



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108037174 A

(43)申请公布日 2018.05.15

(21)申请号 201711272781.X

(22)申请日 2017.12.06

(71)申请人 上海应用技术大学

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路120-121号

(72)发明人 许旭 黄煜宇 肖坤 裴兴丽
韩玉良 龚灿

(74)专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限公司 31253

代理人 杨军

(51)Int.Cl.

G01N 27/68(2006.01)

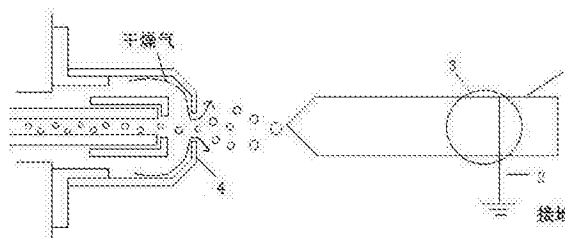
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置及其应用

(57)摘要

本发明涉及一种基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置及其应用,尖玻片、电极、载物台,尖玻片采用玻璃材质制成,尖玻片呈圆柱状,尖玻片前端设置有尖端,尖玻片放置在载物台上并用铜丝固定,铜丝作为电极一端缠绕在尖玻片的中后部,电极另一端接地,尖玻片由玻璃滴管前端经过砂纸打磨得到,尖玻片前端的尖端厚度 $\leq 0.3\text{mm}$,宽度 $\leq 0.2\text{mm}$,尖玻片的尖端与质谱仪的进样口左右对准并形成1000-5000V的电压,其之间距离 $\geq 10\text{mm}$;本发明结构简单、易于构建、操作方便快捷、抗交叉污染,能够方便地用于样品溶液的直接进样分析,解决了已有的尖端电喷雾基底材料滤纸、叶子、牙签、组织纤维等成分复杂、会对分析物造成一定污染的问题。



1. 一种基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置,其特征在于:包括尖玻片(1)、电极(2)、载物台(3),所述尖玻片(1)采用玻璃材质制成,所述尖玻片(1)呈圆柱状,所述尖玻片(1)前端设置有尖端,所述尖玻片(1)放置在载物台(3)上并用铜丝固定,所述电极(2)一端缠绕在尖玻片(1)的中后部,所述电极(2)另一端接地。

2. 如权利要求1所述的基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置,其特征在于:所述电极(2)为铜电极、银电极或者铂金电极。

3. 如权利要求2所述的基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置,其特征在于:所述尖玻片(1)由玻璃滴管前端经过砂纸打磨得到,所述尖玻片(1)前端的尖端厚度 $\leq 0.3\text{mm}$,所述尖玻片(1)前端的尖端宽度 $\leq 0.2\text{mm}$,所述尖玻片(1)的尖端与质谱仪(4)的进样口左右对准并形成1000-5000V的电压,所述尖玻片(1)的尖端与质谱仪(4)的进样口之间的距离为 $\geq 10\text{mm}$ 。

4. 如权利要求3所述的基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置,其特征在于:所述载物台(3)为可调节角度的装置,所述尖玻片(1)的尖部斜向下 7.5° 对准进样口。

5. 如权利要求4所述的基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置,其特征在于:所述尖玻片(1)的尖端与质谱仪(4)的进样口之间的距离为10mm。

6. 一种如权利要求1至5中任一项所述的基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置在质谱直接进样分析中的应用。

7. 如权利要求6所述的应用,其特征在于,包括以下步骤:

1) 首先,将尖玻片固定在载物台上并且调节载物台的高度,使尖玻片的尖端与质谱仪的进样口左右对准,尖部斜向下 7.5° 对准进样口,尖玻片距离质谱进样口距离 $\geq 10\text{mm}$;

2) 然后将电极缠绕在尖玻片上并且接地,将待测样品溶液滴加到尖玻片表面上并且与接地电极接触;

3) 最后,开启质谱仪进行分析。

8. 如权利要求7所述的应用,其特征在于:所述待测样品溶液浓度为 0.1mg/ml ,待测样品为中性、碱性或酸性化学样品。

9. 如权利要求8所述的应用,其特征在于,所述质谱仪为傅里叶变换质谱仪,傅里叶变换质谱仪的质谱分析条件为:若为正离子模式下测试,其质谱条件为,干燥气,流速 1.0ml/min 、温度 200°C ,电压 4.5kV ,离子累积时间为 0.2sec ,飞行时间为 0.8ms ;若为负离子模式下测试,其质谱条件为,流速 1.0ml/min 、温度 200°C ,电压 4.5kV ,离子累积时间为 0.5sec ,飞行时间为 0.6ms 。

