



(21) 申请号 201320743737.3

(22) 申请日 2013.11.22

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

地址 518057 广东省深圳市南山区高新科技园南区 R2-A 栋 6 楼

(72) 发明人 姚钟平 王海星

(74) 专利代理机构 深圳市万商天勤知识产权事

务所(普通合伙) 44279

代理人 王志明

(51) Int. Cl.

H01J 49/16(2006.01)

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

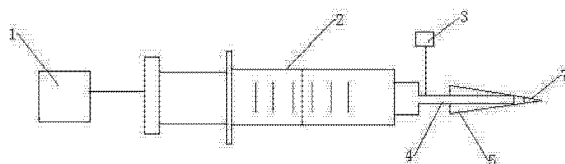
权利要求书1页 说明书4页 附图7页

(54) 实用新型名称

一种直接分析固体样品的电喷雾电离装置

(57) 摘要

本实用新型公开了一种直接分析固体样品的电喷雾电离装置,包括:注射器及其前端的金属针头,与所述注射器后端连接的注射泵,移液器吸头,所述金属针头插入所述移液器吸头内后加载高压电。本实用新型通过注射泵驱动注射器向移液器吸头内持续导入溶剂,该溶剂流过移液器吸头内的固体样品并对其进行提取,高压电加载在金属针头上并通过溶剂传导到移液器吸头的尖端出口处诱导输出溶液形成电喷雾电离,电喷雾电离的离子被直接导入质谱仪中进行测量,产生质谱图。本实用新型简单、经济、耐用、能对固体样品进行快速直接的电喷雾电离质谱分析,能够在大多数质谱分析实验室中组装并应用于各种型号的电喷雾电离质谱仪。



1. 一种直接分析固体样品的电喷雾电离装置,其特征在于包括:
注射器(2)及其前端的金属针头(4),用于储放和注射溶剂;
与所述注射器(2)后端连接的注射泵(1),用于使所述注射器(2)的金属针头(4)持续导出溶剂;
移液器吸头(5),用于放置固体样品,提取固体样品并输出溶液;
所述金属针头(4)插入所述移液器吸头(5)内后加载高压电(3)。
2. 如权利要求1所述的直接分析固体样品的电喷雾电离装置,其特征在于:所述移液器吸头(5)尖端内部放置有用于阻止粉末状固体样品流出的脱脂棉(7)。
3. 如权利要求2所述的直接分析固体样品的电喷雾电离装置,其特征在于:所述金属针头(4)为金属平头针头。
4. 如权利要求3所述的直接分析固体样品的电喷雾电离装置,其特征在于:所述注射泵(1)为电动注射泵。
5. 如权利要求1至4任一项权利要求所述的直接分析固体样品的电喷雾电离装置,其特征在于:所述移液器吸头(5)的溶液出口与质谱仪(9)的进样口对接。

一种直接分析固体样品的电喷雾电离装置

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种电喷雾电离装置,尤其涉及一种用于直接分析固体样品的电喷雾电离装置。

背景技术

[0002] 质谱分析因为其灵敏度高、分辨率高的特点,是分析化学领域的一种非常重要的分析技术。电喷雾电离(Electrospray Ionization,ESI)是质谱分析最常用的一种软电离分析技术,由于该技术在生物大分子检测方面的发展和应用研究,美国的 John Fenn 教授获得了 2002 年的诺贝尔化学奖。现有的电喷雾电离技术一般需用毛细管进样,通过在毛细管末端施加高压电对样品进行电离。因此现有的电喷雾电离技术只能用于溶液样品的分析,而且进样过程中会经常出现毛细管堵塞的问题。而对于固体样品,例如中草药和食品,一般需要先进行提取、富集、分离、纯化等一系列的样品前处理操作,配制成合适浓度的样品溶液后才能进行电喷雾电离质谱分析,过程繁琐,耗时较长,不适合进行高通量分析。

发明内容

[0003] 本实用新型要解决的技术问题是提供一种简单、经济,可对固体样品进行快速在线提取及分析的电喷雾电离装置。

[0004] 为达到上述目的,本实用新型提供了一种直接分析固体样品的电喷雾电离装置,其特征在于包括:注射器及其前端的金属针头,用于储放和注射溶剂;

[0005] 与所述注射器后端连接的注射泵,用于使所述注射器的金属针头持续导出溶剂;

[0006] 移液器吸头,用于放置固体样品,提取固体样品并输出溶液;

[0007] 所述金属针头插入所述移液器吸头内后加载高压电。

[0008] 优选的,所述移液器吸头尖端内部放置有用于阻止粉末状固体样品流出的脱脂棉。

[0009] 优选的,所述金属针头为金属平头针头。

[0010] 优选的,所述注射泵为电动注射泵。

[0011] 所述移液器吸头的溶液出口与质谱仪的进样口对接。

[0012] 本实用新型还提供了一种直接分析固体样品的电喷雾电离装置的使用方法,其特征在于包括以下步骤:

