

L'automatisation de l'analyse des « MoSH/MoAH », par couplage LC-GC on line.

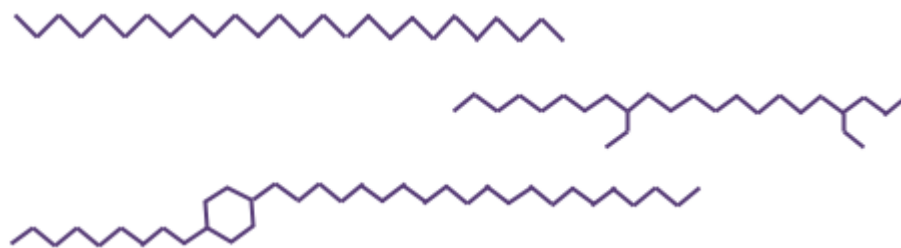
CECM - 12 Mars 2021



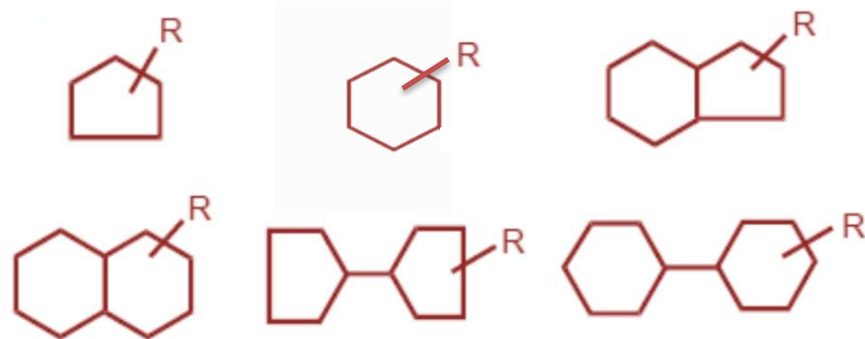
Que contiennent les huiles minérales ?

MOSH

Paraffines

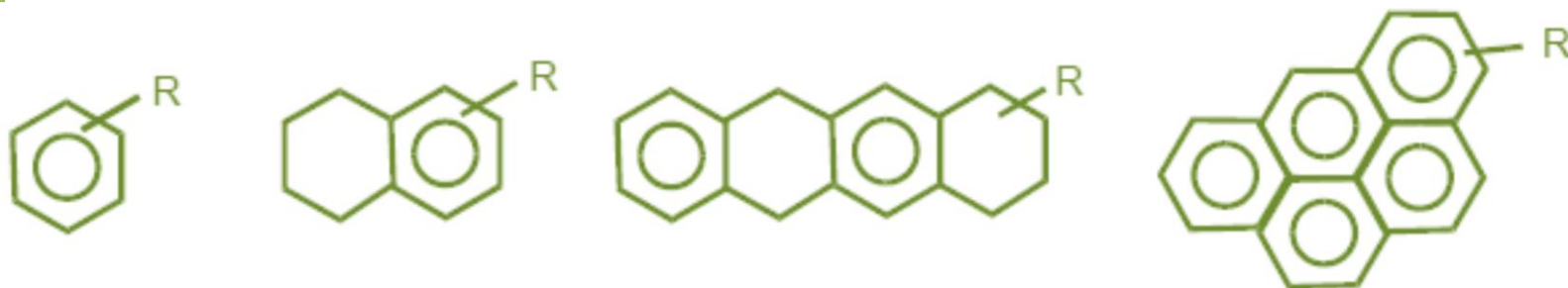


Naphténiques



MOAH

Aromatiques



Systeme MOSH/MOAH



Composition du système

Nexera Serie-40



Nouvelle Serie-40

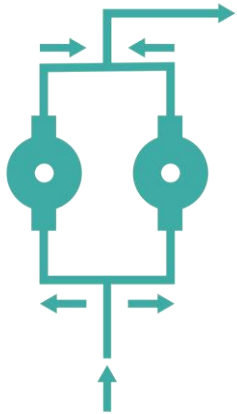
Intelligence analytique

Compacité

Robustesse fiabilité

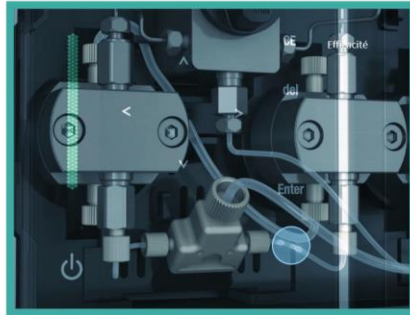
Un système de pompage optimisé...

Parallèle



Technologie pistons en "parallèle" :
Débits plus précis et absence de pulsation

EFFICACITÉ

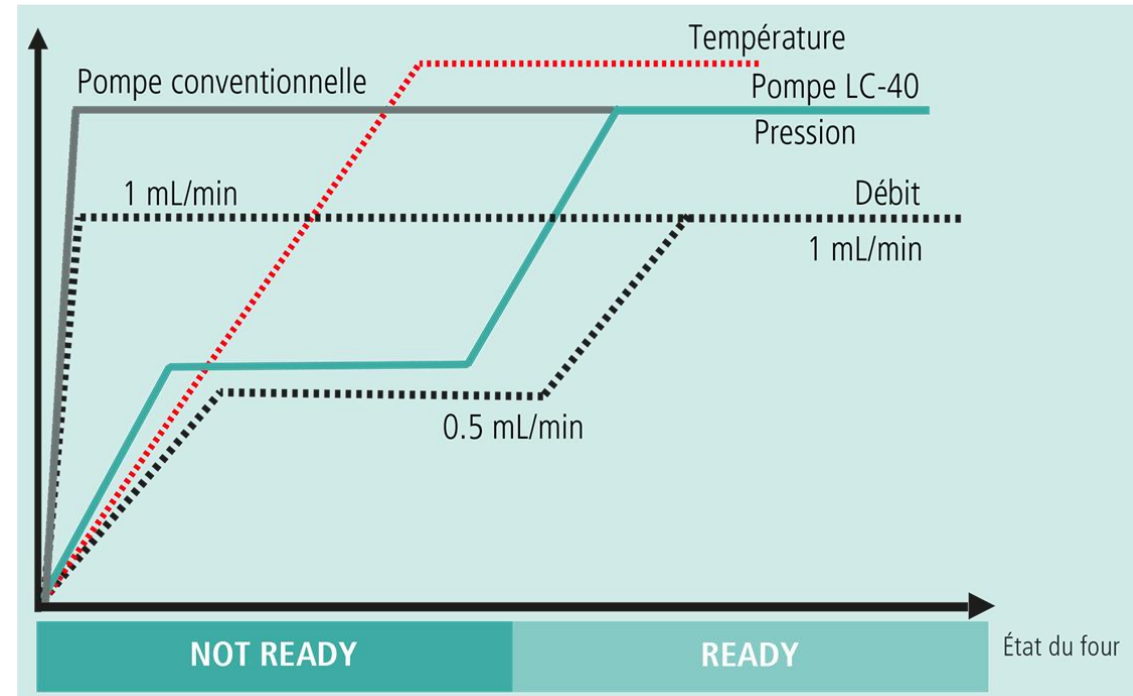


Système de pompage avec système de rinçage

Système de rinçage automatique à l'arrière des pistons intégrés : augmentation de la durée de vie des joints de piston



- > Amortisseur non nécessaire
- > Stabilité du système de pompage
- > Débit : 0,1µL/min à 10mL/min
- > Pulsations < 0,8bar



NEXIS : NEXT INDUSTRIAL STANDARD

Nexis GC-2030



Nexis GC-2030

Gestion de la pression en tête de colonne jusqu'à 10 bars

Compatibilité avec les colonnes « fast » en plus des colonnes conventionnelles

Analyse rapide grâce à un chauffage rapide et linéaire du four

Cycle time minimisé avec un refroidissement rapide du four, passage de 350° à 85°C en ~2min