10. 如权利要求9所述的应用,其特征在于:当采用正离子模式检测时,待测样品溶液为含1%甲酸的甲醇溶液;当采用负离子模式检测时,待测样品溶液为含1%氨水的甲醇水溶液。

一种基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置及其应用

[技术领域]

[0001] 本发明涉及电喷雾技术领域,具体地说是一种基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置及其应用。

[背景技术]

[0002] 尖端电喷雾是一种新型的质谱技术,该技术是在敞开的大气压的环境中样品进行直接质谱分析。这种方法利用质谱与接地的装置之间产生的高压使得样品中的离子在尖端产生电喷雾、离子化后进入质谱进样口,实现质谱分析。尖端喷雾技术不需要复杂的样品制备过程,不需要载气来产生电喷雾,并有高通量、简便、实时、快速、成本低等特点。同时,尖端喷雾还保有质谱的高灵敏度和高分析速度的优点。这种技术使工作流程更为简单,提高了质谱仪器的易用性。随着尖端喷雾的发展,越来越多种类的尖端喷雾技术得到了开发,如:纸喷雾技术、牙签喷雾技术、叶子喷雾技术、多孔聚合物针尖喷雾技术、不同材料的纤维喷雾技术、刀片喷雾技术等。

[0003] Liu等^[1]将样品放在三角滤纸上,以3.5kV形成电喷雾,用纸喷雾质谱法分析眼药水和消毒剂中的苯扎氯胺,还建立了苯扎氯胺主要同系物C12-BAC,C14-BAC和C16-BAC的定量分析方法。Huang等^[2]将制备的干血样品(DBS)放在铝板上,用探针加热纸喷雾质谱分析其中的普萘洛尔。使用同位素内标,获得了较宽的线性范围(1.0-500ng mL⁻¹)和较低的检测限(小于0.4ng mL⁻¹)。Wang等^[3]将聚苯乙烯(PS)涂在纸上作为基底分析药物样品,使灵敏度提高10-546倍。Meher等^[4]用纸巾作为基底材料,当直径4毫米的一小片棉纸巾滴上几微升的样品溶液被放在质谱仪的入口附近时,在质谱仪入口处施加的高电压可以使纸上的细纤维形成电喷雾。对纸喷雾电离技术的研究显示:纸的几何特性、喷雾电压、纸尖端的角度和大小等都对纸喷雾电离有较大影响^[5]。

[0004] 叶子喷雾电离技术与纸喷雾方法相似。Falcone等^[6]用叶子喷雾质谱技术分析了感染翡翠灰螟(EAB)时树叶中化合物的变化。他们将叶子剪成三角形并且确保尖端,直接分析了23个健康和感染EAB的树叶样品。在阴离子模式下,健康灰树(ash tree)叶的质谱峰为m/z 45.55,471.5和487.5,而感染了EAB灰树叶的质谱峰为m/z 181和217。

[0005] 牙签喷雾电离技术是另一种尖端喷雾方法。Hu等^[7]使用牙签喷雾对镇静剂和减肥食品等进行掺假分析,开发出一种高通量快速分析方法。他们将一组20个牙签相距3.0mm插入塑料块中,用于144种保健品的分析,显示牙签喷雾电离质谱分析是识别掺假药物的一种简单可靠方法。

[0006] Bedair等^[8]则研究了多孔聚合物(PPM)微流控芯片尖端喷雾。他们分别用聚二甲基硅氧烷(PDMS),聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和环烯烃共聚物(COC)制作芯片。多孔聚合物使微流通道中存在多个路径,可以防止堵塞,提高离子流的稳定性和灵敏度。使用COC芯片,以聚丙二醇为样品,最佳电喷雾条件(RSD<5%)为流动相中含50-70%甲醇、流速为100-500nLmin⁻¹。该PPM喷雾还可用于蛋白质预浓缩和脱盐。Wong等^[9]分别用疏水和亲水多孔聚合物尖端材料分析不同的样品,显示疏水材料对极性样品有更好的检测灵敏度,

而亲水材料适合分析非极性样品。Gibson等^[10]则比较了3、6、9和12孔的聚碳酸酯微结构纤维的尖端电喷雾质谱效果。

[0007] 最近,Tascon^[11]等研究了一种涂层刀片喷雾(CBS)技术。他们在刀片前端区域涂上作为微萃取的聚合物颗粒,利用刀片尖端进行电喷雾进样,可进行体液样品的高通量(96孔板)质谱分析。同时执行96孔板-CBS提取操作可将每个样品的平均总分析时间缩短到少于55秒。并用这种技术研究了尿样和血浆样品中加入的18种药物的同时定量分析方法。

[0008] 在前期实验^[12]中,以桔皮素溶液进行玻片电喷雾研究,结果,使用前端切成60°的夹角时,距离在 2.0 ± 0.2 mm,电压为4500V可以进行电喷雾质谱分析。所用的载玻片的前端厚度为1.0mm,宽度为0.3mm。由于前端较大、特别是厚度大,需要较近的距离才能产生电喷雾,实验操作要求高,不易推广应用。

[0009] 参考文献:

[0010] 1.Liu J J,Deng W J,Yu M Q,Wen R Z,Yao S Z,Chen B.Rapid analysis of benzalkonium chloride using paper spray mass spectrometry.Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,2017,145:151-157.