[0013] 步骤 A:将固体样品放入移液器吸头尖端内部;

[0014] 步骤 B:将注射器前端安装的金属针头插入放有固体样品的所述移液器吸头内后加载高压电;

[0015] 步骤 C:注射泵驱动所述注射器向所述移液器吸头内持续导入溶剂;

[0016] 步骤 D:所述溶剂按照一定的流速流过所述固体样品并对其进行提取,然后输出溶液在高压电的作用下在所述移液器吸头的溶液出口处形成电喷雾电离;

[0017] 步骤 E:所述电喷雾电离产生的离子被直接导入质谱仪的进样口,测量质量电荷

比和离子强度,产生所述固体样品的质谱图。

[0018] 优选的,所述步骤 A 之前还包括:

[0019] 步骤 A':在移液器吸头尖端内部放置用于阻止粉末状固体样品流出的脱脂棉。

[0020] 优选的,步骤 C 中的所述溶剂为含有 0.1% 甲酸的 50% 甲醇溶液。

[0021] 优选的,步骤 D 中所述溶剂按照 1-6 $\mu\text{L}/\text{分钟}$ 的流速流过所述固体样品并对其进行提取。

[0022] 与现有技术相比,本实用新型的有益效果为:能够对固体样品进行快速直接的电喷雾电离质谱分析;在对固体样品的质谱分析中,能够快速得到持续稳定的质谱信号;能够对外观非常相似的中草药进行快速的识别和区分,对植物粉末中的化学成分进行快速的定量分析。本实用新型结构简单、经济、耐用、能够在大多数质谱分析实验室中组装并应用于各种型号的电喷雾电离质谱仪。

附图说明

[0023] 参照附图,本实用新型将得到更好的理解。附图如下:

[0024] 图 1 是本实用新型直接分析固体样品的电喷雾电离装置结构示意图;

[0025] 图 2 是本实用新型直接分析固体样品的电喷雾电离装置工作示意图;

[0026] 图 3 所示为本实用新型对黄连粉末的直接质谱分析结果;

[0027] 图 4 所示为本实用新型对熟咖啡豆粉末的直接质谱分析结果;

[0028] 图 5 所示为本实用新型对莲芯、牛蒡子、黑胡椒粉末的直接质谱分析结果;

[0029] 图 6 所示为本实用新型对猪肾脏皮质的直接质谱分析结果;

[0030] 图 7 所示为本实用新型对人参、西洋参、三七粉末的直接质谱分析结果;

[0031] 图 8 所示为本实用新型区分北五味子和南五味子直接质谱分析结果;

[0032] 图 9 所示为采用标准添加法计算绿茶中咖啡因含量的线性方程图。

具体实施方式

[0033] 为了使本实用新型的目的、技术方案、有益效果更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本实用新型做进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本实用新型,并不用于限定本实用新型。

[0034] 以下结合具体实施例对本实用新型的实现进行详细描述:

[0035] 如图 1 及图 2 所示,本实用新型直接分析固体样品的电喷雾电离装置,包括注射器 2 及其前端的金属针头 4,用于储放和注射溶剂;与上述注射器 2 后端连接的注射泵 1,用于使上述注射器 2 的金属针头 4 持续导出溶剂;移液器吸头 5,用于放置固体样品,提取固体样品并输出溶液;所述金属针头 4 插入所述移液器吸头 5 内后加载高压电 3。所述移液器吸头 5 尖端内部放置有用于阻止粉末状固体样品 6 流出的脱脂棉 7。为了能够使注射器提供持续、稳定、可控的溶剂,所述注射泵 1 为电动注射泵。所述金属针头 4 为金属平头针头。具体的,注射器 2 采用 Hamilton 250 μL 注射器,注射泵 1 采用 Harvard Pump 11 Plus 注射泵,移液器吸头 5 采用 0.1-10 μL 规格的 Sorenson 移液器吸头,金属针头 4 采用内径 410 μm ,外径 720 μm 的 Hamilton 3 号针头。本实用新型通过注射泵 1 驱动注射器 2 向移液器吸头 5 内持续导入溶剂,该溶剂流过移液器吸头 5 内的固体样品 6 并对其进行提取,高压电

3 加载在金属针头 4 上并通过溶剂传导到移液器吸头 5 的尖端出口处诱导输出溶液形成电喷雾电离,电喷雾电离的离子 8 被直接导入质谱仪 9 中进行测量,产生质谱图。

[0036] 本实用新型直接分析固体样品的电喷雾电离装置的使用方法,包括以下步骤:

[0037] 步骤 A:将固体样品 6 放入移液器吸头 5 尖端内部;

[0038] 步骤 B:将注射器 2 头端安装的金属针头 4 插入放有固体样品 6 的所述移液器吸头 5 内后加载高压电 3;

[0039] 步骤 C:注射泵 1 驱动所述注射器 2 向所述移液器吸头 5 内持续导入溶剂;

