

瓜子壳作为新型木质电喷雾材料的分析性能研究

刘喆¹ 郭云龙¹ 许庆轩^{*2} 刘淑莹^{*1,3}

¹(长春中医药大学,吉林省人参科学研究院,长春 130117) ²(黑龙江大学农作物研究院,哈尔滨 150080)
³(中国科学院长春应用化学研究所,长春质谱中心,长春 130022)

摘要 建立了一种简单经济实用的电喷雾质谱技术 (ESI-MS),利用一次性前端削尖的瓜子壳承载样品,并使其离子化。采用瓜子壳蘸取样品溶液,或通过移液器将样品加入到瓜子壳的凹槽中。瓜子壳的尖端角度在 60°~90°范围内,瓜子壳尖端与质谱仪入口之间的距离在 2~3 mm 范围内,关闭所有去溶剂化气体,在尖端施加 3.5~4.0 kV 高压后,可获得理想的质谱效果。实验结果表明,这种新技术适用于多种样品的分析,包括木质素、人参皂苷、氨基酸和蛋白质等。将其与传统电喷雾和牙签木尖喷雾进行对比,在检测木质素类物质和人参皂苷及蛋白质分子时,瓜子壳木尖喷雾相较于其它两种电离方式效果更佳。本方法还可分析一些不能通过传统的电喷雾技术直接分析的样品,如固体粉末样品等。在本研究中,参照 ESI 的单针进样方式设计了一种可连续进样的装置,利用此装置对人参粉末进行在线提取,获得持续稳定的总离子流图,并得到了十分丰富的质谱信息。

关键词 质谱;电喷雾;木尖喷雾;瓜子壳;在线提取

1 引言

电喷雾电离质谱 (ESI-MS)^[1-3]可分析多种类型的化合物,甚至能够分析热不稳定、不易挥发的各种生物及合成的大分子聚合物,具有很高的分析灵敏度,可与分离技术(如液相色谱、毛细管电泳)非常方便地联用^[4],在多个领域应用广泛^[5,6]。ESI-MS 与大气压化学电离 (APCI)^[7,8]一起成为了目前广泛使用的大气压电离方法,合称大气压电离 (API) 技术。与真空条件下操作的质谱(如电子轰击质谱 (EI-MS)、基质辅助激光解吸质谱 (MALDI-MS)) 相比,尽管 API 质谱使用更方便,但在通常情况下仍需要进行复杂的前处理,即对样品进行提取和净化,甚至还需进一步分离,因此,分析过程依然繁琐耗时,效率很低。为了提高分析效率及样品分析通量,近年来开发了各种原位电离技术,不需要样品前处理,也不需要色谱(或毛细管电泳)分离,实际样品直接分析^[9-13]。这些原位电离技术都是将现有电离技术进行某种程度的改进,并与各种取样技术有机结合,从而产生传统质谱所不具有的原位分析功能。其中,基于电喷雾的原位电离技术的一个重要发展方向是将封闭式(即样品通过毛细管发生喷雾)转化为开放式(非毛细管电喷雾),并对用于电喷雾的材料进行各种尝试,包括电喷雾探针技术 (Probe electrospray ionization, PESI)^[14]、直接电离技术 (Direct ionization)^[15]、纸喷雾电离 (Paper spray ionization, PSI)^[16,17]、叶喷雾电离 (Leaf spray)^[18,19]、圆珠笔电喷雾 (Ballpoint electrospray ionization, BP-ESI)^[20]、多功能碳纤维电离 (Carbon fiber ionization, CFI)^[21]、组织电喷雾 (Tissue spray)^[22,23] 和木尖喷雾电离 (Wooden tips spray)^[24,25] 等。电喷雾探针技术 (PESI) 主要采用金属丝或金属针作为探针,使用探针尖端蘸取少量液体样品,并在探针上施加高电压,样品在探针尖上产生喷雾^[26]。近几年使用木质尖取代金属作为探针,与金属探针相比具有很多优良性能,其中木材的亲水性和多孔性使得样品溶液能有效粘附在尖端表面上^[27],有利于样品检测,且不会因为检测时尖端发生放电现象而失效。叶喷雾、组织喷雾和直接电离这 3 种技术十分相似,与探针喷雾不同,它们均不需要专门的喷雾装置,可直接将植物、动物的组织加工成三角形,将高电压和溶剂施加在组织上,溶剂将组织中的成分提取出来,在三角形样品的尖端处产生电喷雾,将其中的化学物质离子化送入质谱仪中检测,待测物本身既作为喷雾探针,

2018-11-11 收稿; 2019-06-03 接受

本文系国家自然科学基金项目 (No. 21475012)、黑龙江省自然科学基金项目 (No. B2018011) 和吉林省中医药色谱、质谱大型科研仪器共享项目 (No. 20150623024TC-12) 资助

* E-mail: xuqx@hlju.edu.cn, syliu@ciac.ac.cn

又作为样品。迄今为止,使用该电离技术已成功分析了人参、桑树叶、天麻以及动物组织等样品,提供了有关糖、氨基酸、脂肪酸、脂类和生物碱的实时高质量的质谱信息^[22,28,29]。

