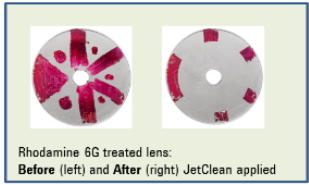


前言

如今的高通量食品实验室需要对各种食品样品进行可靠及时的农药残留分析。为获得分析仪器的高效率，将 JetClean 智氢洁离子源成功应用于农药残留分析，大大减少了手动清洁离子源的需要，提高了气质联用系统的样品通量。同样，将 StreamSelect (SS) 配置应用于 LC/MS 系统可避免质谱仪产生闲置时间，提高液质联用系统的通量。JetClean 和 StreamSelect 操作均使用 MassHunter 软件自动执行。

气质联用系统的 JetClean 智氢洁离子源

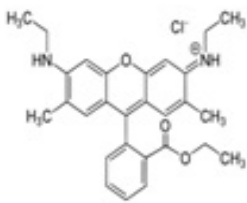
避免或大大减少了手动清洁离子源的需要，可在数月的运行中保持一致的结果。JetClean 将增加仪器的每年“正常运行时间”，通过避免/减少手动清洁节省操作人员多小时的时间。JetClean 自动引入一定量氢气，以防止或消除基质沉积物积聚。



Rhodamine 6G treated lens:
Before (left) and After (right) JetClean applied



Rhodamine 6G



上图显示了 JetClean 的有效性。提取透镜用 Sharpie 锐意记号笔明显标记，产生严重的罗丹明 6 “污染”，模拟分析复杂基质样品的正常运行期间的沉积物积聚。自动启动的清洁循环后，利用准确控制的氢气流在无人干预的情况下清除透镜上的沉积物。

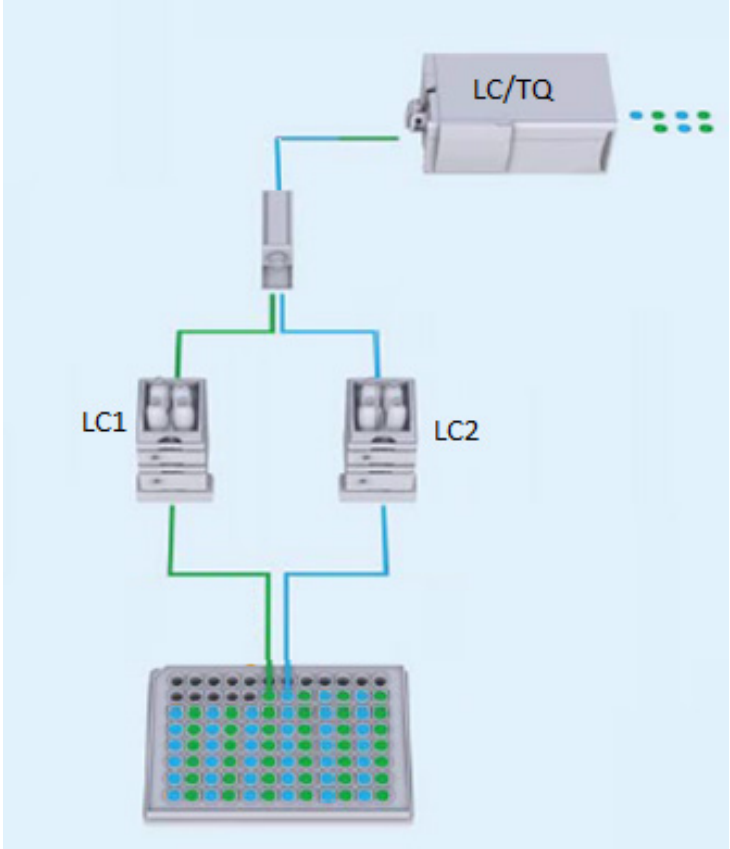
使用 JetClean 的分析可以在完全惰性的环境下进行，其中 JetClean 仅在分析完成后启动，这就是“仅清洁”操作模式。JetClean 还可实现同步清洁与分析，即“采集与清洁”模式，该模式下氢气不断流入离子源，但氢气流很少，不会造成谱图异常。

液质联用系统的 StreamSelect 操作

在食品萃取物的液质联用分析过程中，当色谱柱正在再生或在进样开始后等待第一个分析物洗脱时，系统中最昂贵的组件质谱检测器处于闲置状态。StreamSelect 可轻松将两台液相色谱系统共同连接到同一台质谱仪，充分利用质谱检测器，提高样品通量。