[0040] 步骤 D:所述溶剂按照一定的流速流过所述固体样品 6 并对其提取,然后输出溶液在高压电 3 的作用下在所述移液器吸头 5 的溶液出口处形成电喷雾电离;

[0041] 步骤 E:电喷雾电离产生的离子 8 被直接导入质谱仪 9 的进样口,测量质量电荷比和离子强度,产生所述固体样品 6 的质谱图。

[0042] 所述步骤 A 之前还包括步骤 A':在移液器吸头 5 尖端内部放置用于阻止粉末状固体样品 6 流出的脱脂棉 7。步骤 C 中的所述溶剂为含有 0.1% 甲酸的 50% 甲醇溶液。可以理解,针对不同的固体样品,可以选用不同的溶剂,步骤 C 中的所述溶剂还可选用含有 0.1% 甲酸的 50% 乙醇溶液。步骤 D 中所述溶剂按照 1-6 $\mu\text{L}/\text{分钟}$ 的流速流过所述固体样品 6 并对其提取。可以理解,步骤 D 中所述溶剂的流速不限于此。

[0043] 为了测试本实用新型所具有的良好效果,通过本实用新型对不同的固体样品进行以下测试:

[0044] 应用实施例一为本实用新型对黄连粉末的直接质谱分析结果,如图 3 所示。将约 1 毫克的黄连粉末样品置于移液器吸头 5 内部,将注射器 2 头端安装的金属针头 4 插入放有黄连粉末的所述移液器吸头 5 内后加载高压电 3,注射泵 1 驱动所述注射器 2 向所述移液器吸头 5 内持续导入含有 0.1% 甲酸的 50% 甲醇溶液,甲醇溶液按照 3 $\mu\text{L}/\text{分钟}$ 的流速流过黄连粉末并对其提取,然后输出溶液在高压电 3 的作用下在所述移液器吸头 5 的溶液出口处形成电喷雾电离;电喷雾电离产生的离子 8 被直接导入质谱仪 9 的进样口,测量质量电荷比和离子强度,产生黄连粉末的质谱图。

[0045] 质谱结果表明:约 1 毫克的黄连粉末样品总离子流色谱图可以持续 60 分钟以上,得到的质谱图中主要有三个离子峰:黄连碱 m/z 320.1,小檗碱或表小檗碱 m/z 336.1,黄藤素 m/z 352.2。

[0046] 应用实施例二为本实用新型对熟咖啡豆粉末的直接质谱分析结果,如图 4 所示。将约 1 毫克的熟咖啡豆粉末样品置于移液器吸头 5 内部,将注射器 2 头端安装的金属针头 4 插入放有熟咖啡豆粉末的所述移液器吸头 5 内后加载高压电 3,注射泵 1 驱动所述注射器 2 向所述移液器吸头 5 内持续导入的含有 0.1% 甲酸的 50% 甲醇溶液,甲醇溶液按照 3 $\mu\text{L}/\text{分钟}$ 的流速流过熟咖啡豆粉末并对其提取,然后输出溶液在高压电 3 的作用下在所述移液器吸头 5 的溶液出口处形成电喷雾电离;电喷雾电离产生的离子 8 被直接导入质谱仪 9 的进样口,测量质量电荷比和离子强度,产生熟咖啡豆粉末的质谱图。其中图 4 (a)为正离子模式下得到的质谱图,质谱图中主要有三个离子峰:胆碱 m/z 104.1;葫芦巴碱 m/z 138.1;咖啡因 m/z 195.1;图 4 (b)为负离子模式下得到的质谱图,质谱图中主要有七个离子峰:MA:苹果酸 m/z 133.0;QA:奎宁酸 m/z 191.1;CA:咖啡酸 m/z 179.1;CSA:咖啡酰莽草酸 m/z 335.1;CQA:咖啡酰奎宁酸 m/z 353.1;FQA:阿魏酰奎宁酸 m/z 367.1;DCQA:二咖啡酰奎宁

酸 m/z 515.1。

[0047] 应用实施例三为本实用新型对莲芯、牛蒡子、黑胡椒粉末的直接质谱分析结果,如图 5 所示。图 5 (a) 为莲芯粉末的直接质谱分析结果,图 5 (b) 为牛蒡子粉末的直接质谱分析结果,图 5 (c) 为黑胡椒粉末的直接质谱分析结果。

[0048] 应用实施例四为本实用新型对猪肾脏皮质的直接质谱分析结果,如图 6 所示。

[0049] 应用实施例五为本实用新型对人参、西洋参、三七粉末的直接质谱分析结果,如图 7 所示。图 7 (a) 为人参粉末中的人参皂苷成份直接质谱分析结果,图 7 (b) 为西洋参粉末中人参皂苷成分直接质谱分析结果,图 7 (c) 为三七粉末中人参皂苷成分的直接质谱分析结果。

