニングプロセスによって汚染イオンの信号が減少していることがわかります (または TIC を使用可能)。メソッド開発時にクリーニング時間をメソッドの一部として組み込み、定型プロセスとして適用することもできます。

## 結果

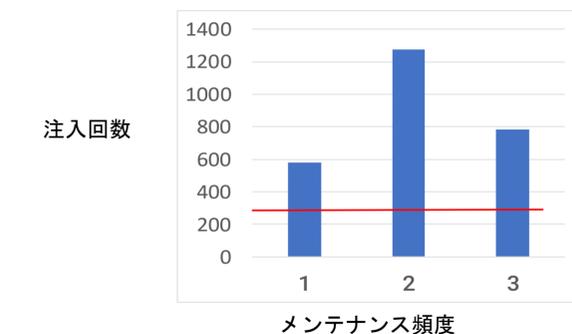
### 標準溶液を 5 ppb の低濃度でスパイクしたプラムサンプル中のエトリジアゾールおよびデルタメトリンのクロマトグラム



### 残留農薬分析で問題となるメンテナンス頻度の低減

フダンソウ、プラム、コショウ、およびホウレンソウの食品マトリックスの分析では、イオン源をはじめとするサンプル流路に蓄積し、不活性性を損なわせる大量の共溶出物が問題となります。JetClean を使用することにより、1 台の機器で、イオン源のクリーニングまでにバッチ性能基準を満たしながら分析することのできたマトリックスの注入回数は、それぞれ 578 回、1276 回、および 786 回でした。オフラインクリーニングを使用しない場合に予測されるメンテナンス頻度での注入回数が 200~300 回であることを踏まえると、機器の稼働時間は 7 倍にも増加しています。また、その分、メンテナンスコストも削減されました。

### メンテナンス間の機器の稼働時間が 7 倍に増加



CVUA で JetClean 搭載のモデル 7010 機器を使用して評価したイオン源クリーニングまでの注入回数 (青色のバー)。赤線は、JetClean を使用しない場合に予測されるメンテナンス頻度での、問題となるマトリックスの注入回数を表します。

## 結論

- JetClean は、水素を使用してイオン源の *in situ* クリーニングを行うアジレントの特許技術です。
- クリーニングは、フィラメントがオンのときにイオン源にのみ影響するタイミングで行われます。
- 「測定とクリーニング」モードでは、分析と並行してクリーニングが行われます。
- 「クリーニングのみ」モードでは、分析後にクリーニングが行われます。機器のサイクル時間が増加することはありません。
- 食品安全性ラボでは、「クリーニングのみ」モードにより、メンテナンス間の機器の稼働時間が 7 倍に増加し、これが関連コストの削減にもつながりました。