Débit dans l'injecteur jusqu'à 1 200 mL/min

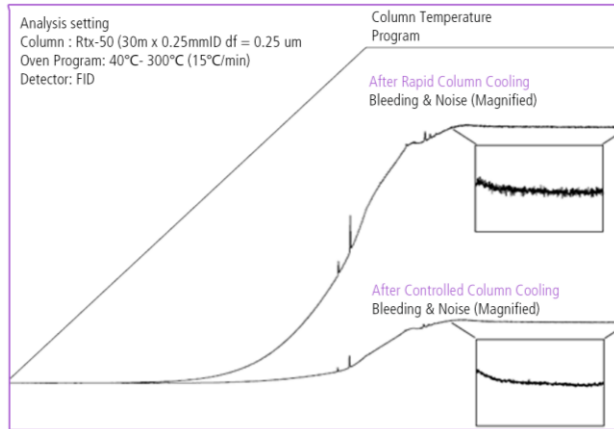
Ratio de split élevé

Système Click Tek pour un changement de colonnes simple et rapide

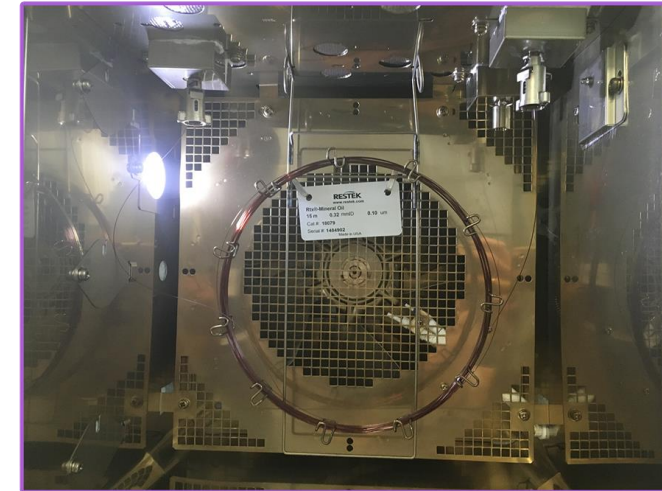
Maintenance sans outils

Fonctionnement simplifié

Refroidissement du four personnalisable notamment pour les colonnes polaires



Lampe intégrée dans le four



Changement des filtres des AFC sans outils

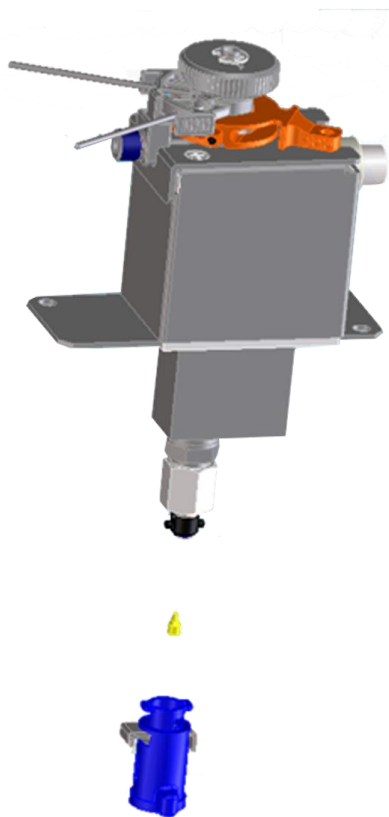


AFC-2030



Maintenance simplifiée

Nouvelle solution Click Tek de Shimadzu*



Adaptateur Click Tek

Ferrule Click Tek

Connecteur Click Tek



La longueur dépend de l'injecteur et du détecteur sélectionné

Couplage à la masse QP-2020 NX



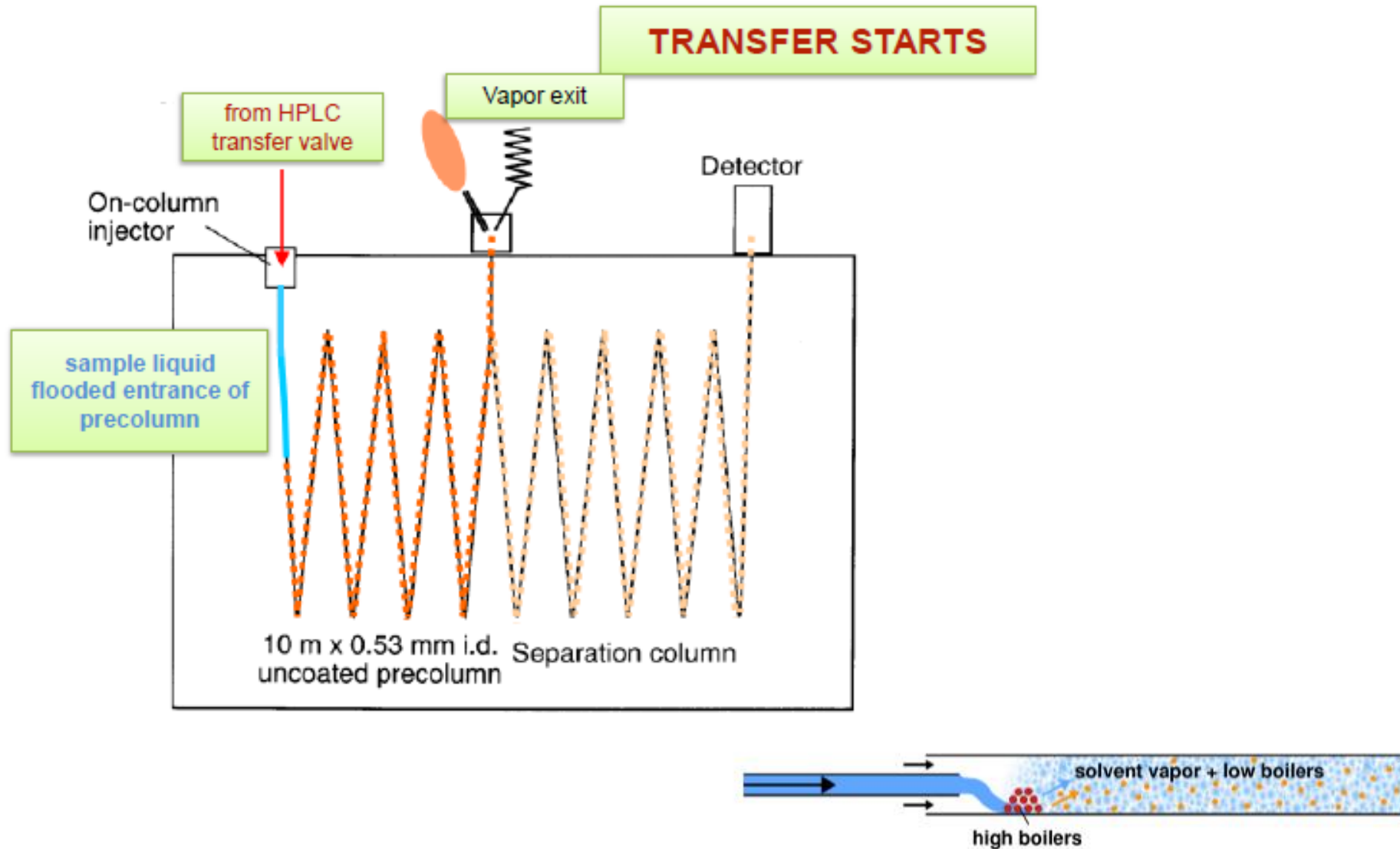
Méthodologie

(MOAH, MOSH... les "méchants" analysés par LC-GC Online)