[0050] 应用实施例六为区分北五味子和南五味子的直接质谱分析结果,如图 8 所示。图 8 (a) 北五味子粉末的质谱图;图 8(b) 南五味子粉末的质谱图;图 8(c) 南北五味子样品的主成分分析(PCA) 分数图。

[0051] 应用实施例七对茶叶中咖啡因含量进行直接质谱定量分析。如图 9 所示,采用标准添加法计算绿茶中咖啡因的含量。

[0052] 用超高效液相-电喷雾电离-串联质谱和直接质谱分析得到的五种常见茶叶中咖啡因的含量 (w/w, %) 比较,具体比较结果详见下表 1:

[0053]

样品	超高效液相色谱-电喷雾电离-串联质谱 UPLC-ESI-MS/MS (均值 \pm 标准偏差, $n=3$)	直接质谱分析 (均值 \pm 标准偏差, $n=3$)
绿茶	1.322 \pm 0.068	1.191 \pm 0.173
红茶	2.403 \pm 0.115	2.123 \pm 0.133
普洱茶	2.960 \pm 0.168	2.621 \pm 0.336
铁观音	2.953 \pm 0.120	2.376 \pm 0.240
茉莉花茶	4.059 \pm 0.246	3.149 \pm 0.405

[0054] 上述分析结果表明,本实用新型能够对固体样品进行快速直接的电喷雾电离质谱分析;在对固体样品的质谱分析中,能够快速得到持续稳定的质谱信号;能够对外观非常相似的中草药进行快速的识别和区分,对植物粉末中的化学成分进行快速的定性和定量分析。

[0055] 以上所述仅为本实用新型的较佳实施例而已,并不用以限制本实用新型,凡在本实用新型的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本实用新型的保护范围之内。