[0011] 2.Huang H,Wu Q,Zeng L,Wan L,Lai S Q,Yin X J,Huang J F,Yang B C,Liu J C,.Heating paper spray mass spectrometry for enhanced detection of propranolol in dried blood samples,Anal.Methods,2017,29:4282-4287.

[0012] 3.Wang T,Zheng Y J,Wang X T,Daniel E A,Zhang Z P.Sub-ppt Mass Spectrometric Detection of Therapeutic Drugs in Complex Biological Matrixes Using Polystyrene-Microsphere-Coated Paper Spray.Anal.Chem.,2017,89:7988-7995.

[0013] 4.Meher A K,Chen Y C,Tissue paper assisted spray ionization mass spectrometry.RSC Adv.,2015,5:94315-94320.

[0014] 5.Yang Q,Wang H,Maas J D,Chappell W J,Manicke N E,Cooks R G,Ouyang Z.Int.J.,Paper spray ionization devices for direct,biomedical analysis using mass spectrometry.Mass spectrom.,2012,312:201-207.

[0015] 6.Falcone C E,Cooks R G.Molecular recognition of emerald ash borer infestation using leaf spray mass spectrometry.Rapid Commun.Mass Spectrom.,2016,30:1304-1312.

[0016] 7.Hu B,Huang Y Y,Yin G,Zhang G F,Zhang L Y,Wang T J,Yao Z P.Rapid detection of adulterated drugs in herbal dietary supplements by wooden-tip electrospray ionization mass spectrometry.Anal.Methods.,2016,8:6840-6846.

[0017] 8.Bedair M F,Oleschuk R D,Fabrication of Porous Polymer Monoliths in Polymeric Microfluidic Chips as an Electrospray Emitter for Direct Coupling to Mass Spectrometry.Anal.Chem.,2006,78:1130-1138.

[0018] 9.Wong M Y M,Tang H W,Man S H,Lam C W,Che C M,Ng K M.Electrospray ionization on porous spraying tips for direct sample analysis by mass spectrometry:enhanced detection sensitivity and selectivity using hydrophobic/hydrophilic materials as spraying tips.Rapid Commun.Mass

Spectrom., 2013, 27: 713-721.

[0019] 10. Gibson G T T, Wright R D, Oleschuk R D. Multiple electrosprays generated from a single polycarbonate microstructured fibre. Mass Spectrom., 2012, 47: 271-276.

[0020] 11. Tascon M, Gomez-Ríos G A, Reyes-Garcés N, Poole J, Boyaci E, Pawliszyn J. High-Throughput Screening and Quantitation of Target Compounds in Biofluids by Coated Blade Spray-Mass Spectrometry. Anal. Chem., 2017, 89, 8421-8428.

[0021] 12. 韩玉良, 黄煜宇, 张耀利, 龚灿, 许旭. 玻片表面喷雾电离直接质谱进样分析. 中国化学会第二届全国质谱分析学术报告会(杭州, 2015).

[0022] 13. Smith D P H, The Electrohydrodynamic Atomization of Liquids. IEEE Trans Ind Appl IA., 1986, 22: 527-535.

[0023] 14. Pramanik B N, Ganguly A K, Gross M L. Applied Electrospray Mass Spectrometry, 1ed. New York, 2002.

[发明内容]

[0024] 本发明的目的就是要解决上述的不足而提供一种基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置, 其结构简单、易于构建、操作方便快捷、抗交叉污染, 能够方便地用于样品溶液的直接进样分析, 解决了已有的尖端电喷雾基底材料滤纸、叶子、牙签、组织纤维等成分复杂、可能会对分析物造成一定污染的问题。

[0025] 为实现上述目的设计一种基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置, 包括尖玻片1、电极2、载物台3, 所述尖玻片1采用玻璃材质制成, 所述尖玻片1呈圆柱状, 所述尖玻片1前端设置有尖端, 所述尖玻片1放置在载物台3上并用铜丝固定, 所述电极2一端缠绕在尖玻片1的中后部, 所述电极2另一端接地。