Systeme MOSH/MOAH - Principe

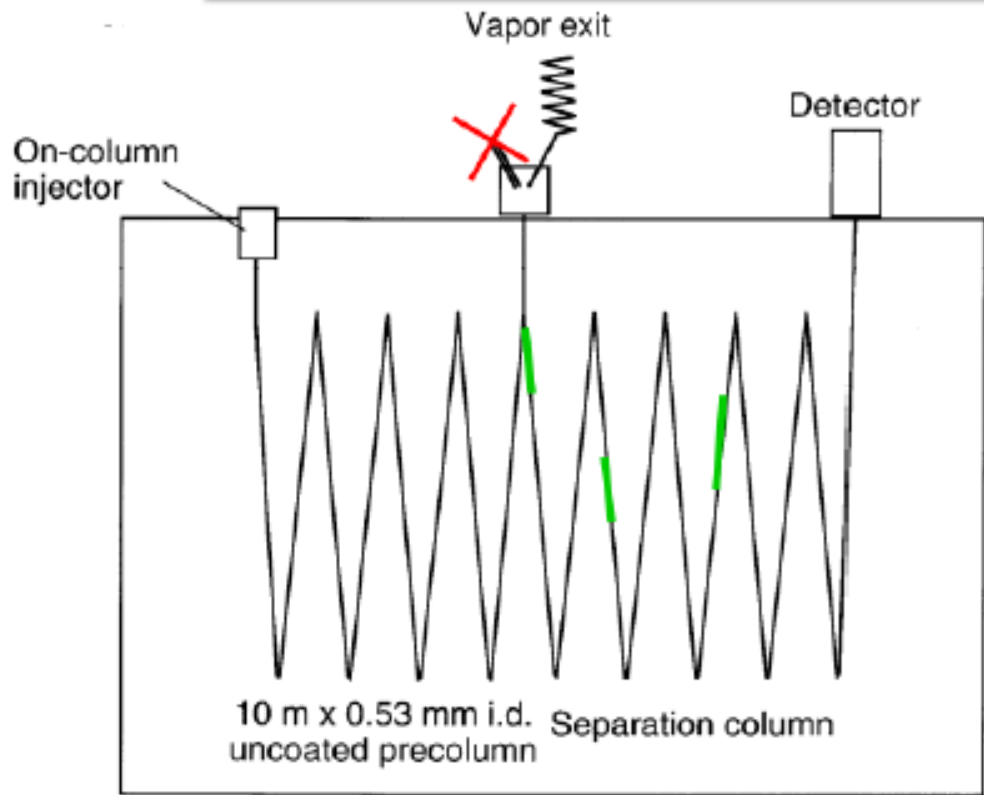
- **Heart-cut technique**
- **LC as sample preparation for GC**
 - LC: High sample capacity → Clean-up, separation of the matrix
 - GC: High separation efficiency, selective detectors
- **Mostly normal phase LC or SEC for GC-compatible solvents**
- **2 mm-columns**
 - Sufficiently high capacity for sample and matrix
 - Group sizes manageable
 - Flow rates: 200 - 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ → optimal GC-transfer rate
 - Intermediary detector for control
 - Time or signal-controlled fractionation
- **After transfer often back-flush used with polar solvent**
 - Example: direct injection of oil → example: removal of triglycerides

Systeme MOSH/MOAH - Principe



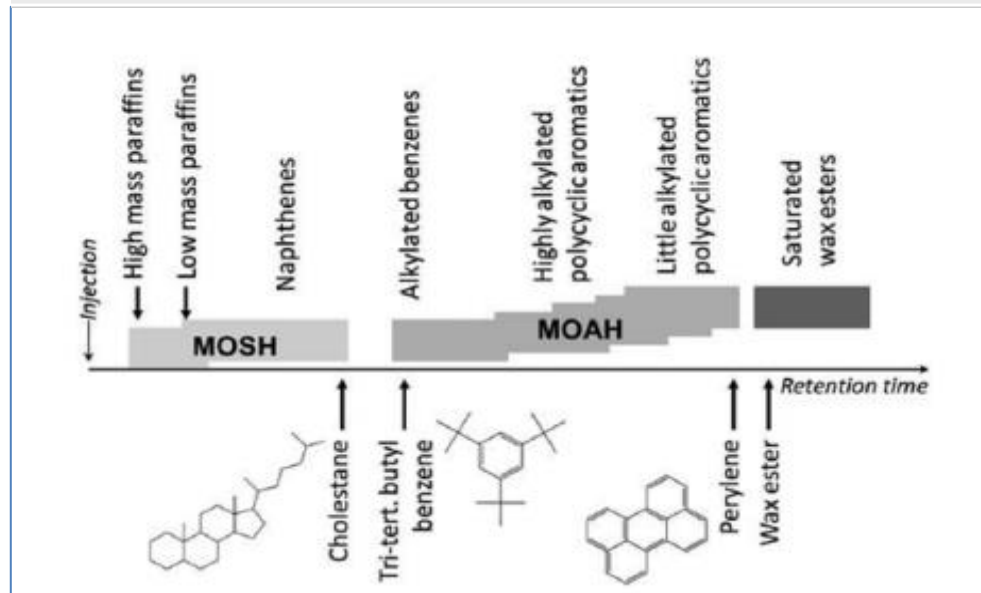
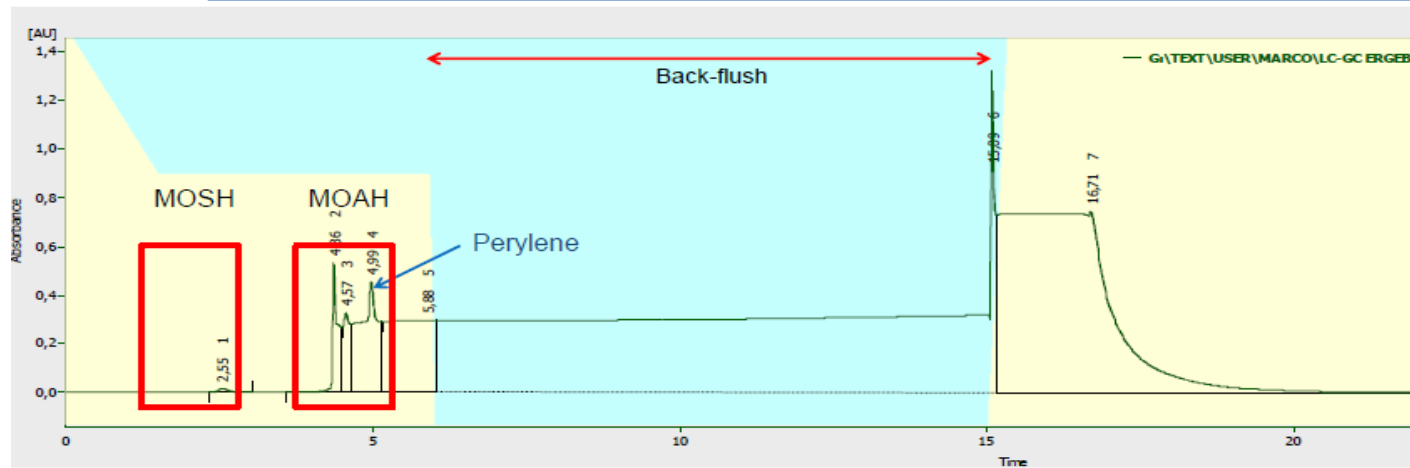
Systeme MOSH/MOAH - Principe

SEPARATION OF THE HIGH BOILERS



Systeme MOSH/MOAH – séparation LC

- Séparation des fractions MOSH/MOAH avec un gradient Hexane/CH₂Cl₂
- Détection à 230 nm
- 2 fractions de 450 µL