MassHunter StreamSelect 软件能够使所有 HPLC 和质谱组件进行直接通讯。此软件无缝协调所有液相色谱功能与质谱采集，实现以下功能：

- 在每个独立的液相色谱到质谱中准确追踪样品
- 避免错误识别质谱数据文件
- 高级样品处理/稀释
- 智能错误处理



直观的自动化软件控制系统大大提高了通量。

实验部分 — JetClean

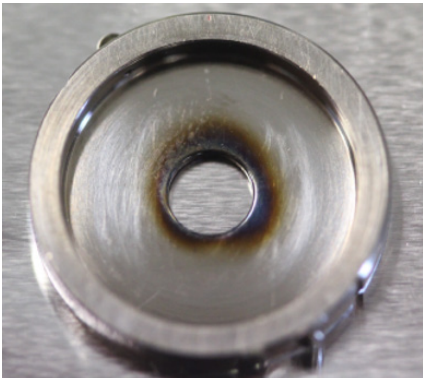
采用以下两种配置测试 JetClean 操作：

	7000D	7010
GC	7890	7890
进样量	2 µL	2 µL
离子源	Extractor Plus, 9 mm 提取透镜	高效率
JetClean	采集与清洁, 400 µL H ₂	仅清洁, 每次运行结束时, 以 700 µL/min 烘烤色谱柱, 持续 2 分钟
方案	日本方案 ¹	SANTE 指南 ²
校准	含有分析物保护剂的溶剂; 1–200 ppb, 外标	与分析物保护剂匹配的基质; 0.1–250 ppb, 内标
基质	菠菜	甜菜、苹果、李子、辣椒和菠菜
农药数量	大于 200	大于 200

结果与讨论

使用 JetClean 明显延长了两台系统（“采集与清洁”模式的 7000 和“仅清洁”模式的 7010）中的离子源清洁时间间隔。即使使用未经基质匹配的外标校准模式，1–200 ppb 校准范围内的平均 R² 为 0.9997，15 个 10 ppb 菠菜样品的 RSD 精度为 3.3%。菠菜样品的总体准确度为 109%，超过 90% 的分析物处于 90%–125% 的范围内。

为便于直观对比，以下透镜照片来自运行同类型样品的两台系统。一台是标准系统，另一台是 JetClean（采用“采集与清洁”操作模式）。标准系统的 QC 结果开始下降后，两台系统均关闭进行清洁。如照片所示，标准系统存在常见沉积物，在透镜开口周围形成深色环，从而导致响应不一致。使用 JetClean 的系统仍符合 QC 标准，由于 JetClean 清除了沉积物，因此透镜表面不存在任何污染。



未采用 JetClean



采用 JetClean

分析了相同数量和类型的样品后，标准系统和配备 JetClean 的系统的透镜照片。

结论

使用 JetClean 可满足 QC 要求并大大减少手动离子源清洁，从而减少维护和重新校准造成的仪器停机，提高分析效率。一位用户详细总结了 JetClean 的优势：

“我们分析了各种食品萃取物（如甜菜、苹果、李子、辣椒和菠菜）中的 EN QuEChERS，工作范围为 0.1–250 ppb（样品瓶内），使用内标和分析物保护剂，采用高效离子源。未采用 JetClean 时，在 200–300 次基质运行后就需要手动清洁离子源。每次运行后应用 JetClean，只需在 600–900 次基质运行后进行手动清洁，因此仪器正常运行时间增加了几倍，节约了相关成本。” Klaus Wilmers 博士，德国化学兽医检验局，德国明斯特。

参考文献：

1. Analytical Methods for Residual Compositional Substances, Department of Food Safety Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan, 2006
2. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residue analysis in food and feed”, Document SANTE/11945/2015
3. Improved LC/MS/MS Pesticide Multiresidue Analysis Using Triggered MRM and Online Dilution（使用触发式 MRM 和在线稀释功能改善 LC/MS/MS 农药多残留分析），安捷伦应用简报 5991-7193EN，2017