虽然各式新型的电喷雾技术相继被开发,但对于不同类型样品的检测还有一定的局限性。例如使用牙签作为喷雾探针时,由于其尖端体积很小,能够承载的样品溶液很少。直接电离方法操作虽然比牙签喷雾简便,克服了牙签承载样品量少的限制,但是电喷雾的产生要求喷雾材料有一个尖端,以保证施加电压时能够在尖端产生稳定的泰勒锥(Taylor cone),但是将高淀粉含量的粉末状或膏状的样品加工成一个符合要求的尖端并不容易。瓜子壳作为木尖喷雾的材料,可将提取和检测在线耦合到一起,有利于提高信号强度。本研究以瓜子壳作为木质喷雾离子化装置,其凹槽是一个天然的样品池,可承载较大的液体或固体样品量,若再连接一个溶剂(或溶液)连续注入装置,就可获得连续不间断的离子信号。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Q-Exactive Orbitrap 质谱仪(包括 Xcaliber 工作站,美国赛默飞世尔公司);移液器(美国赛默飞世尔公司);Waters Purifier-R-M220 超纯水机(美国 Waters 公司);KQ-500DA 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器公司);高速万能粉碎机(北京市永光明医疗仪器有限公司);进样针(安捷伦科技有限公司);流动注射泵(美国 KD Scientific);铜片、可调节高压直流电夹、生瓜子(购自本地市场)。

甲酸(纯度 $\geq 88\%$)、甲醇(色谱纯,美国赛默飞世尔公司);五味子醇甲、人参皂苷 Rg1(纯度 $\geq 98\%$,上海源叶生物科技有限公司);组氨酸(中国食品药品检定研究院);细胞色素 C、肌红蛋白(马心)(上海源叶生物科技有限公司)。实验用水为超纯水。

2.2 样品制备

将五味子醇甲和人参皂苷 Rg1 标准品分别用甲醇溶解,配制成 1 mg/mL 标准品工作液,并进一步稀释至 10 mg/L。分别将组氨酸溶解于含有 0.1% 甲酸的甲醇-水(50:50, V/V) 溶液中,配制成 1 mg/mL 的标准品工作液^[21],进一步稀释至 10 mg/L。将以上样品于 4℃ 储存,备用。分别将细胞色素 C 和肌红蛋白溶解于含有 1% 甲酸的甲醇-水(80:20, V/V) 中,配制成 200 $\mu\text{mol/L}$ 的标准品工作液,进一步将其稀释至 20 $\mu\text{mol/L}$,将以上样品溶液于 -20℃ 储存备用。

2.3 离子源装置

如图 1A 所示,将铜片固定在 Orbitrap 质谱仪入口附近,将高电压通过金属夹施加在铜片上。瓜子壳的长度约为 2~2.5 cm,宽度约为 1 cm,剪成一定角度后,承载样品量依然可观。将瓜子壳置于可导电的铜片上,电压通过铜片即可施加到瓜子壳上,调整尖端位置使之与质谱仪入口相对。

2.4 连续进样装置

为使检测信号更加持久稳定,仿照 ESI 的单针进样方式,建立了一种可连续进样的装置,此装置可直接对样品粉末进行在线提取。如图 1B 所示,将进样针安装在流动注射泵上,并与 Peek 管的一端连接,将

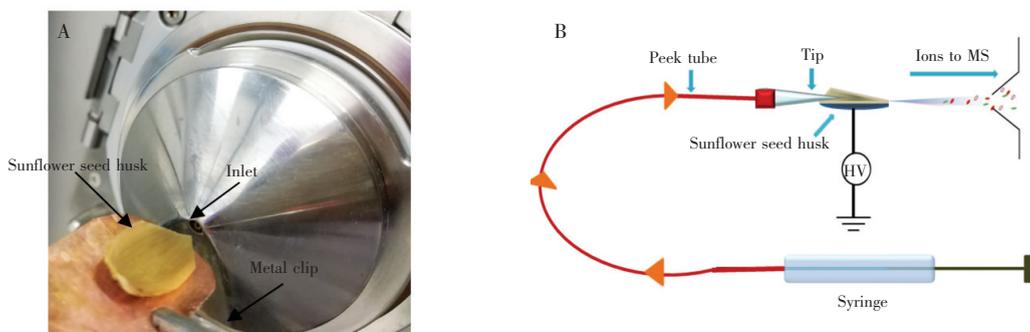


图 1 瓜子壳木尖喷雾装置图(A)和连续在线提取图(B)

Fig. 1 Setup of wooden tips spray with sunflower seed husk (WTSSSH) (A) and continuous online extraction (B)

10 μL 移液吸头与 Peek 管的另一端的管口连接,保证进样时不会有液体渗出即可。在线提取时,将吸头尖位置固定在盛有样品粉末的瓜子壳的中后方,以保证提取更加充分。注射器通过 Peek 管将溶剂注入瓜子壳上,瓜子壳上的样品被溶剂提取,提取液在瓜子壳的尖端形成电喷雾。若只是溶液样品进样,可将吸头尖的位置直接固定在瓜子壳的尖端附近,并将注射器中溶剂换成样品溶液即可。