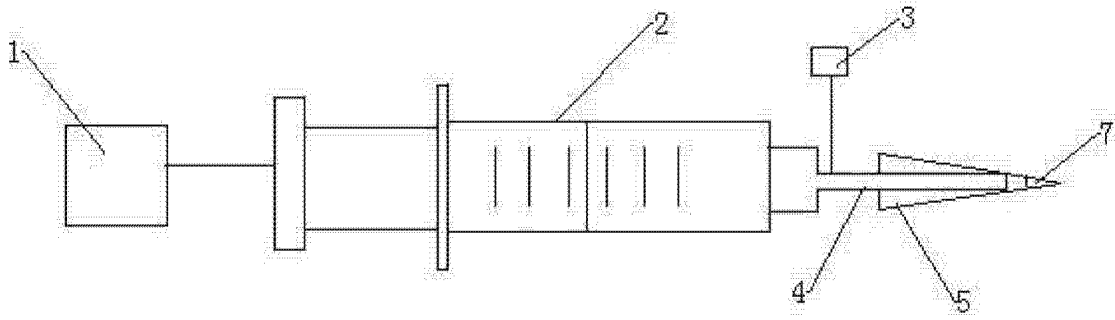


图 1

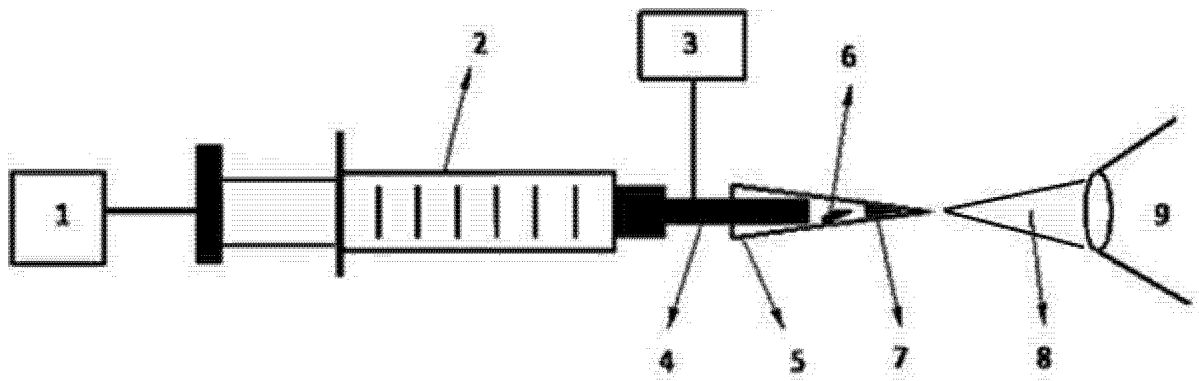


图 2