[0026] 进一步地, 所述电极2为铜电极、银电极或者铂金电极。

[0027] 进一步地, 所述尖玻片1由玻璃滴管前端经过砂纸打磨得到, 所述尖玻片1前端的尖端厚度 $\leq 0.3\text{mm}$, 所述尖玻片1前端的尖端宽度 $\leq 0.2\text{mm}$, 所述尖玻片1的尖端与质谱仪4的进样口左右对准并形成1000-5000V的电压, 所述尖玻片1的尖端与质谱仪4的进样口之间的距离为 $\geq 10\text{mm}$ 。

[0028] 进一步地, 所述载物台3为可调节角度的装置, 所述尖玻片1的尖部斜向下 7.5° 对准进样口。

[0029] 进一步地, 所述尖玻片1的尖端与质谱仪4的进样口之间的距离为10mm。

[0030] 本发明还提供了一种基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置在质谱直接进样分析中的应用, 包括以下步骤: 1) 首先, 将尖玻片固定在载物台上并且调节载物台的高度, 使尖玻片的尖端与质谱仪的进样口左右对准, 尖部斜向下 7.5° 对准进样口, 尖玻片距离质谱进样口距离 $\geq 10\text{mm}$; 2) 然后将电极缠绕在尖玻片上并且接地, 将待测样品溶液滴加到尖玻片表面上并且与接地电极接触; 3) 最后, 开启质谱仪进行分析。

[0031] 进一步地, 所述待测样品溶液浓度为 0.1mg/ml , 待测样品为中性、碱性或酸性化学样品。

[0032] 进一步地,所述质谱仪为傅里叶变换质谱仪,傅里叶变换质谱仪的质谱分析条件为:若为正离子模式下测试,其质谱条件为,干燥气,流速1.0ml/min、温度200℃,电压4.5kV,离子累积时间为0.2sec,飞行时间为0.8ms;若为负离子模式下测试,其质谱条件为,流速1.0ml/min、温度200℃,电压4.5kV,离子累积时间为0.5sec,飞行时间为0.6ms。

[0033] 进一步地,当采用正离子模式检测时,待测样品溶液为含1%甲酸的甲醇溶液;当采用负离子模式检测时,待测样品溶液为含1%氨水的甲醇水溶液。

[0034] 本发明同现有技术相比,提供了一种用于质谱分析的基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置,包括尖端厚度 $\leq 0.3\text{mm}$ 且宽度 $\leq 0.2\text{mm}$ 的尖玻片、以及电极等,尖玻片放置在载物台上用铜丝将其固定,电极缠绕在尖玻片的中后部并且接地,尖玻片的尖端在使用时与质谱仪的玻璃毛细管入口对准,距离为 $\geq 10\text{mm}$,利用其可进行质谱仪直接进样来实现对化学样品溶液的分析,该方法不需要载气来产生电喷雾,结构简单、易于构建、操作方便快捷、抗交叉污染,能够方便地用于样品溶液的直接进样分析,对样品和质谱仪的接口没有复杂的限制,可直接连接不同类型的质谱仪使用,解决了已有的尖端电喷雾基底材料滤纸、叶子、牙签、组织纤维等成分复杂、可能会对分析物造成一定污染的问题,并进一步改进了实验结果;此外,本发明选用的玻璃材质作为基质,利用玻璃中的钠离子也强化部分样品的M+Na⁺峰,在偏碱性条件下,玻璃表面产生的电渗,也有利于正离子模式下溶液向尖端移动而有助于产生电喷雾,且尖玻片上的样品溶液可以边检测边滴加,并可滴加溶剂,检测上样十分方便,测试后也易于清洗,值得推广应用。

[0035] 根据Smith^[13,14]提出的公式(1),发生电喷雾的高压V_{on}(kV)与电喷雾针的半径r(μm),溶剂的表面张力[24] γ (N/m)有关,还与喷雾针尖和对电极(质谱进样孔)的距离d(mm)有关:

$$[0036] \quad V_{\text{on}} \approx 0.2\sqrt{\gamma} \ln\left(\frac{4000d}{r}\right) \quad (1)$$

[0037] 可见,提高距离d可以通过减小喷雾针的半径r或者直径来实现。相较于纸喷雾和牙签喷雾,载玻片因其厚度难以用玻璃刀切出满意的细小尖端。为获得细小的玻片尖端,本发明采用砂纸对玻片尖端进行仔细打磨,得到厚度 $\leq 0.3\text{mm}$,宽度小于等于0.2mm的玻片尖端,从而实现了满意的尖端电喷雾效果。

[附图说明]

[0038] 图1为本发明的结构示意图;

[0039] 图2为本发明应用实施例1的奎宁直接进样分析的一级质谱图;