2.5 质谱条件

扫描范围 m/z 50 ~ 2000; 分辨率为 140000 (FWHM); AGC target 3×10^{-6} ; 正离子模式; 扫描方式为 Full scan; 瓜子壳的尖端角度控制在 $60^\circ \sim 90^\circ$ 范围内; 瓜子壳尖端与质谱仪入口之间的距离为 2 ~ 3 mm; 关闭所有去溶剂化气体; 喷雾电压设置在 3.5 ~ 4.0 kV 范围内; 离子传输毛细管温度依样品而定,在线提取装置流速为 20 ~ 25 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。

3 结果与讨论

3.1 瓜子壳喷雾实验条件优化

3.1.1 瓜子壳尖端与质谱仪入口距离 以五味子丙素为模型样品进行各项参数优化。其中,瓜子壳尖端与质谱仪入口的距离是重要的影响因素。实验表明,当瓜子壳的尖端与质谱仪入口的距离较远时,瓜子壳的尖端无法在施加溶剂及高压后形成 Taylor cone,产生相应的离子信号; 将瓜子壳的尖端置于距质谱仪入口 2 ~ 3 mm,可得到良好的离子信号。

3.1.2 电压选择 将瓜子壳的木质尖端置于距入口 2 ~ 3 mm 处,当施加电压低于 1.5 kV 时,在质谱中几乎观察不到样品离子的信号; 施加 2.5 kV 电压,在质谱中可观察到较弱的离子信息。随电压逐渐增加,信号也随之增强,当电压达到 3.5 kV 时,样品在质谱中的离子信号良好且稳定。电压增加直至 4.0 kV 以上,离子强度变化不大,且在检测的过程中易发生放电现象。因此,将喷雾电压设定在 3.5 ~ 4.0 kV。

3.1.3 瓜子壳喷雾尖端角度选择 瓜子壳主要成分为纤维素,小分子化合物很少,为避免在检测过程中产生干扰,需要进行简单清洗。依次用超纯水和甲醇各超声 15 min,去除杂质,并将瓜子壳尖端剪成任意角度。图 2 为瓜子壳的空白背景木尖喷雾质谱图。在此基础上,加长超声时间,质谱图中的背景峰变化不大。将瓜子壳的尖端剪成不同的角度放在质谱仪入口进行检测,如图 3 所示,当瓜子壳的角度在 30° 时,质谱的离子强度很弱,几乎观察不到目标化合物的信号; 当角度为 45° 时,质谱的离子信号增加了约两个数量级; 当角度到达 60° 时,可在质谱中观察到稳定的离子信号。角度增加至 90° ,信号未减弱且十分稳定; 当角度增加至 $90^\circ \sim 120^\circ$ 时,可观察到离子强度明显下降; 当角度增加至 150° 时,质谱信号出现不稳定的现象,观察到的信号几乎与 30° 时相同,目标化合物信号消失。因此, $60^\circ \sim 90^\circ$ 是瓜子壳的尖端最佳角度。

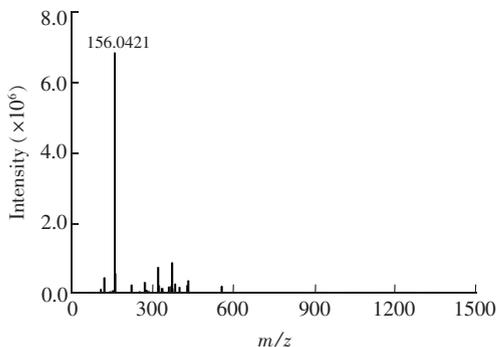


图 2 瓜子壳的空白背景木尖喷雾质谱图
Fig. 2 Mass spectrum of WTSSSH in blank background

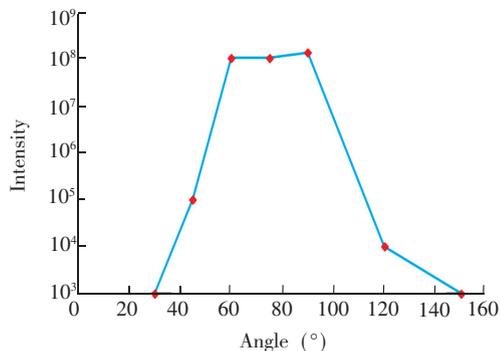


图 3 瓜子壳木尖喷雾离子信号随壳端角度变化曲线
Fig. 3 Dependence of signal intensity of WTSSSH for schisandrin C on tip angle of sunflower seed husk

3.2 蛋白质分析

图 4 为肌红蛋白的电喷雾和瓜子壳木尖喷雾的质谱图。肌红蛋白是由一条肽链与一个血红素辅基相连组成的蛋白质复合物。在质谱图中可直接观察到离子强度较高的血红素 $[\text{M} + \text{H}]^+$,

m/z 616.17)。通过计算带有不同数量电荷的肌红蛋白的相对分子质量,并求出平均值,可得到在瓜子壳木尖喷雾质谱下的肌红蛋白分子量为 17689.53,以及在电喷雾电离源检测下的肌红蛋白的分子量为 17567.84。由图 4 中的质核比与计算后肌红蛋白在两种电离源下的平均分子量差别不大,且瓜子壳木尖喷雾质谱下的肌红蛋白的平均相对分子质量更接近理论值(17800)。图 5 为细胞色素 C 的电喷雾和瓜子壳木尖喷雾的质谱图,在图中同样观察到带有不同数量电荷的细胞色素 C 分子在质谱图中显示出的质核比。对比图 5A 和 5B,两者的离子强度和质核比无明显差别。上述结果表明,瓜子壳木尖喷雾和电喷雾均能够获得优质的大分子蛋白质质谱图,适合生物样品的分析。