实验部分 — StreamSelect

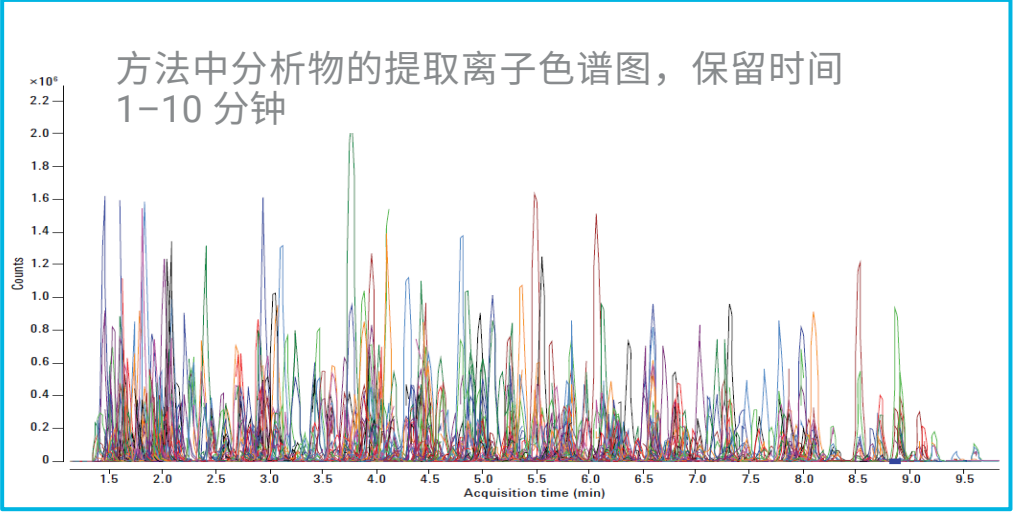
配备 StreamSelect 的 LC/MS 系统。根据 AOAC 官方方法 2007.01 进行样品前处理，使用乙酸盐缓冲液 QuEChERS 进行萃取和分配步骤，无需任何净化。Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统与 Agilent 6490 三重四极杆 LC/MS 检测器联用，适用于在短时间内分析 400 多种全球范围内的重要农药。优化流动相梯度以实现理想分离。液相色谱系统使用在线稀释设置，确保早洗脱（极性较强）分析物获得出色峰形。因此，在进样前直接进样乙腈萃取液（使用 QuEChERS 型萃取配制），无需使用水性缓冲液/溶液稀释。

使用二元泵和四元泵进行在线稀释和分离优化

时间 (min)	二元泵 A (%) 10 mmol/L 甲酸钠的水-甲醇溶液 (98:2, v/v) + 0.1% 甲酸	二元泵 B (%) 10 mmol/L 甲酸钠的水-甲醇溶液 (99:1, v/v) + 0.1% 甲酸	二元泵流速 (mL/min)	四元泵 A (%) 10 mmol/L 甲酸钠的水-甲醇溶液 (98:2, v/v) + 0.1% 甲酸	四元泵流速 (mL/min)	总流速 (mL/min)
0.00	100	0	0.1	100	0.5	0.6
0.20	100	0	0.1	100	0.5	0.6
0.21	100	0	0.5	100	0.5	1.0
0.40	100	0	0.5	100	0.0	0.5
0.50	50	50	0.5	100	0.0	0.5
2.50	45	55	0.5	100	0.0	0.5
5.50	25	75	0.5	100	0.0	0.5
7.50	15	85	0.5	100	0.0	0.5
8.30	0	100	0.5	100	0.0	0.5
12.00	0	100	0.5	100	0.0	0.5
12.10	100	0	0.5	100	0.0	0.5
14.80	100	0	0.5	100	0.0	0.5
14.9	100	0	0.1	100	0.5	0.6

配制基质匹配的标样（通常相当于萃取液中 0.001–0.050 µg/mL 的浓度）。分别在 0.01、0.02 或 0.05 mg/kg 下进行五次重复测试，获得精度和准确度。如需了解完整分析条件，请见参考文献³。

结果与讨论



分析的总循环周期 (LC) 为 15 分钟，但质谱采集时间仅为 9 分钟。StreamSelect 允许将两个相色谱流路交错引入样品，可充分利用质谱仪。使用标准系统可在一小时内分析 4 个样品，而使用 StreamSelect 可完成近 6 个样品，明显提高了分析效率。

15min		30 min		45 min	
HPCL Run time 15 min. Sample 1		HPCL Run time 15 min. Sample 2		HPCL Run time 15 minutes Sample 3	
MS Run time 9 minutes Sample 1	IDLE MS time 6 min	MS Run time 9 minutes Sample 2	IDLE MS time 6 min	MS Run time 9 minutes Sample 3	IDLE MS Time 6 min
HPCL System A: Run time 15 min. Sample 1		HPCL System A: Run time 15 min. Sample 3		System A Sample 5	
MS Run time 9 minutes Sample 1	MS Run time 9 minutes Sample 2	MS Run time 9 minutes Sample 3	MS Run time 9 minutes Sample 4	MS Run time 9 min Sample 5	
HPCL System B: Run time 15 min. Sample 2		HPCL System A: Run time 15 min. Sample 4			

StreamSelect 液质联用系统时间表

对于大多数分析物-基质组合获得了 0.01 mg/kg 的定量限 (LOQ)。6490 质谱仪具有出色的灵敏度，可轻松进行在线稀释设置，对于早洗脱的极性分析物可提供出色的峰形和保留性能。

结论

采用相同的在线稀释分析方法，与标准系统相比，使用 StreamSelect 的 LC/TQ 系统分析效率提高了 35%。基于上述方法，StreamSelect 可在 8 小时轮班时间内比标准系统多分析 12 个样品。StreamSelect 系统使用为单流路分析开发的分离和检测方案，使用多种商品类型/基质进行验证。所得分析结果成功满足 SANTE 指南和标准。