[0040] 图3为本发明应用实施例2的桔皮素直接进样分析的一级质谱图;

[0041] 图4为本发明应用实施例3的酒石酸直接进样分析的一级质谱图;

[0042] 图5为本发明应用实施例4的苯丙氨酸直接进样分析的一级质谱图;

[0043] 图中:1、尖玻片2、电极3、载物台4、质谱仪。

[具体实施方式]

[0044] 下面结合具体实施例对本发明作以下进一步说明:

[0045] 本发明包括:尖玻片1、电极2、载物台3,尖玻片1采用玻璃材质制成,尖玻片1呈圆

柱状,尖玻片1前端设置有尖端,尖玻片1放置在载物台3上并用铜丝固定,电极2一端缠绕在尖玻片1的中后部,电极2另一端接地;其中,电极2为铜电极、银电极或者铂金电极;尖玻片1由玻璃滴管前端经过砂纸仔细打磨得到,尖玻片1前端的尖端厚度 $\leq 0.3\text{mm}$,尖玻片1前端的尖端宽度 $\leq 0.2\text{mm}$,尖玻片1的尖端与质谱仪4的进样口左右对准并形成1000-5000V的电压,尖玻片1的尖端与质谱仪4的进样口之间的距离为 $\geq 10\text{mm}$,优选为10mm;载物台3为可调节角度的装置,尖玻片1的尖部斜向下 7.5° 对准进样口。

[0046] 本发明还提供了一种基于尖端电喷雾的尖玻片离子化装置在质谱直接进样分析中的应用,其包括以下步骤:1)首先,将尖玻片固定在载物台上并且调节载物台的高度,使尖玻片的尖端与质谱仪的进样口左右对准,尖部斜向下 7.5° 对准进样口,尖玻片距离质谱进样口距离 $\geq 10\text{mm}$;2)然后将电极缠绕在尖玻片上并且接地,将待测样品溶液滴加到尖玻片表面上并且与接地电极接触;3)最后,开启质谱仪进行分析,根据检测的正负离子选择检测模式,进行质谱分析。其中,质谱仪为傅里叶变换质谱仪,本发明的实施例中所用的傅里叶变换质谱仪为德国布鲁克公司的solarix 70FT-MS型傅里叶变换质谱仪,上述的傅里叶变换质谱仪的质谱分析条件为:若为正离子模式下测试,其质谱条件为,干燥气,流速 1.0ml/min 、温度 200°C ,电压 4.5kV ,离子累积时间为 0.2sec ,飞行时间为 0.8ms ;若为负离子模式下测试,其质谱条件为,流速 1.0ml/min 、温度 200°C ,电压 4.5kV ,离子累积时间为 0.5sec ,飞行时间为 0.6ms ,其它参数均采用傅里叶变换质谱仪系统默认值。待测样品溶液浓度为 0.1mg/ml 。当采用正离子模式检测时,待测样品溶液为含1%甲酸的甲醇溶液;当采用负离子模式检测时,待测样品溶液为含1%氨水的甲醇水(1:1)溶液。待测样品为中性、碱性或酸性化学样品,如奎宁、桔皮素、安息香、L-(-)-酒石酸、扁桃酸、2,5-二羟基苯甲酸等,本发明的实施例中仅以桔皮素、L-(-)-酒石酸、扁桃酸进行了举例,但并不限制利用本发明的一种可实现尖端喷雾直接分析的装置对其他待测化学物品的测定。

[0047] 实施例1

[0048] 一种可实现尖端喷雾直接分析的尖玻片离子化装置,包括尖玻片1、电极2;尖玻片1固定在载物台上并且调节高度,尖玻片1的尖端在使用时与质谱仪4的进样口左右对准,尖部斜向下 7.5° 对准进样口,尖玻片1距离质谱3进样口10mm。再将电极2接地,然后将待测溶液滴加在尖玻片1表面;尖玻片1为玻璃滴管前端经过砂纸仔细打磨至其尖端厚度 $\leq 0.3\text{mm}$,宽度 $\leq 0.2\text{mm}$;电极2为铜电极;质谱仪3为傅里叶变换质谱仪,为德国布鲁克公司的

[0049] solarix 70FT-MS型,该solarix 70FT-MS的质谱分析条件如下:设置solarix 70FT-MS为正离子检测模式。干燥气:流速 1.0ml/min ,温度 200°C ;电压 4.5kV ,离子累积时间为 0.2sec ,飞行时间为 0.8ms 。其它参数均采用傅里叶变换质谱仪系统默认值。