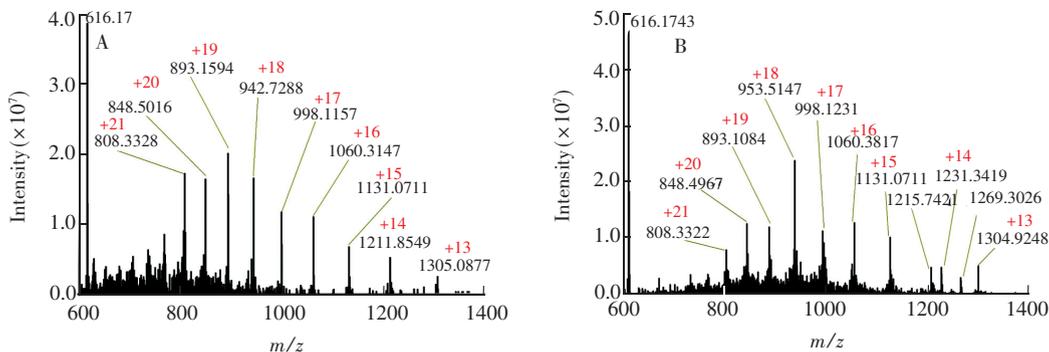


图 4 20 $\mu\text{mol/L}$ 肌红蛋白的甲醇-水(80:20, V/V, 含 1% 甲酸)溶液的(A)电喷雾质谱图和(B)瓜子壳木尖喷雾质谱图

Fig. 4 Mass spectra of 20 $\mu\text{mol/L}$ myoglobin in MeOH- H_2O (80:20, V/V) containing 1% formic acid obtained by using ESI (A) and WTSSSH (B) respectively

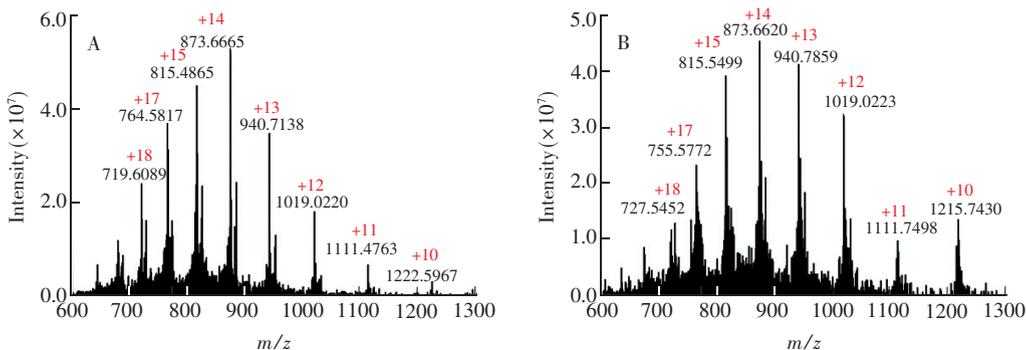


图 5 20 $\mu\text{mol/L}$ 细胞色素 C 的甲醇-水(80:20, V/V, 含 1% 甲酸)溶液的电喷雾质谱图(A)和瓜子壳木尖喷雾质谱图(B)

Fig. 5 Mass spectra of 20 $\mu\text{mol/L}$ cytochrome C in MeOH- H_2O (80:20, V/V) containing 1% formic acid obtained by using ESI (A) and WTSSSH (B) respectively

3.3 不同离子源对比分析

使用氨基酸、五味子醇甲(木质素类)、人参皂苷 Rg1(皂苷类)3 种类型的化合物对瓜子壳木尖喷雾与电喷雾和牙签木尖喷雾进行比较研究。将这 3 种样品溶液在以上 3 种离子源中分别进样,分别获得相应的质谱信息(图 6~8)。图 6 为组氨酸的电喷雾(A)、牙签木尖喷雾(B)和瓜子壳木尖喷雾(C)的质谱图,3 种电离方式产生的峰均为组氨酸的质子化峰($[\text{M} + \text{H}]^+$, m/z 156.07),但电喷雾和瓜子壳木尖喷雾的信号强度明显高于牙签木尖喷雾,并且木尖喷雾的噪音峰也明显强于电喷雾和瓜子壳木尖喷雾,这可能与牙签的尖端所承载的样品量少有关。

进一步通过测定五味子醇甲(图 7)和人参皂苷 Rg1(图 8),对 3 种电离方式进行对比。采用瓜子壳(图 7C 和图 8C)和牙签(图 7B 和图 8B)这两种喷雾方式进行检测时,五味子醇甲和人参皂苷 Rg1 在其相应的质谱图中都产生 $[\text{M} + \text{K}]^+$ 的质谱峰,而应用 ESI 检测时主要产生 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 的质谱峰(图 7A