Matrices et automatisation

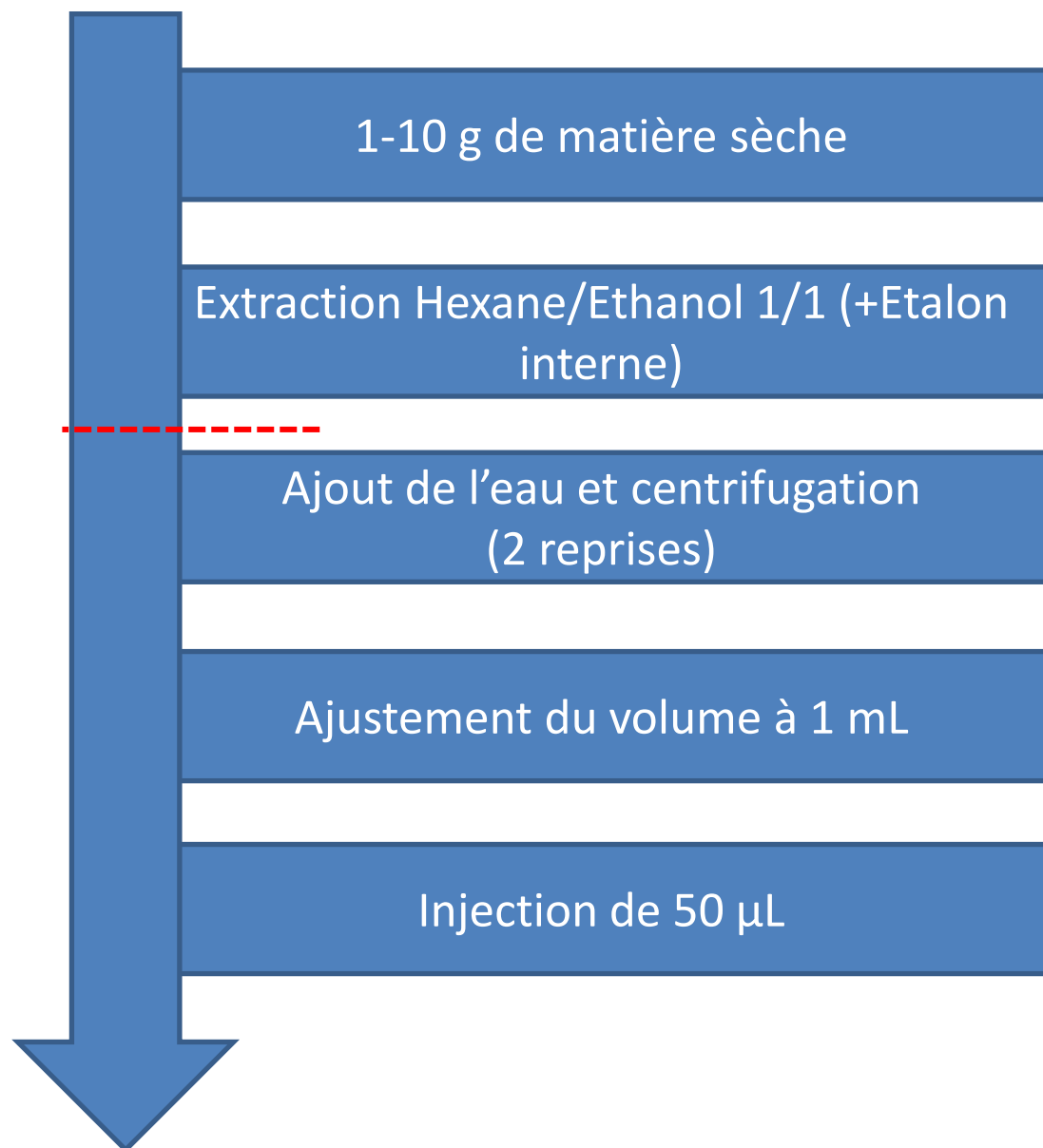
Applications et Validation

1. Matrice Alimentaire sèche (type riz)
2. Matrice Alimentaire grasse (type huile)
3. Matrice Alimentaire crémeuse (type fromage)

Matrice sèche

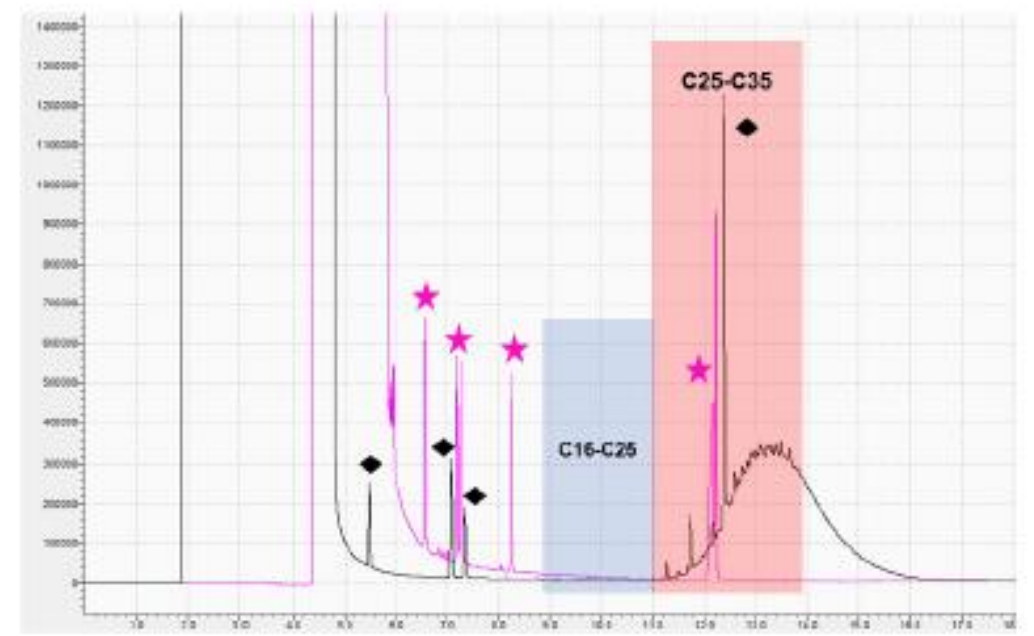
Shimadzu LC-20AD solvent delivery pump
Column: Allure Silica 5 μm (250 \times 2.1 mm)
Gradient: Start with 100 % n-Hexane (flow 0.3 ml/min), CH_2Cl_2 raised to 35 % within 2 min (hold for 4.20 min), column was flushed at 6.30 min with 100 % CH_2Cl_2 (flow 0.5 ml/min; hold for 9 min) and reconditioned to 100 % n-Hexane (flow 0.5 ml/min; hold for 10 min). Flow was decreased afterwards to 0.3 ml/min until next injection.
UV-Detector: D₂-lamp; 230 nm, 40 °C cell temperature

Guard Columns: Restek MXT Siltek (10 m \times 0.53 mm id)
Columns: Restek MTX[®]-1 (15 m \times 0.25 mm id \times 0.1 μm df)
Carrier gas: Hydrogen (150 kPa analysis pressure; evaporation pressure: 87 kPa MOSH, 85 kPa MOAH)

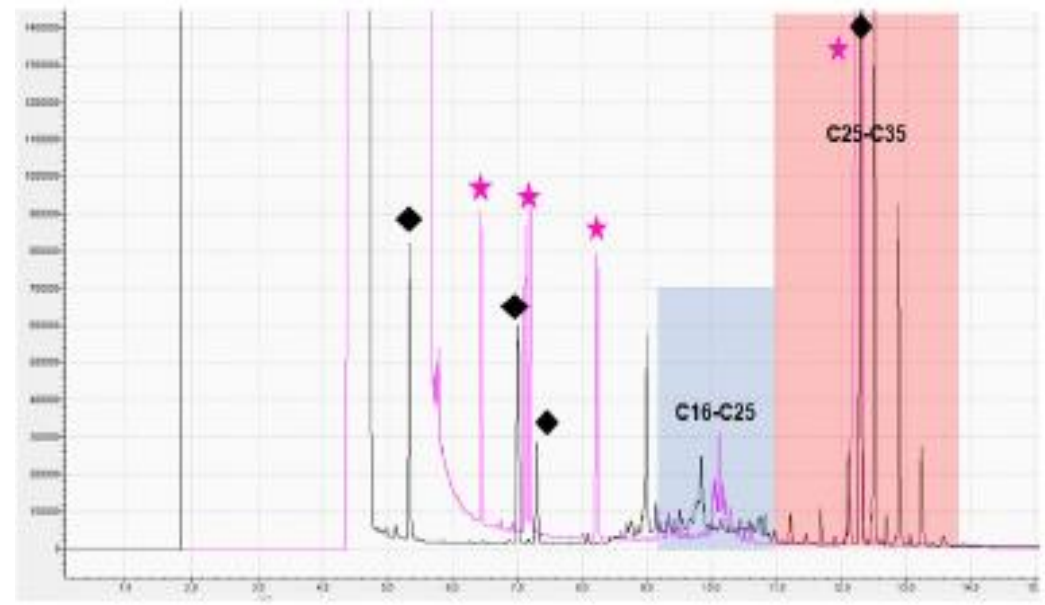


Matrice sèche

Spaghetti



Riz



Matrice Alimentaire grasse (type huile)

Shimadzu LC-20AD

Column: Allure Silica 5 μm (250 \times 2.1 mm)

Gradient: Start with 100% n-Hexane (flow 0.3 ml/min), raised to 35% CH_2Cl_2 within 2 min (hold for 4.20 min), column was backflushed at 6.30 min with 100% CH_2Cl_2 (flow 0.5 ml/min; hold for 9 min) and reconditioned to 100% n-Hexane (flow 0.5 ml/min; hold for 10 min). Flow was decreased afterwards to 0.3 ml/min until next injection.