[0050] 应用实施例1

[0051] 利用实施例1的一种可实现尖端喷雾直接分析的尖玻片离子化装置对奎宁进行分析,步骤如下:取待测样品奎宁 3mg 溶解于 3ml 甲醇(含1%甲酸),超声溶解;再将样品稀释10倍至 0.1mg/ml 用以检测;将尖玻片1固定在载物台3上,尖玻片1的尖端在使用时与质谱仪4的进样口左右对准,尖部斜向下 7.5° 对准进样口,距离为10mm,再将电极2接地,然后将待测溶液滴加在尖玻片1表面,最后开启质谱仪3进行分析。

[0052] 上述质谱分析后所得的奎宁一级质谱图如附图2所示,本实验奎宁出峰为 $[\text{M}+\text{H}]^+ = 325.19119$,理论值 $[\text{M}+\text{H}]^+ = 325.19105$,从附图2中可以看出奎宁测量值为325.19119,与

理论值误差仅为0.4ppm。表明附图2中为奎宁 $[M+H]^+$ 峰,表明利用本发明可实现质谱仪实时直接进样分析测定样品,其测定误差小,测定结果准确。

[0053] 应用实施例2

[0054] 利用实施例1的一种可实现尖端喷雾直接分析的尖玻片离子化装置对桔皮素进行分析,步骤如下:取待测样品桔皮素3mg溶解于3ml甲醇(含1%甲酸),超声溶解;再将样品稀释10倍至0.1mg/ml用以检测;将尖玻片1固定在载物台3上,尖玻片1的尖端在使用时与质谱仪4的进样口左右对准,尖部斜向下 7.5° 对准进样口,距离为10mm,再将电极2接地,然后将待测溶液滴加在尖玻片1表面,最后开启质谱仪4进行分析。

[0055] 上述质谱分析后所得的桔皮素一级质谱图如附图3所示,本实验桔皮素出峰为 $[M+H]^+ = 373.13002$,理论值 $[M+H]^+ = 373.12818$,从附图3中可以看出桔皮素测量值为373.13002,与理论值误差仅为4.9ppm。表明附图3中为桔皮素 $[M+H]^+$ 峰,表明利用本发明可实现质谱仪实时直接进样分析测定样品,其测定误差小,测定结果准确。

[0056] 实施例2

[0057] 一种可实现尖端喷雾直接分析的装置,包括尖玻片1、电极2;尖玻片固定在载物台3上并且调节高度,尖玻片1的尖端在使用时与质谱仪4的进样口左右对准,尖部斜向下 7.5° 对准进样口,尖玻片1距离质谱4进样口10mm,再将电极2接地,然后将待测溶液滴加在尖玻片1表面;尖玻片1为玻璃滴管前端经过砂纸仔细打磨至其尖端厚度0.2mm,宽度0.13mm;所述电极2为铜电极;质谱仪3为傅里叶变换质谱仪,为德国布鲁克公司的solarix 70FT-MS型,该solarix 70FT-MS的质谱分析条件如下:设置solarix 70FT-MS为负离子检测模式:流速1.0ml/min、温度 200°C ;电压4.5kV,离子累积时间为0.5sec,飞行时间为0.6ms。其它参数均采用傅里叶变换质谱仪系统默认值。

[0058] 应用实施例3

[0059] 利用实施例2的一种可实现尖端喷雾直接分析的尖玻片离子化装置对酒石酸进行分析,步骤如下:取待测样品酒石酸3mg溶解于3ml甲醇水溶液(含1%氨水),超声溶解;再将样品稀释10倍至0.1mg/ml用以检测;将尖玻片1固定在载物台3上,尖玻片1的尖端在使用时与质谱仪4的进样口左右对准,尖部斜向下 7.5° 对准进样口,距离为10mm,再将电极2接地,然后将待测溶液滴加在尖玻片1表面,最后开启质谱仪4进行分析。

[0060] 上述质谱分析后所得的酒石酸的一级质谱图如附图4所示,本实验酒石酸出峰为 $[M-H]^- = 149.00914$,理论值 $[M-H]^- = 149.00806$,从附图4中可以看出酒石酸测量值为149.00914,与理论值误差仅为0.7ppm。表明附图4中为酒石酸 $[M-H]^-$ 峰,表明利用本发明可实现质谱仪实时直接进样分析测定样品,其测定误差小,测定结果准确。

[0061] 应用实施例4

[0062] 利用实施例2的一种可实现尖端喷雾直接分析的尖玻片离子化装置对扁桃酸进行分析,步骤如下:取待测样品苯丙氨酸3mg溶解于3ml甲醇水(1:1)溶液(含1%的氨水),超声溶解;再将样品稀释10倍至0.1mg/ml用以检测;将尖玻片1固定在载物台3上,尖玻片1的尖端在使用时与质谱仪4的进样口左右对准,尖部斜向下 7.5° 对准进样口,距离为10mm,再将电极2接地,然后将待测溶液滴加在尖玻片1表面,最后开启质谱仪4进行分析。