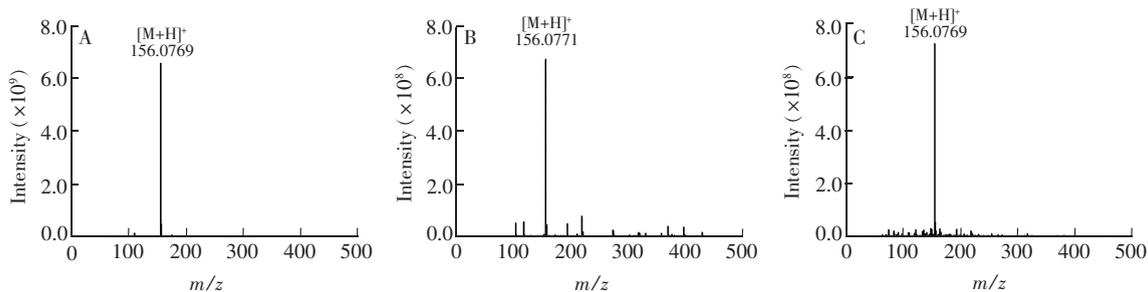


图6 10 mg/L 组氨酸甲醇-水 (50:50, V/V, 含 0.1% 甲酸) 溶液的电喷雾 (A)、牙签木尖喷雾 (B) 和瓜子壳木尖喷雾 (C) 的质谱图

Fig. 6 Mass spectra of 10 mg/L histidine in MeOH/H₂O (50:50, V/V) containing 0.1% formic acid by using (A) ESI, (B) wooden tip spray with toothpick and (C) WTSSSH respectively

和图 8A)。初步推测,在敞开式的电喷雾过程中,只有电场对喷雾溶液起作用,在尖端形成 Taylor cone,化合物的 $[M+K]^+$ 在 Taylor cone 溶液的外层, $[M+Na]^+$ 在 Taylor cone 溶液的内层, Taylor cone 上的溶液喷射产生的液滴只含有化合物的 $[M+K]^+$, 因此未检测到化合物的 $[M+Na]^+$ 。而电喷雾采用注射泵进样, Taylor cone 中的溶液不仅受电场作用力,还受到注射泵的推力, $[M+Na]^+$ 和 $[M+K]^+$ 都随着溶液被推出 Taylor cone, 形成喷雾液滴, 从而在质谱中能够检测出这两种离子。

另外,五味子醇甲在 3 种电离方式中都能够形成单体加和离子和二聚体加和离子,但相对丰度在不同电离方式中差别十分明显。电喷雾质谱 (图 7A) 中的二聚体加和离子信号最强,在谱图中是基峰;而牙签木尖喷雾 (图 7B) 和瓜子壳木尖喷雾 (图 7C) 的单体加和离子是基峰,二聚体加和离子是次强峰。其中,瓜子壳木尖喷雾 (图 7C) 的二聚体加和离子峰相对丰度比牙签木尖喷雾弱。

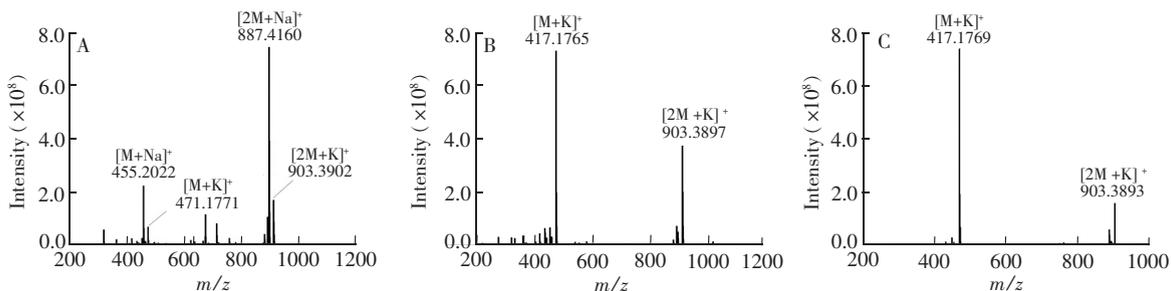


图7 五味子醇甲的甲醇溶液 (10 mg/L) 的 (A) 电喷雾、(B) 牙签木尖喷雾质和 (C) 瓜子壳木尖喷雾的质谱图

Fig. 7 Mass spectra obtained by using (A) ESI, (B) wooden tip spray with toothpick (C) WTSSSH for 10 mg/L Schisandrin in MeOH

人参皂苷 Rg1 在 3 种电离方式的质谱 (图 8) 最强峰均为单体加和离子峰,但是二聚体的相对丰度变化趋势与上述五味子醇甲相同,牙签木尖喷雾 (图 8B) 和瓜子壳木尖喷雾 (图 8C) 的二聚体加和离子比电喷雾 (图 8A) 弱得多。说明木尖喷雾的能量高于电喷雾,即木尖喷雾的尖端放电强于电喷雾,这种放电产生的能量不足以导致化合物降解,反而有利于降低聚合,从而提高信号强度。

瓜子壳木尖喷雾 (图 7C 和图 8C) 的背景噪声和背景峰均低于牙签木尖喷雾 (图 7B 和图 8B) 和电喷雾 (图 7A 和图 8A)。通常,大气压化学电离 (APCI) 质谱与电喷雾 (ESI) 质谱相比谱图更简单,这是因为 ESI 过程本质上是电解过程,能量较低,反应更复杂,而 APCI 过程是气相离子反应过程,能量较高,产生的离子比较简单 (热解现象除外)。所采用的 3 种电离方式均为包含 APCI 的 ESI,所包含的 APCI 因素越高,谱图也就简单,瓜子壳木尖喷雾产生放电强于其它两种电离方式。