UV-Detector: D_2 -lamp; 230 nm, 40 $^\circ\text{C}$ cell temperature

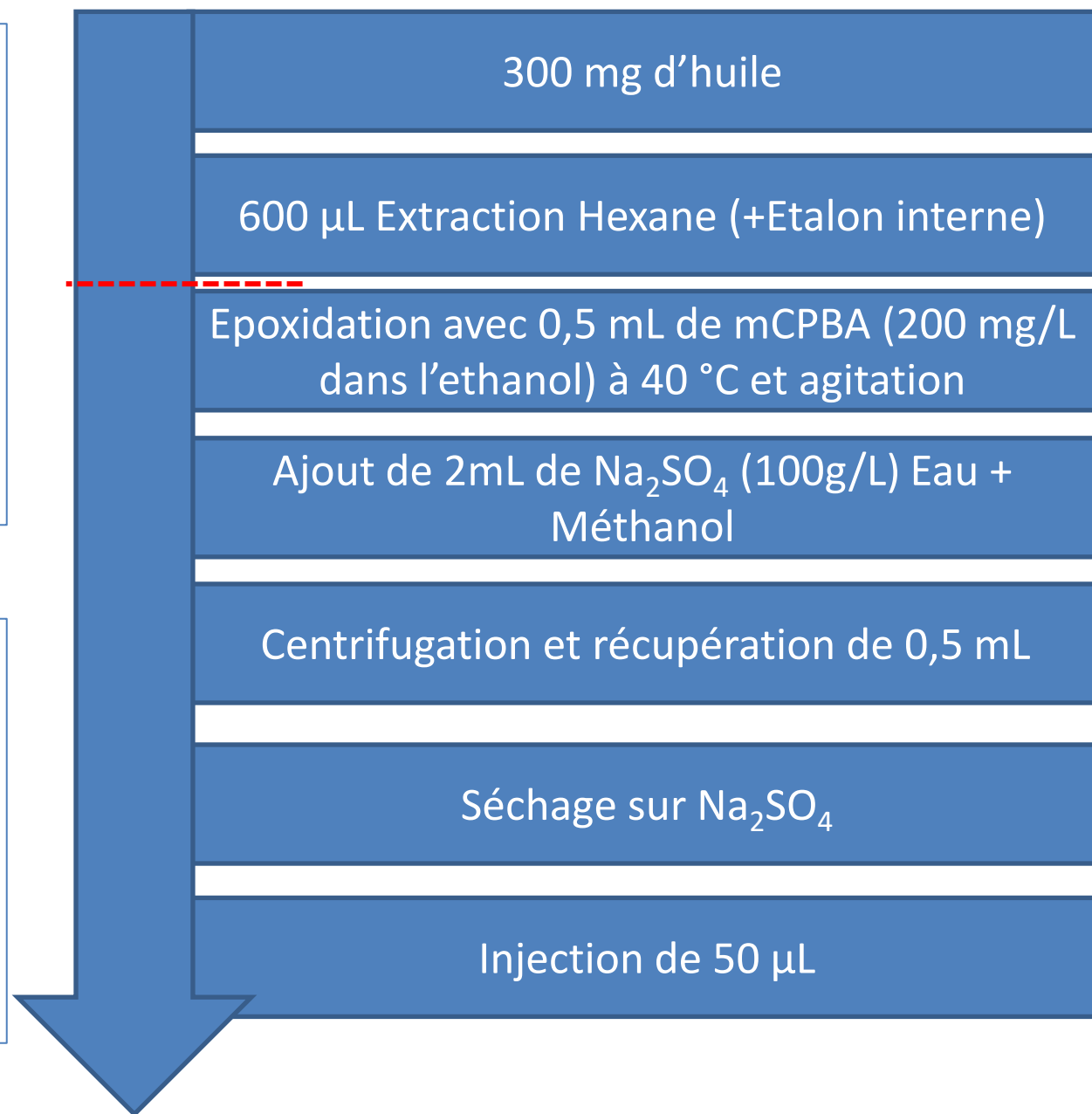
Guard Columns: Restek MXT Siltek (10 m \times 0.53 mm id)

Columns: Restek MXT $\text{\textcircled{R}}$ -1 (15 m \times 0.25 mm id \times 0.1 μm df)

Carrier gas: Hydrogen (150 kPa analysis pressure; evaporation pressure: 75 kPa MOSH, 80 kPa MOAH)

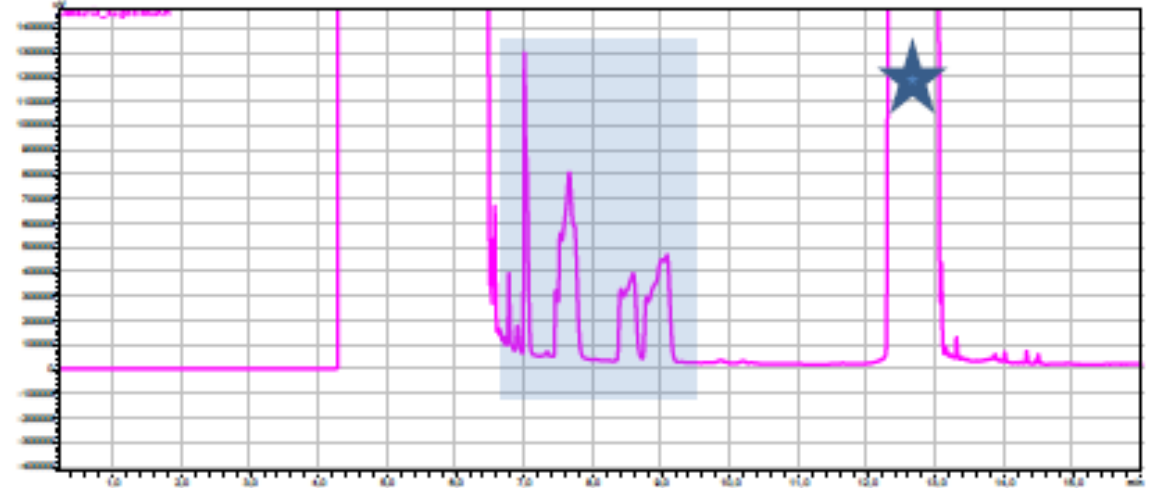
Temperature program:

60 $^\circ\text{C}$ (6 min) @20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ to 120 $^\circ\text{C}$ (0 min) and followed by 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ to 400 $^\circ\text{C}$ (9 min)

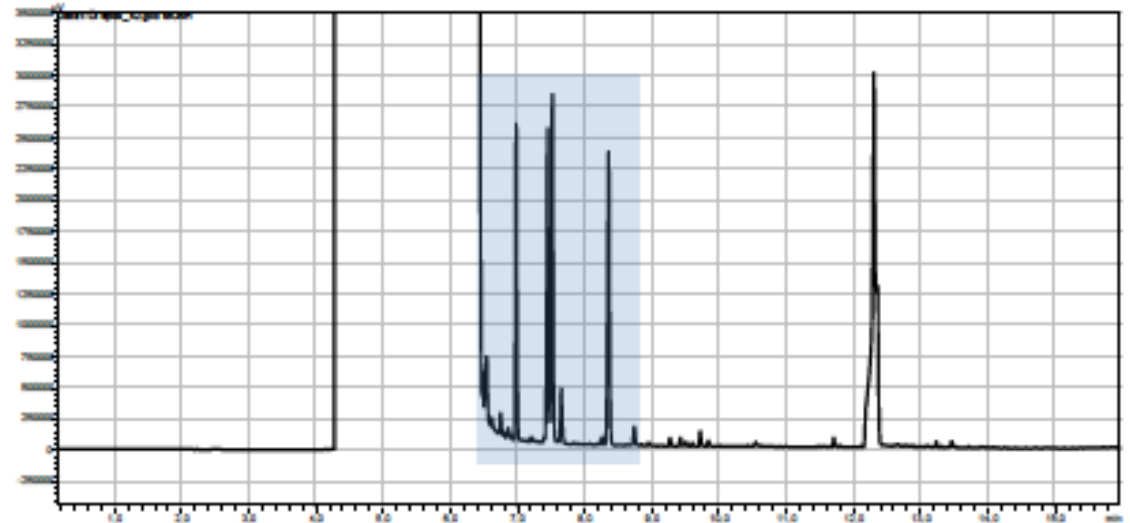


Matrice Alimentaire grasse (type huile)