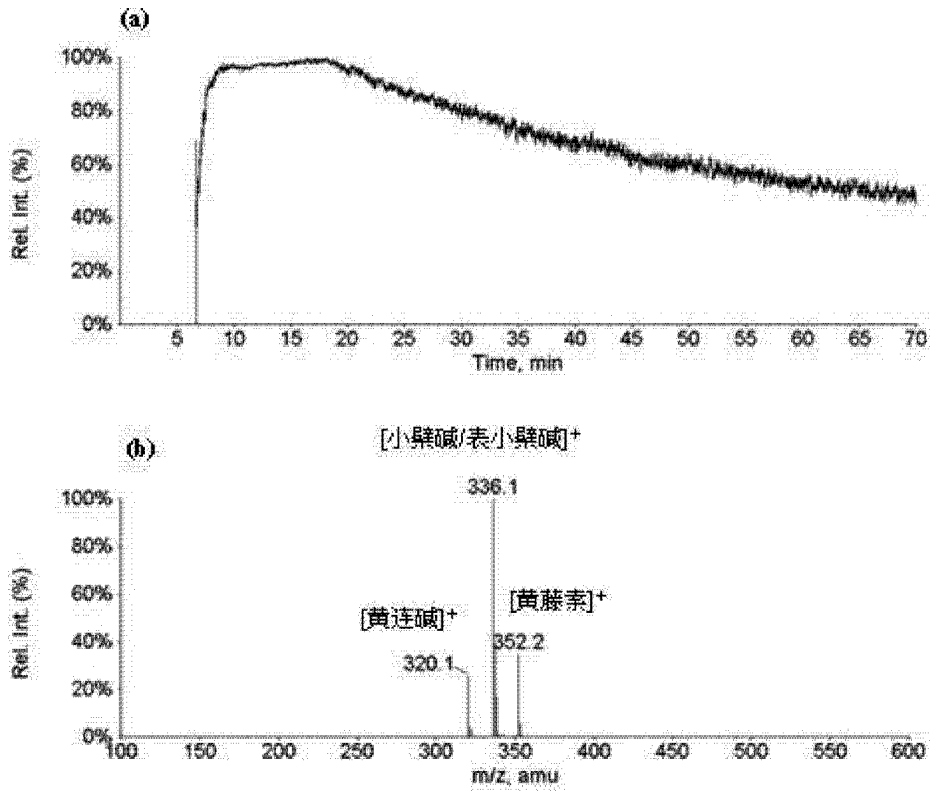


图 3

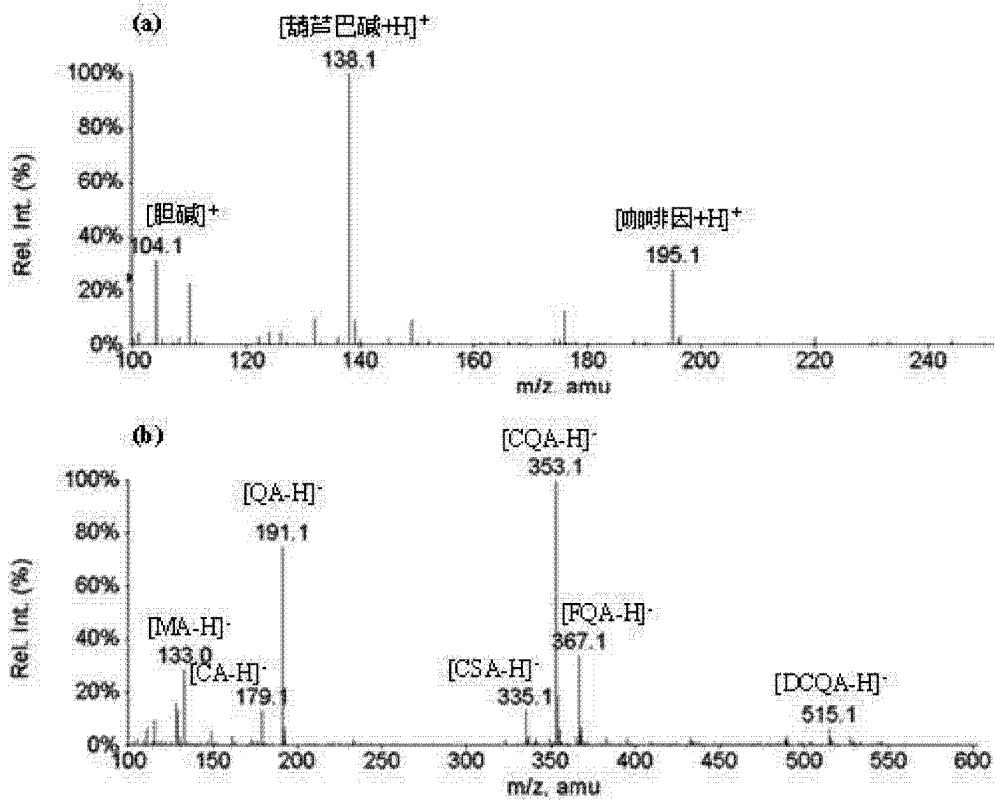


图 4

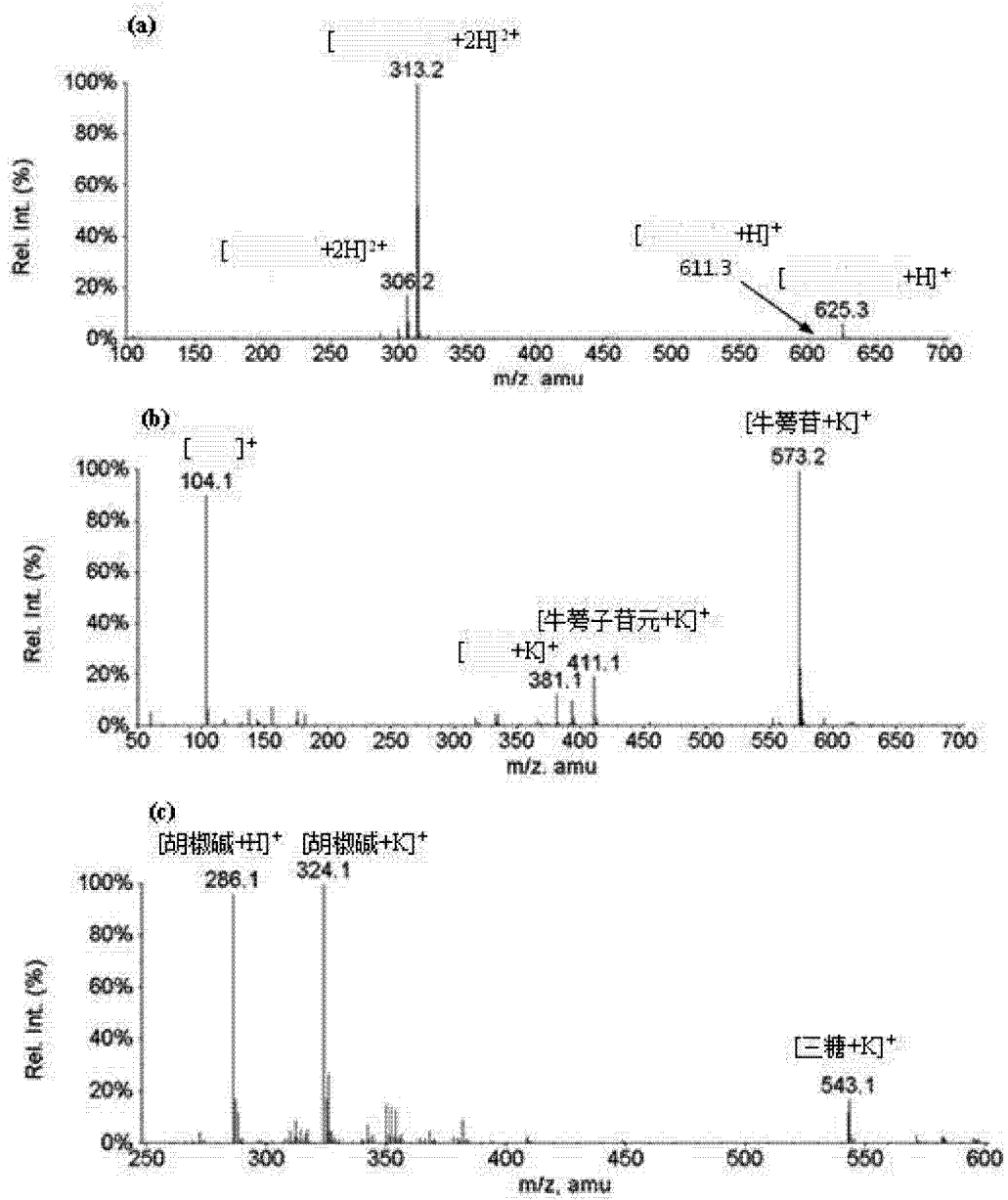