综上所述,组氨酸的电喷雾和瓜子壳木尖喷雾的信号强度比牙签木尖喷雾高一个数量级,人参皂苷 Rg1 的瓜子壳木尖喷雾和牙签木尖喷雾的信号强度远强于电喷雾。五味子醇甲和人参皂苷 Rg1 在电喷

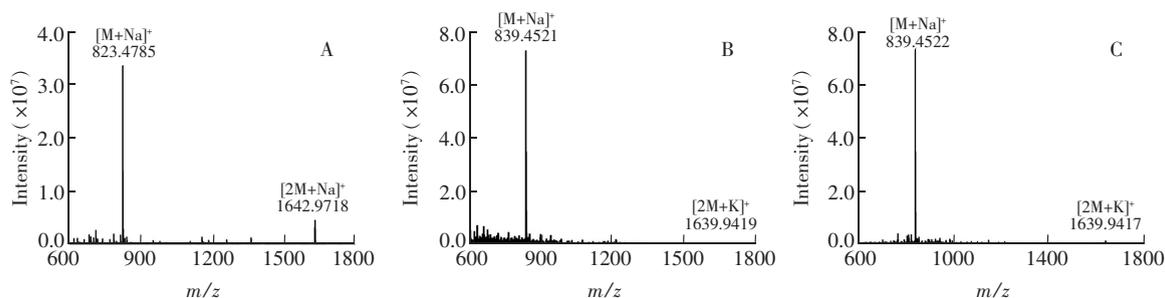


图 8 人参皂苷 Rg1 (10 mg/L) 的 (A) 电喷雾、(B) 牙签木尖喷雾和 (C) 瓜子壳木尖喷雾质谱图

Fig. 8 Mass spectra of Rg1 obtained in MeOH by using (A) ESI, (B) wooden tip spray with toothpick and (C) WTSSSH for 10 mg/L ginsenoside

雾电离过程中可形成 $[M + Na]^+$ 和 $[M + K]^+$, 在瓜子壳木尖喷雾和牙签木尖喷雾电离过程中只形成 $[M + K]^+$, 并在电喷雾过程比牙签和瓜子壳木尖喷雾更倾向于产生聚合离子, 因此电喷雾质谱图更复杂。牙签与瓜子壳木尖喷雾质谱相比, 瓜子壳木尖喷雾质谱图更为简单一些。在样品分析时, 产生单个离子的质谱要比产生聚体离子的质谱更易分析, 离子信号也更强。由此, 瓜子壳木尖喷雾比 ESI 更具实用性。

3.4 固体样品在线提取

由于牙签尖端体积很小, 不利于承载样品, 检测固体样品时, 需将样品在牙签表面反复刮擦, 使样品留在牙签表面^[26], 所承载的样品量很少。瓜子壳的凹槽是一个天然的样品池, 以人参皂苷粉末为例, 可直接将人参粉末放入瓜子壳的凹槽内, 每个瓜子壳平均可容纳约 0.1 g 的粉末样品。在样品粉末中滴加适量甲醇溶液, 或与在线提取装置 (图 1B) 连接, 即可直接进行在线提取与质谱联用分析。实验结果表明, 将流速设定在 20 ~ 25 $\mu\text{L}/\text{min}$ 便可得到连续稳定的离子信号, 流速太小, 信号相对减弱, 甚至消失; 流速过大, 溶液在载有样品的瓜子壳会不断积累, 盛满或溢出时, 可能发生放电现象。由此可见, 喷雾速率只与瓜子壳尖端的角度、毛细管电压及尖端距入口的距离有关, 与进样速度无关。图 9A 为采用甲醇在线提取人参粉末获得的总离子流图, 且在 6 min 内质谱图没有明显差别, 说明在提取过程中, 人参粉末中的化合物是匀速释放的。图 9B 为人参粉末采用瓜子壳木尖喷雾所产生的质谱图, 可明显观察到 γ -氨基丁酸 ($[GABA + H]^+$, m/z 104. 0709)、精氨酸 ($[Arg + H]^+$, m/z 175. 1151)、二糖 ($[Di + K]^+$, m/z 381. 0791)、三糖 ($[Tri + K]^+$, m/z 543. 1325)、二糖二聚体 ($[2Di + K]^+$, m/z 723. 1953)、人参皂苷 Rg1 ($[Rgl + K]^+$, m/z 839. 4557)、人参皂苷 Re ($[Re + K]^+$, m/z 985. 5135)、二糖三聚体 ($[3Di + K]^+$, m/z 1065. 3121)、人参皂苷 Rc ($[Rc + K]^+$, m/z 1117. 5557)、人参皂苷 Rb1 ($[Rb1 + K]^+$, m/z 1147. 5664) 和二糖四聚体 ($[4Di + K]^+$, m/z 1407. 4281) 的信号。与之前的人参组织喷雾相比^[26], 多检测出了一种人参皂苷 Rc。同时, 将 1 g 人参粉末浸泡在 5 mL 甲醇中, 10 min 后离心取上清液。采用传统 ESI 单针进样方式检测 (图 10)。对比图 9B, 信号强度基本一致, 对应人参皂苷检