Avant Epoxidation



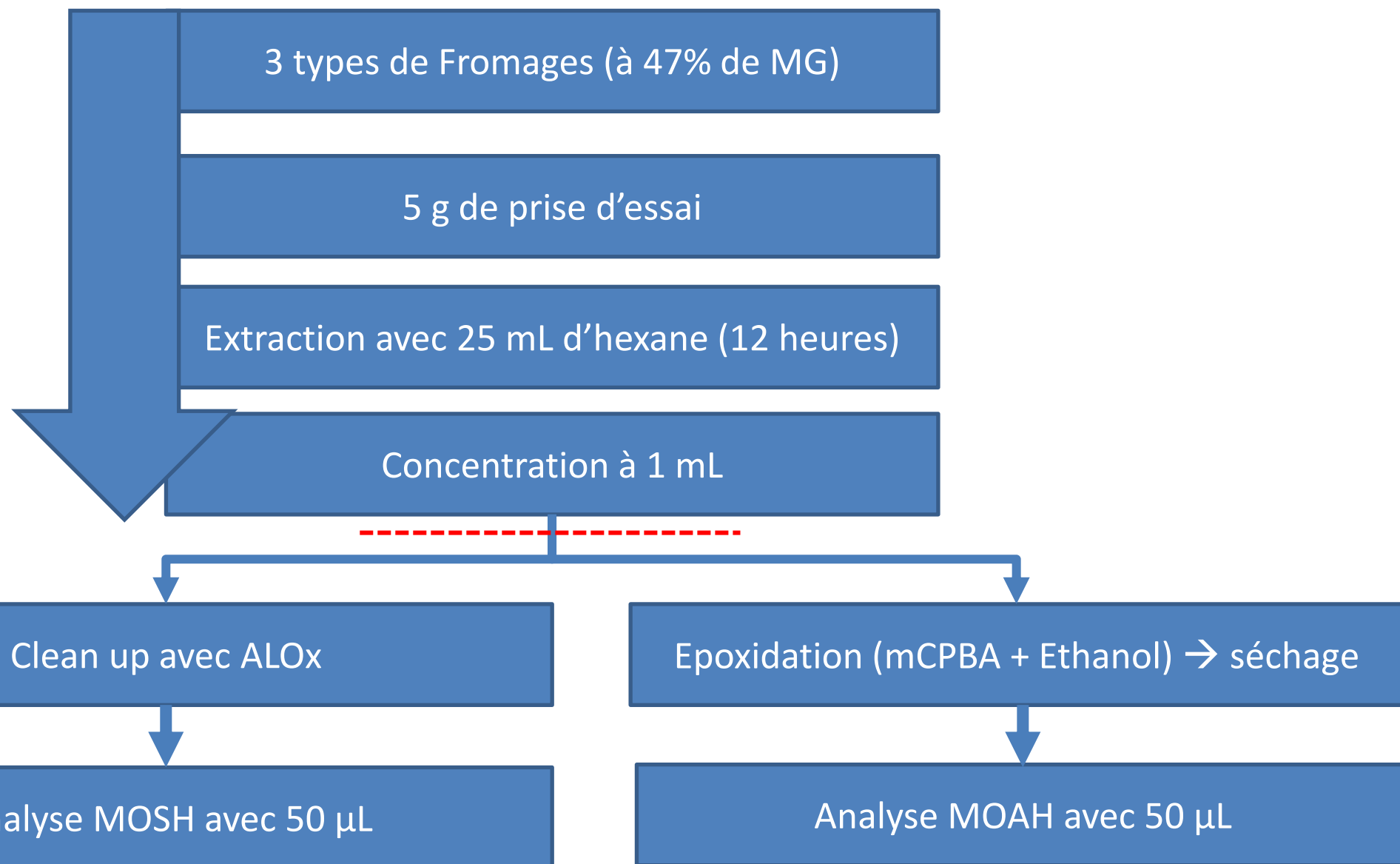
Apres Epoxidation



Comparison entre une epoxidation manuelle et automatique

	MOAH TOTAL (ppm)	
	Manuelle	Automatique
Huile d'olive	11,7	11,7
Huile de maïs	7,4	7,8

Matrice Alimentaire crémeuse (type fromage)

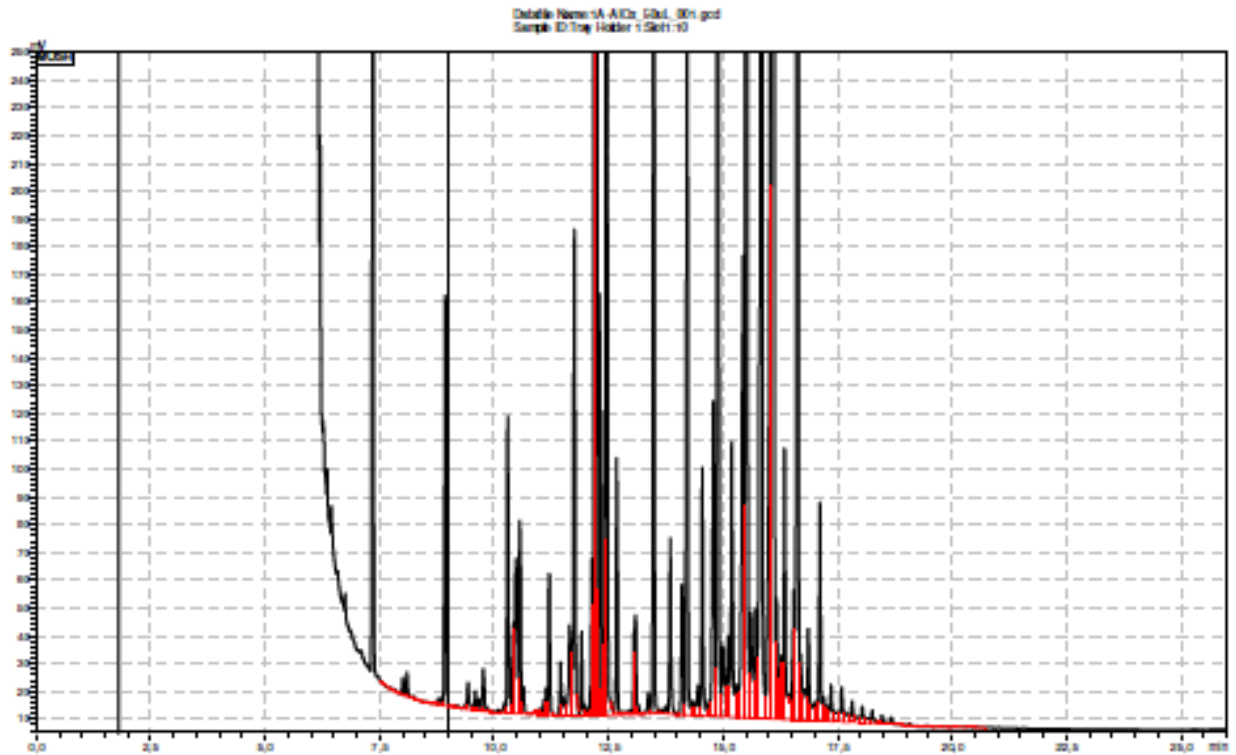


Matrice Alimentaire crémeuse (type fromage)

Sample 1 – Pecorino al fieno – Max fat amount 47*					
Sample 1A			Sample 1B		
Amount	g.	5,00	Amount	g.	5,02
Hexane for extraction	mL	25 mL	Hexane for extraction	mL	25 mL
ISTD (from Restek)	uL	20	ISTD (from Restek)	uL	20
Final volume	mL	3	Final volume	mL	3
Fat content	mg/uL	0,8	Fat content	mg/uL	0,8
Max injectable volume (max 20 mg of fat)	uL	25	Max injectable volume (max 20 mg of fat)	uL	25
Sample 2 – Pepato fresco – Max fat amount 47*					
Sample 2A			Sample 2B		
Amount	g.	5,04	Amount	g.	5,09
Hexane for extraction	mL	25 mL	Hexane for extraction	mL	25 mL
ISTD (from Restek)	uL	20	ISTD (from Restek)	uL	20
Final volume	mL	3	Final volume	mL	3
Fat content	mg/uL	0,8	Fat content	mg/uL	0,8
Max injectable volume (max 20 mg of fat)	uL	25	Max injectable volume (max 20 mg of fat)	uL	25
Sample 3 – Pecorino al fieno – Max fat amount 47*					
Sample 3A			Sample 3B		
Amount	g.	5,24	Amount	g.	5,19
Hexane for extraction	mL	25 mL	Hexane for extraction	mL	25 mL
ISTD (from Restek)	uL	20	ISTD (from Restek)	uL	20
Final volume	mL	3	Final volume	mL	3
Fat content	mg/uL	0,8	Fat content	mg/uL	0,8
Max injectable volume (max 20 mg of fat)	uL	25	Max injectable volume (max 20 mg of fat)	uL	25