图 5

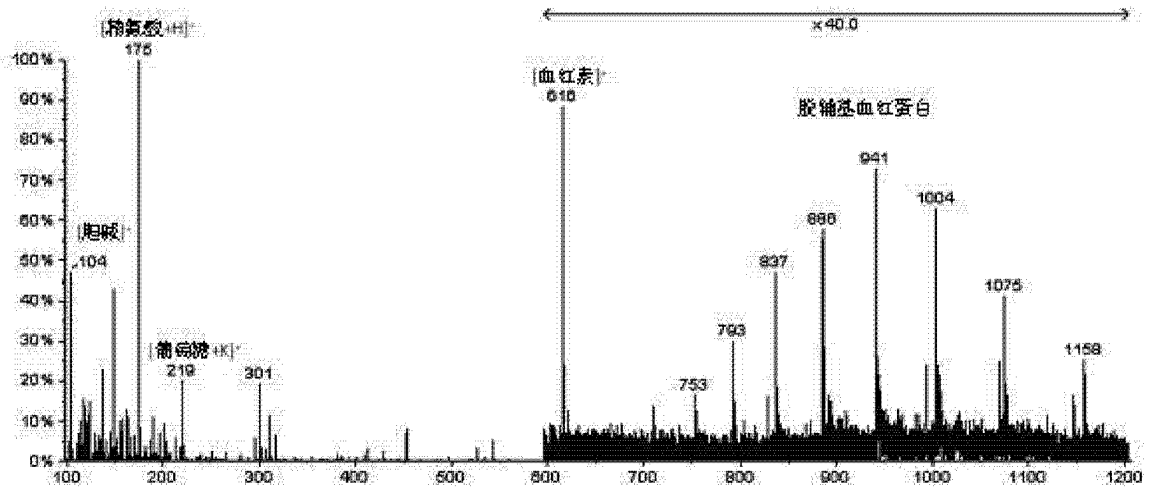


图 6

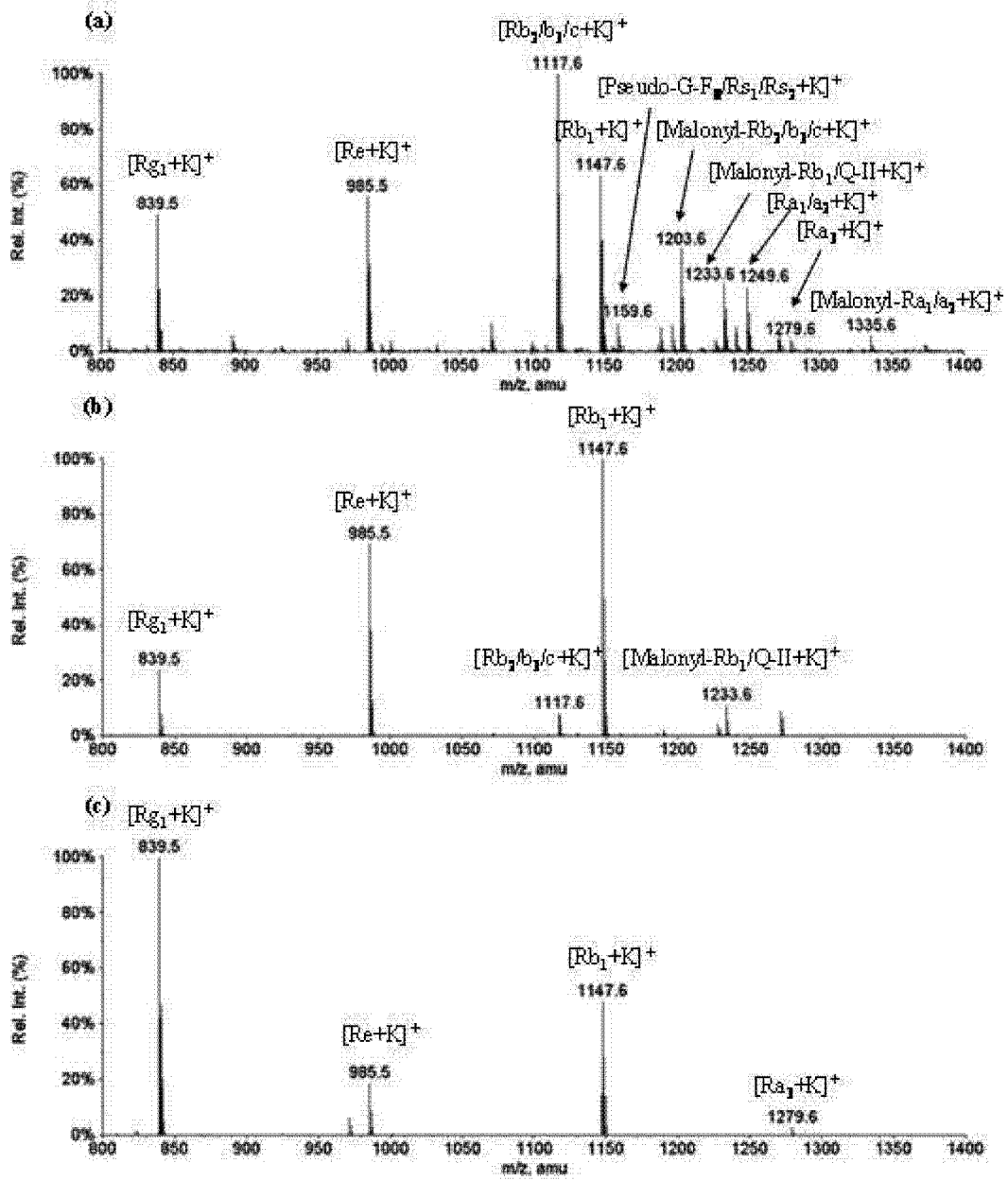