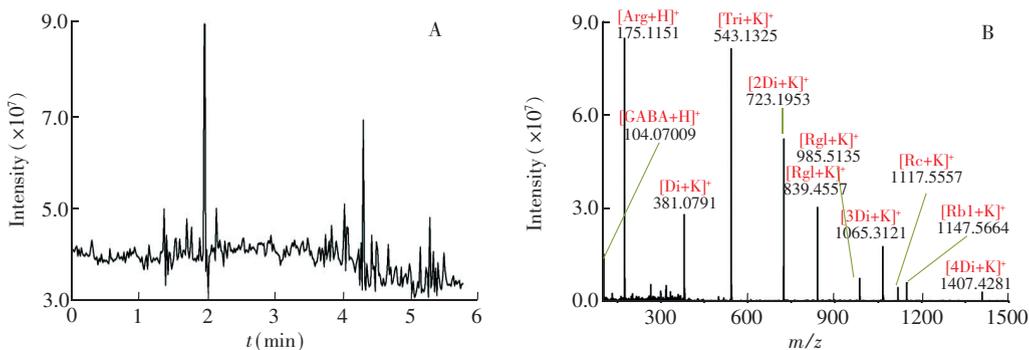


图 9 人参粉末 (甲醇在线提取) 通过瓜子壳木尖喷雾检测的 (A) 总离子流图和 (B) 质谱图

Fig. 9 Total ion chromatogram (A) and mass spectrum (B) of Ginseng powder obtained by Ginseng powder on-line extracting coupled with WTSSSH

测,瓜子壳能够检测出 Re、Rb1、Rc 和 Rg1,而传统方法仅检测出 Rg1 和 Re。另外,峰的相对强度有差异,如瓜子壳电喷雾基峰为 Arg,而传统方法的基峰为二糖。这是因为在传统毛细管电喷雾过程中,样品溶液不仅受到电场力作用,还受到注射泵的推力作用;在瓜子壳喷雾过程中样品溶液仅受到电场力的作用,溶液中的化合物的表面活性所起的作用更大,由于电喷雾机制差异,导致结果不完全相同。总之,本装置能够方便地将样品提取和质谱分析结合,并得到丰富的成分信息,使复杂的中药分析更简单且高效。

4 结论

瓜子壳木尖喷雾电离在多类样品的检测中都具有良好的实用性。此新型离子源中使用的瓜子壳容易获得,并可与具有大气压接口的各种质谱仪联用。样品检测简单、方便、快速。瓜子壳天然的载样功能可获得持久稳定的离子信号。实验结果表明,这种新型改良离子源可用于多种小分子化合物以及大分子蛋白质的常规分析。新方法的电离与电喷雾电离均温和。此外,在中药有效成分的检测过程中,瓜子壳木尖喷雾相对于电喷雾电离源显示出了明显优势。在线提取装置将固体样品提取和质谱分析相结合,可像封闭式电喷雾的单针进样一样,获得持续稳定的离子信号,并可作为色谱和质谱的接口,实现液相色谱-质谱联用分析。本方法在中药分析、临床和法医分析中具有较大的应用潜力。

References

- Fenn J B, Mann M, Meng C K, Wong S F, Whitehouse C M. *Science*, **1989**, 246(4926): 64-71
- Cech N B, Enke C G. *Mass Spectrom. Rev.*, **2001**, 20(6): 362-387
- Pei J, Hsu C C, Yu K, Wang Y, Huang G. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1011: 59-67
- Sarver S A, Schiavone N M, Arceo J, Peuchen E H, Zhang Z, Sun L, Dovichi N J. *Talanta*, **2017**, 165: 522-525
- CHEN Huan-Wen, ZHANG Xie, LUO Ming-Biao. *Chinese J. Anal. Chem.* **2006**, 34(4): 464-468
陈焕文, 张燮, 罗明标. *分析化学*, **2006**, 34(4): 464-468
- LU Hai-Yan, ZHANG Jian-Yong, ZHOU Wei, WEI Yi-Ping, CHEN Huan-Wen. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2016**, 44(3): 329-334
卢海艳, 张建勇, 周炜, 魏益平, 陈焕文. *分析化学*, **2016**, 44(3): 329-334
- Andrade F J, Shelley J T, Wetzel WC, Webb M R, Gamez G, Ray S J, Hieftje G M. *Anal. Chem.*, **2008**, 80(8): 2646-2653
- Larson E A, Hutchinson C P, Lee Y J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2018**, 29(9): 1-11
- CHEN Huan-Wen, HU Bin, ZHANG Xie. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(8): 1069-1083
陈焕文, 胡斌, 张燮. *分析化学*, **2010**, 38(8): 1069-1083
- Chen H, Gamez G, Zenobi R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(11): 1947-1963
- Harris G A, Galhena A S, Fernández F M. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(12): 4508-4538
- Peacock P M, Zhang W J, Trimpin S. *Anal. Chem.*, **2017**, 89(1): 372-388
- Hu B, Yao Z P. *Scientia Sinica*, **2017**, 47(12): 1365-1378
- Chen L C, Nishidate K, Saito Y, Mori K, Asakawa D, Takeda S, Kubota T, Terada N, Hashimoto Y, Hori H, Hiraoka K. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2010**, 22(15): 2366-2374
- Hu B, Lai Y H, So P K, Chen H, Yao Z P. *Analyst*, **2012**, 137(16): 3613-3619
- Wang H, Liu J, Cooks R G, Ouyang Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49: 877-880
- Narayanan R, Pradeep T. *Anal. Chem.*, **2017**, 89(20): 10696-10701
- Liu J, Wang H, Cooks R G, Ouyang Z. *Anal. Chem.*, **2011**, 83: 7608-7613
- Zhang J I, Li X, Ouyang Z, Cooks R G. *Analyst*, **2012**, 137(13): 3091-3098