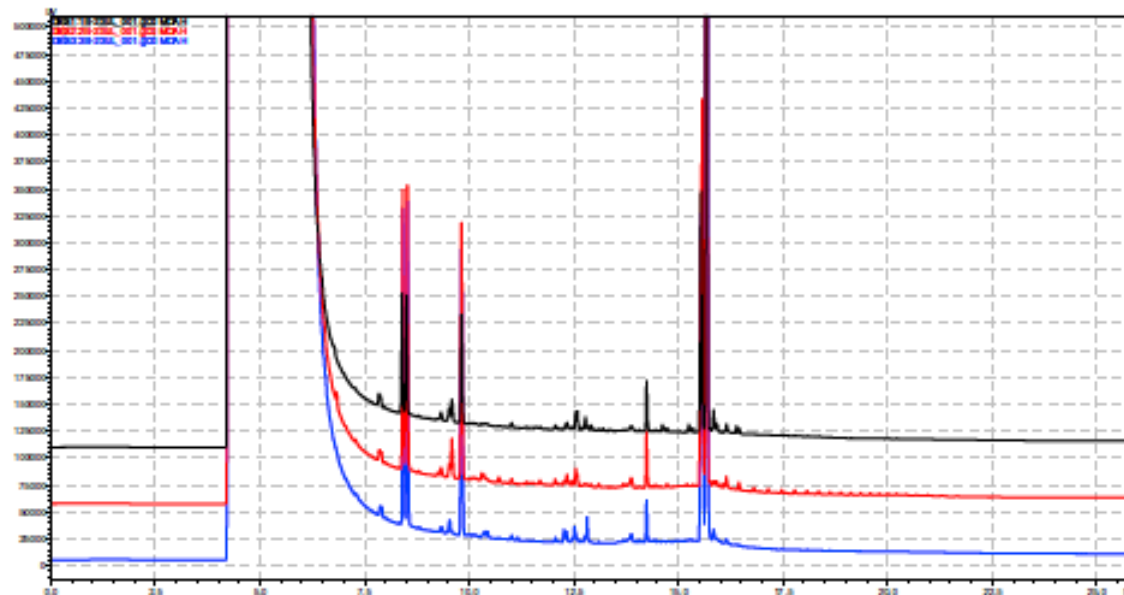
Matrice Alimentaire crémeuse (type fromage)

Fromage 1A : MOSH

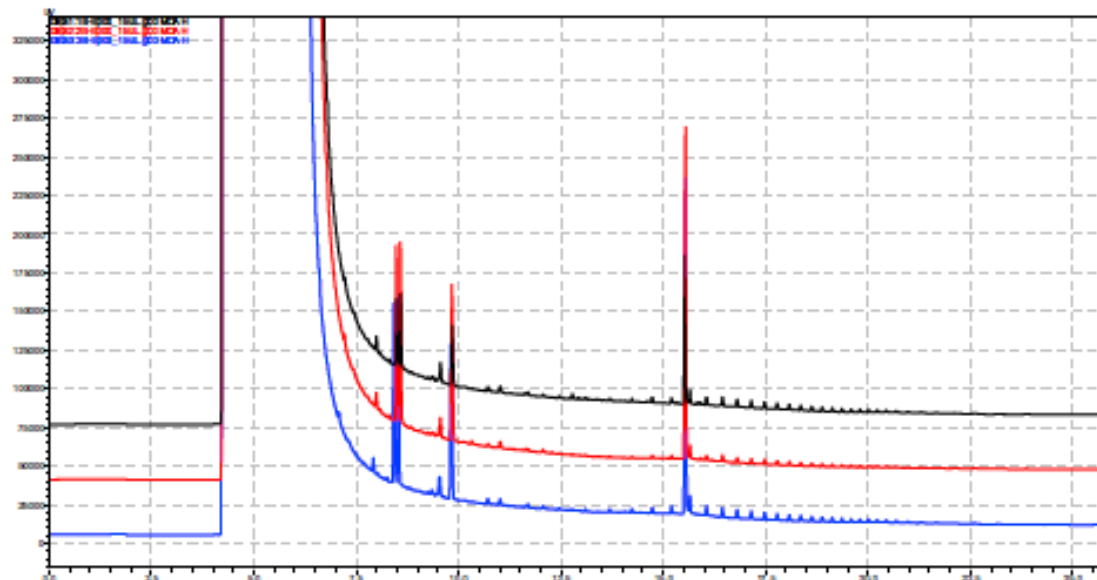


Matrice Alimentaire crémeuse (type fromage)

MOAH : Sans Epoxidation



MOAH : Après Epoxidation



Matrice Alimentaire crémeuse (type fromage)

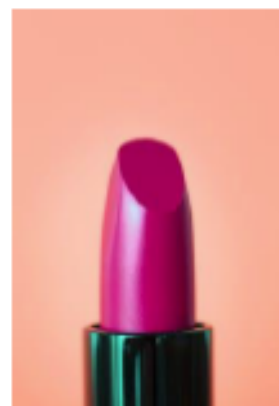
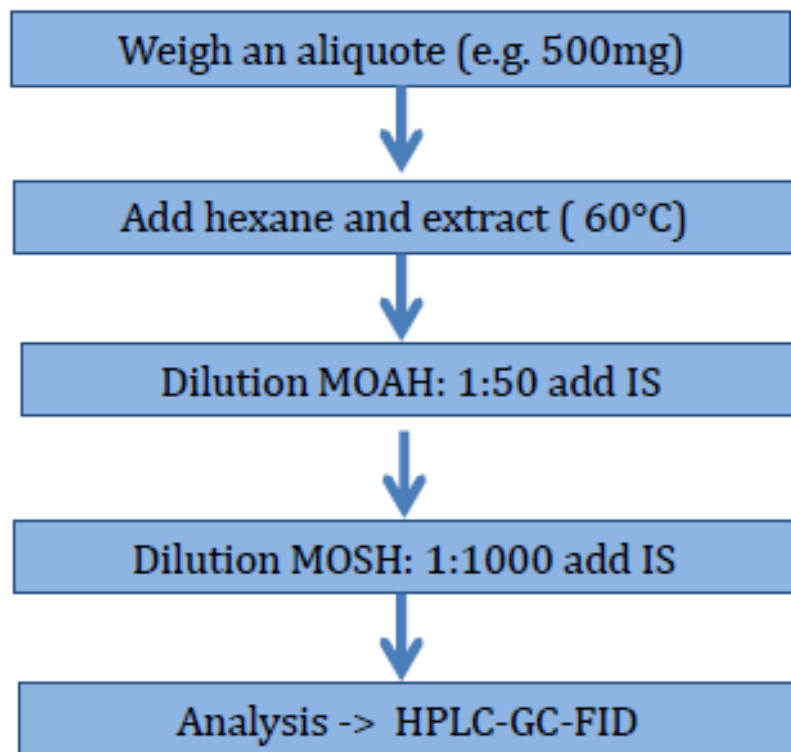
		1A (After AlOx)	1B	2A (After AlOx)	2B	3A (After AlOx)	3B
MOSH (mg/kg) Total	< 16	1,61		1,39		0,29	
	C16 - C20	9,37		6,00		2,84	
	C20 - C25	1,28		1,25		0,75	
	C25 - C35	14,94		4,03		2,91	
	C35 - C40	0,03		0,19		0,53	
	> C40	0,00		0,00		0,00	
	Sum	27,23		12,86		7,32	
MOAH (mg/kg)	< C25	1,71	1,71	0,92	0,92	0,94	0,94
	C25 - C35	1,35	1,35	1,01	1,01	1,09	1,09
	C35 - C40	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
	> C40	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	Sum	3,17	3,17	1,93	1,93	2,03	2,03
MOAH after Epox (mg/kg)	< C25	0,53	0,53	0,23	0,23	0,46	0,46
	C25 - C35	0,29	0,29	0,12	0,12	0,60	0,60
	C35 - C40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	> C40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Sum	0,82	0,82	0,35	0,35	1,06	1,06