图 7

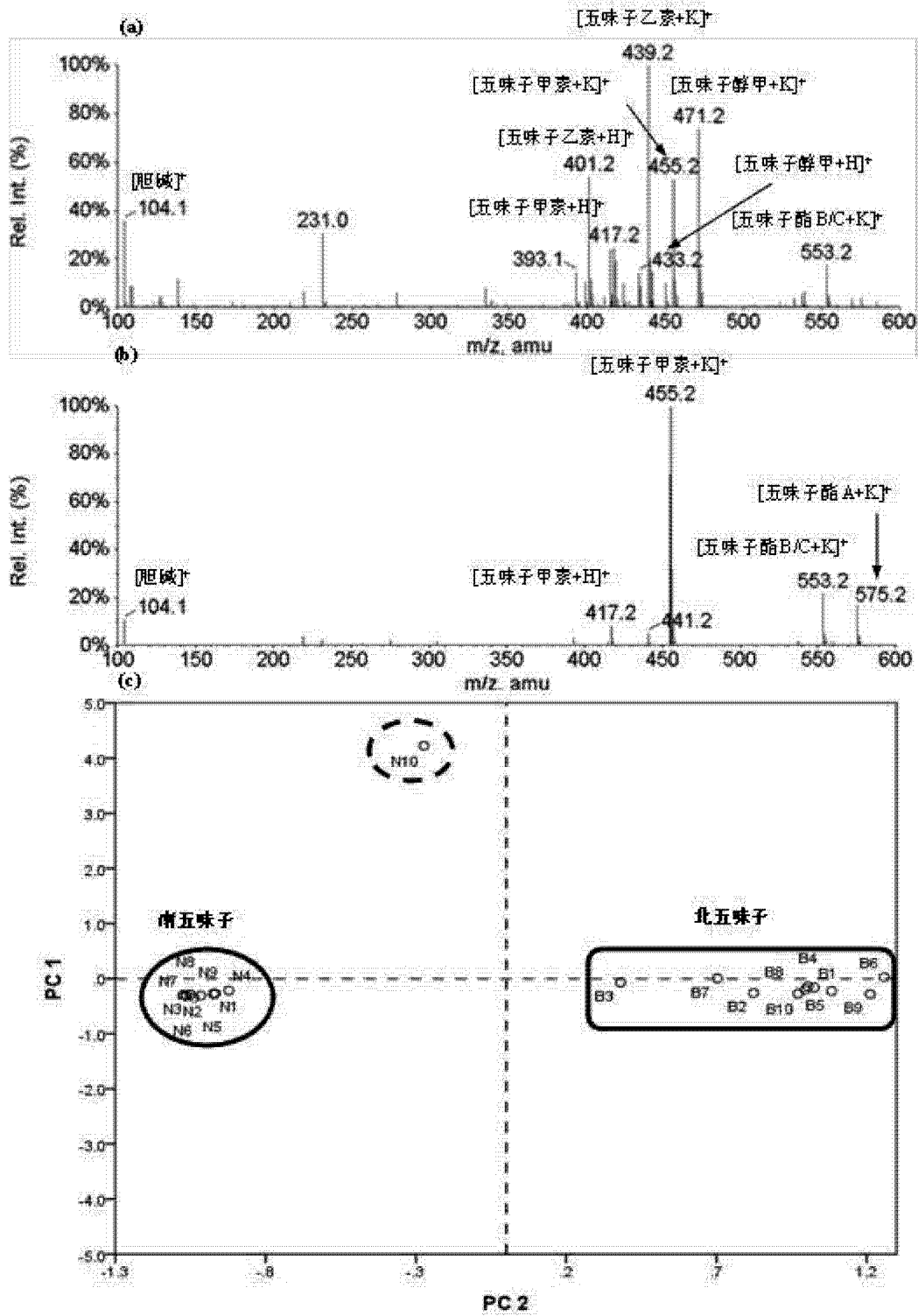


图 8

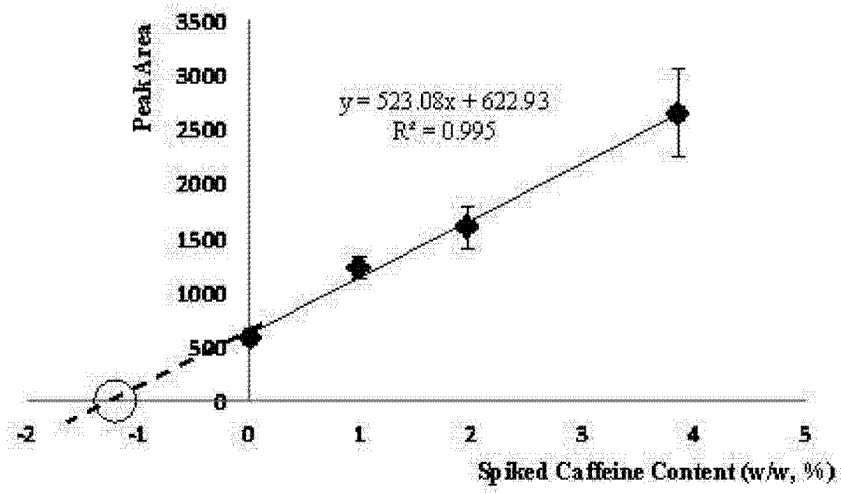


图 9