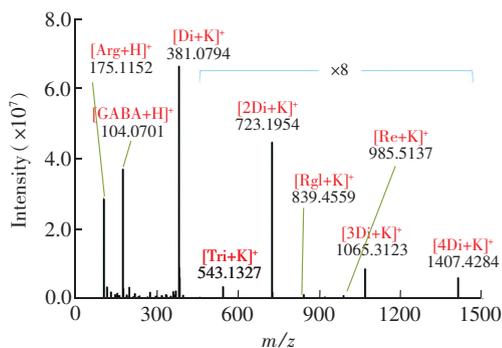


图10 人参粉末(甲醇提取)ESI单针进样质谱图
Fig. 10 Mass spectrum of Ginseng powder obtained by single needle injection method

- 20 Ji B, Bing X, Gao Y, Ma F, Ding L S. *Anal. Chem.*, **2016**, 88(10): 5072–5079
- 21 Wu M X, Wang H Y, Zhang J T. *Anal. Chem.*, **2016**, 88(19): 9547–9553
- 22 Chan L F, Wong Y M, Tang H W, Che C M, Ng K M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2011**, 25(19): 2837–2843
- 23 Wong H Y, Wong M Y, Hu B, So P K, Chan C O, Mok D K, Yao Z P. *Anal. Chim. Acta*, **2015**, 999: 99–106
- 24 Hu B, So P K, Chen H, Yao Z P. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(21): 8201–8207
- 25 Xin G Z, Hu B, Shi Z Q, Lam Y C, Dong T T, Li P, Yao Z P, Tsim K W. *Anal. Chim. Acta*, **2014**, 820: 84–91
- 26 Hiraoka K, Nishidate K, Mori K, Asakawa D, Suzuki S. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21: 3139–3144
- 27 Liu J J, Wang H, Manicke N E, Lin J M, Cooks R G, Ouyang Z. *Anal. Chem.*, **2010**, 82(6): 2463–2471
- 28 Zhang N, Li Y, Zhou Y, Hou J, He Q, Hu X G, Jia Y M, Yu C Y, Nie Z. *Anal. Methods*, **2013**, 5(10): 2455–2460
- 29 Mandal M K, Yoshimura K, Saha S, Yu Z, Takeda S, Hiraoka K. *Anal. Chem.*, **2014**, 86(2): 987–992

Study on Analytical Properties of Sunflower Seed Husk as a New Wooden Electrospray Ionization Material

LIU Zhe¹, GUO Yun-Long¹, XU Qing-Xuan^{*2}, LIU Shu-Ying^{*1,3}

¹(Jilin Ginseng Academy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

²(Crop Research Institute, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

³(Changchun Center of Mass Spectrometry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract A simple and economical type of electrospray ionization (ESI) technique was developed for loading and ionization of samples by use of disposable wooden tips of sunflower seed husk. Samples could be loaded by simply dipping the tip into sample solutions or normal pipetting onto the natural groove of sunflower seed husk. Instrument parameter settings were optimized to obtain highly sensitive determination of ion intensity of samples, and full MS mode was applied to obtain the mass spectra. The wooden tip of the sunflower seed husk was pointed to the mass spectrometer inlet for Q-Orbitrap mass spectrometer, and the angles were between 60° and 90° in wooden tip. The tip was positioned 2–3 mm away from the inlet of mass spectrometer. The applied voltage to wooden tip of sunflower seed husk was adjusted in the range of 3.5–4.0 kV until optimal ion signals were obtained and all desolvation gases were turned off. The experimental results showed that this new ionization technique was applicable for analysis of various samples, e. g. lignin, ginsenoside, amino acid, proteins, etc. Comparing ESI technique and wooden tip spray coupled toothpick technique, the wooden tip spray with sunflower seed husk (WTSSSH) technique had better efficient in determination of lignin, ginsenoside and proteins by mass spectrometry. Some special sample, e. g. powder, could not be directly analyzed by ESI and wooden tip spray with toothpick, but it was convenient for WTSSSH. In this study, we established a continuous injection device based on the single needle injection method of ESI. The ginseng powder was on-line extracted with the device and the extracts was ionized in wooden tip of sunflower seed husk for mass spectrometric analysis, and a continuous and stable total ion chromatogram and abundant information of mass spectra were obtained.

Keywords Mass spectrometry; Electrospray ionization; Wooden tip spray; Sunflower seed husk; Online extraction

(Received 11 November 2018; accepted 3 June 2019)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21475012), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (No. B2018011) and the Foundation of Jilin Province Traditional Chinese Medicine Chromatography, Mass Spectrometry Large Scientific Research Instruments Sharing (No. 20150623024TC-12).