Sans Epoxidation

Avec Epoxidation

Cosmétique

- Cosmetic raw material
- Cosmetic products
lip care products, skin creme

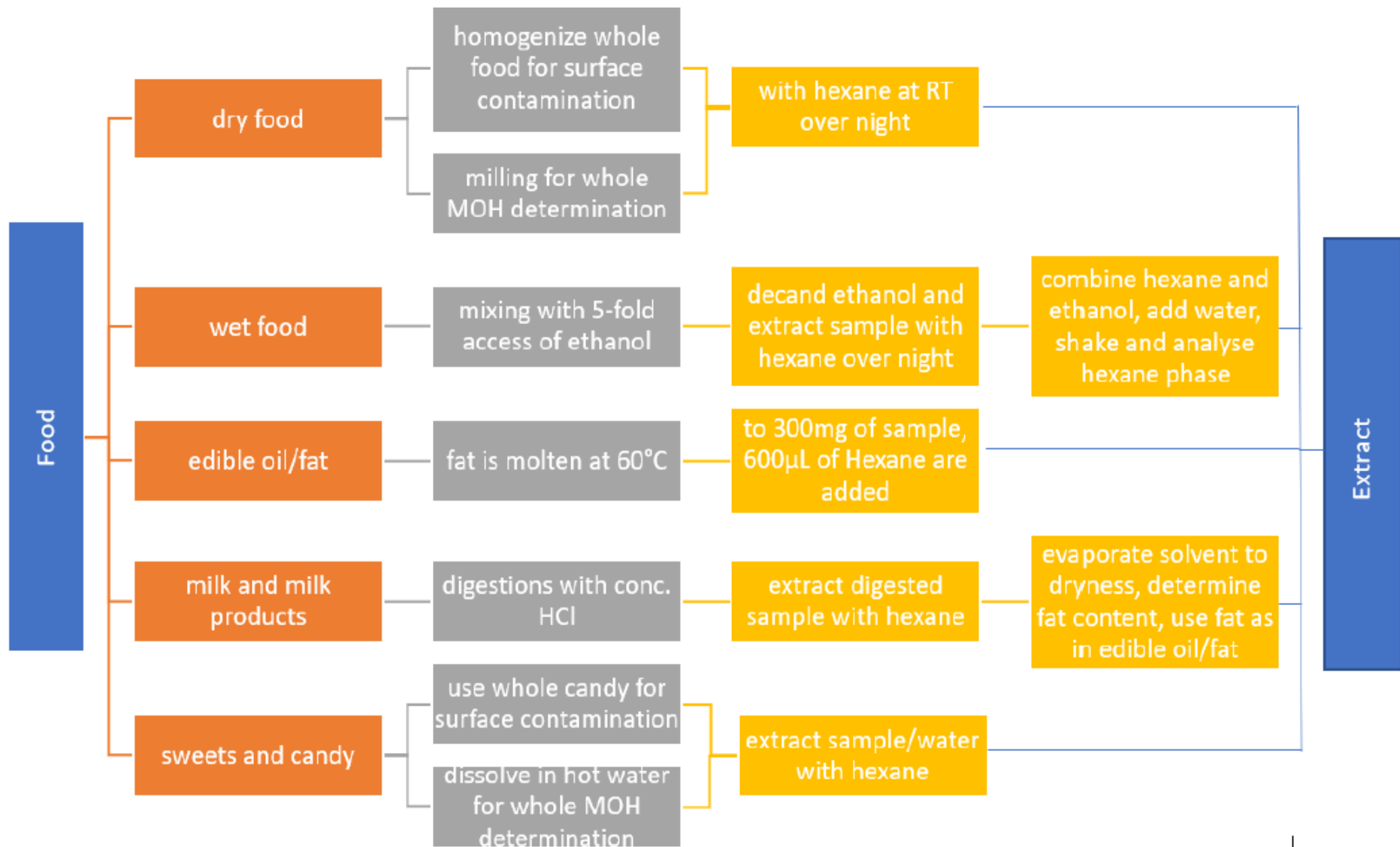


Fraction	LOD [g/100g]	LOQ [g/100g]	VK [%]	Uncertainty [%]
MOSH (C ₁₀ -C ₅₀)	0,03	0,1	5,02	8,39
MOAH (C ₁₀ -C ₅₀)	0,03	0,1	4,97	9,03

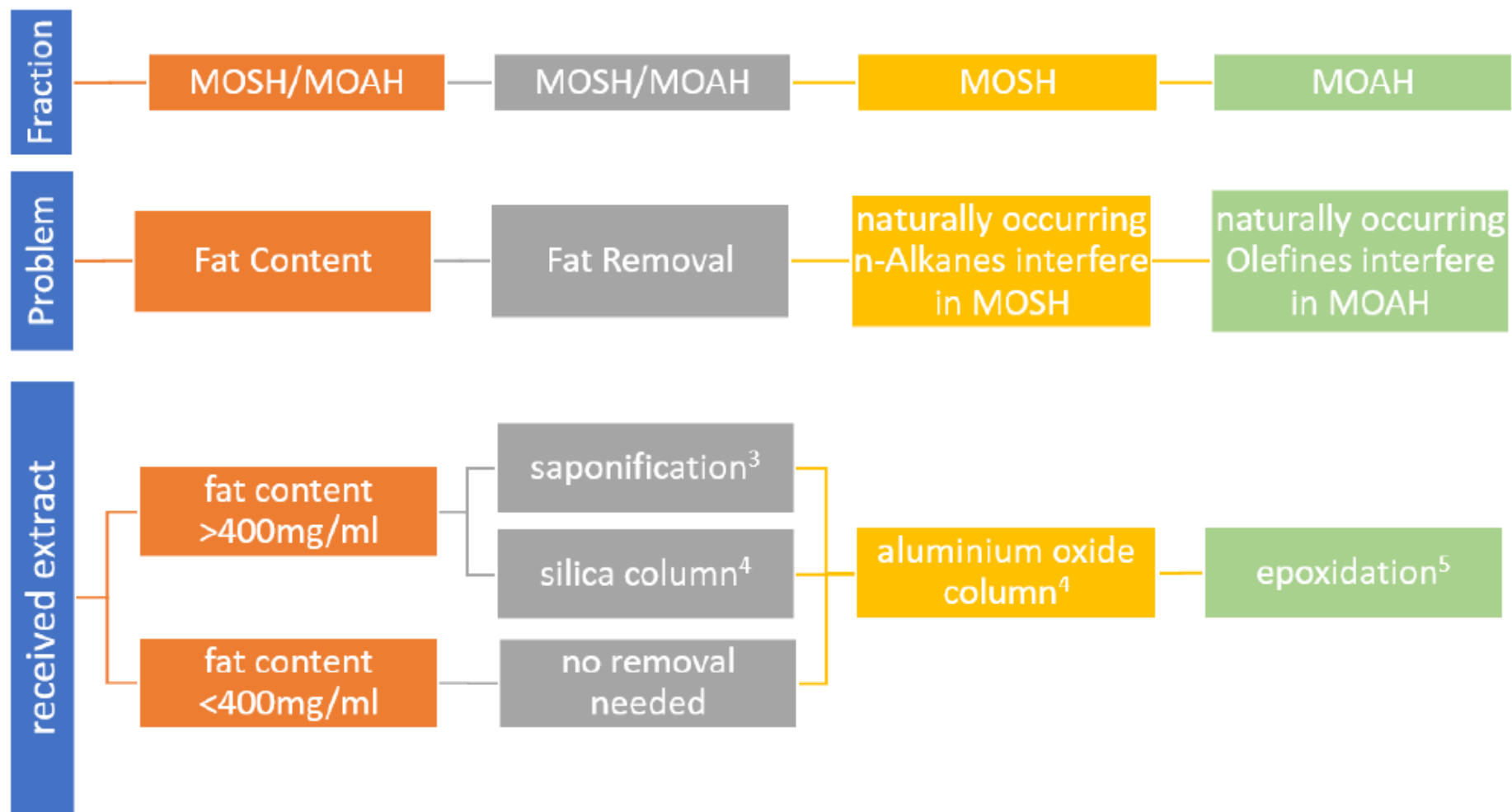


For lower LOQ's additional methods

Conditions d'extractions selon type de matrice



Clean up selon les extraits



Conclusion

- Système d'analyse et de préparation MOSH/MOAH complètement automatisé
- Dernière génération LC/GC avec la Serie 40 en LC et le NEXIS-2030
- Epoxidation automatique
- Système validé sur trois types de matrices : sèche, huileuse et crémeuse et produits cosmétique
- Logiciel de contrôle et de traitement pour l'ensemble du système
- Accompagnement sur la mise au point des méthodes