[0063] 上述质谱分析后所得的苯丙氨酸的一级质谱图如附图5所示,本实验苯丙氨酸出峰为 $[M-H]^- = 164.07306$,理论值 $[M-H]^- = 164.07060$,从附图5中可以看出苯丙氨酸测量值

为164.07306,与理论值误差仅为1.5ppm。表明附图5中为苯丙氨酸[M-H]⁻峰,表明利用本发明可实现质谱仪实时直接进样分析测定样品,其测定误差小,测定结果准确。

[0064] 综上所述,本发明提供的一种可实现尖端喷雾直接分析的尖玻片离子化装置,该装置不需要载气,结构简单、易于构建、操作方便快捷、抗交叉污染,可以方便的用于样品溶液的质谱分析,对样品和质谱仪的接口没有复杂的限制,可直接连接不同类型的质谱仪使用,且对样品的定性误差很小,实现了对样品的直接定性分析。

[0065] 本发明并不受上述实施方式的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

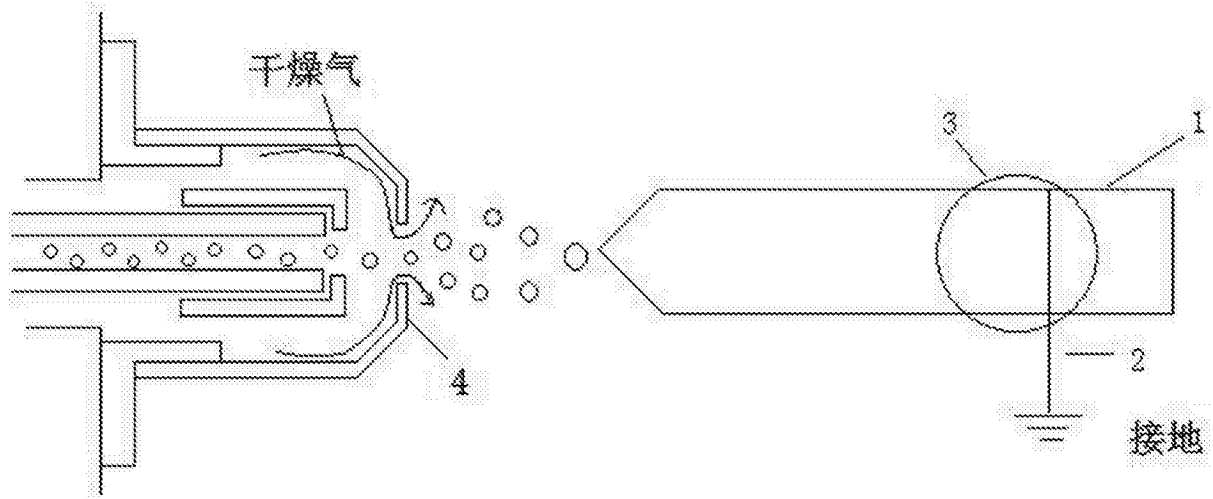


图1

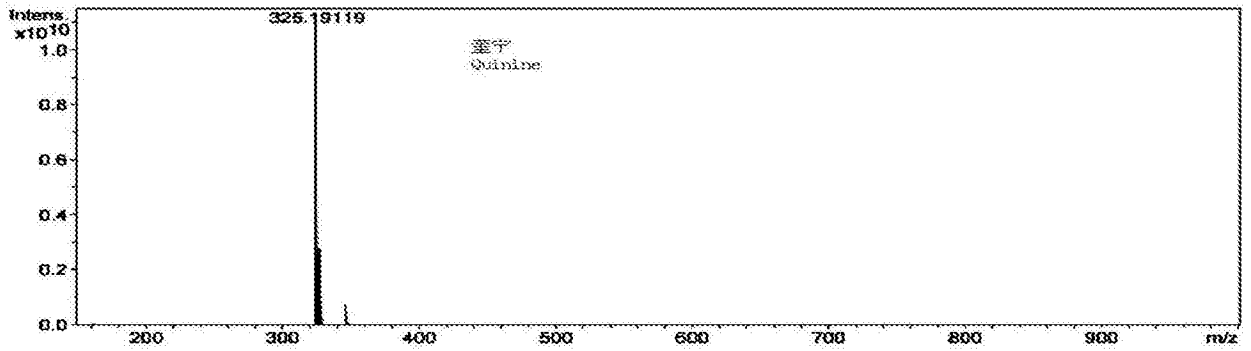


图2

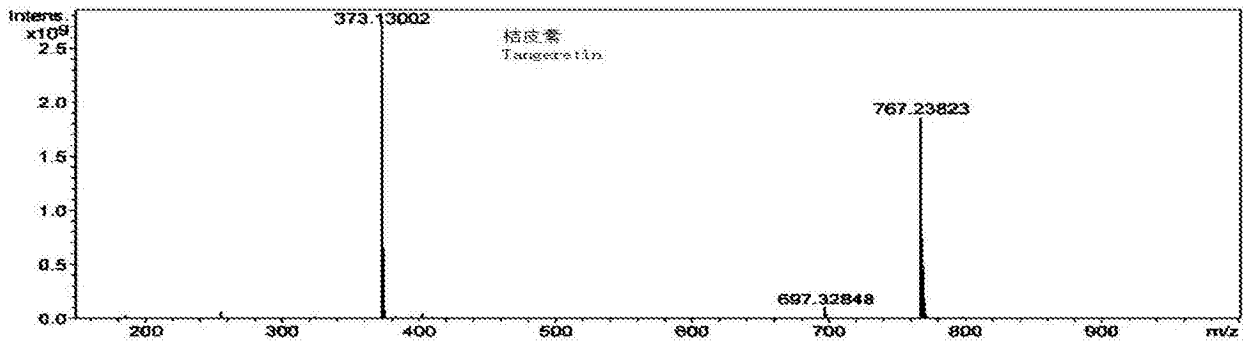


图3

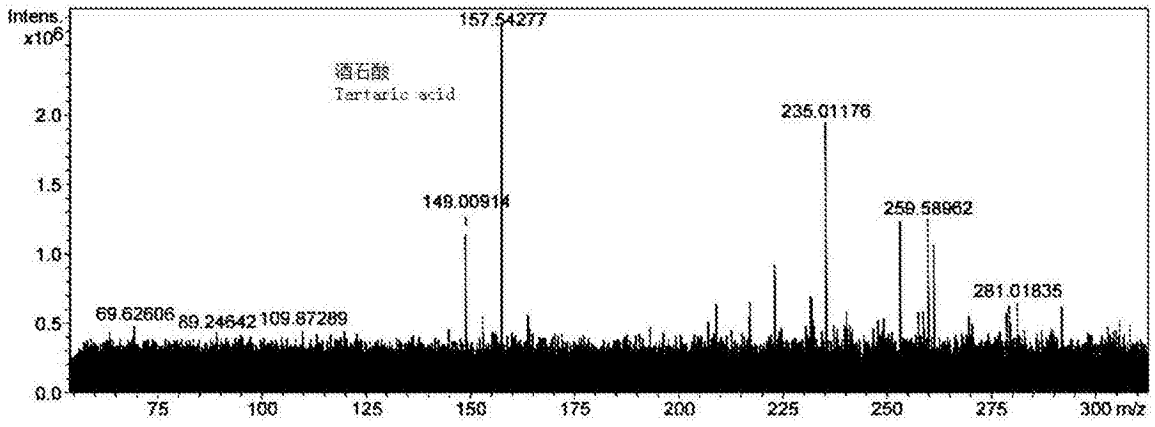


图4

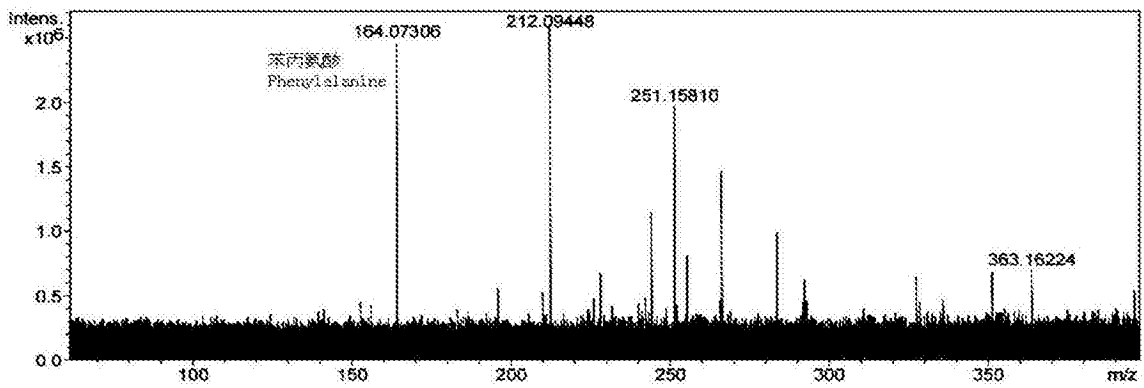


图5