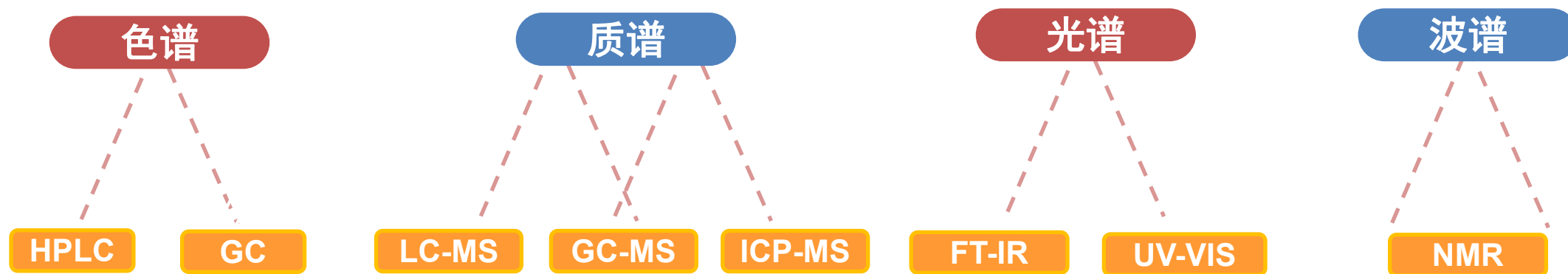


科研中心分子结构分析技术研发部

提供对有机分子的定性定量测定、金属元素的分析测定等服务



管理员：刘 艳 15350379000
 林雅俊 15707973853
 潘婉怡 17875071599
 章金明 13535060972

网址：

<https://kyzx.gmu.cn/jsyfb/fzjgfxjsyfb.htm>

1、高效液相色谱-质谱联用仪



仪器基本信息及功能应用：

- 1、型号：Waters Xevo G2-XS QTOF
- 2、房间号：第五实验楼-115
- 3、管理人员：刘艳 15350379000
- 4、功能应用：液相色谱仪分离组分，质谱仪提供光谱信息来鉴定组分

2、高效气相色谱-质谱联用仪



仪器基本信息及功能应用：

- 1、型号：GCMS-TQ8040
- 2、房间号：第五实验楼-113
- 3、管理人员：张志强 15053432413
- 4、功能应用：低沸点有机分子分离、定性及定量检测

3、电感耦合等离子体质谱



仪器基本信息及功能应用：

- 1、型号：NexION 350X
- 2、房间号： 第五实验楼-111
- 3、管理人员： 缪丹 15605181877
- 4、功能应用： 金属元素定性、定量分析检测

4、核磁共振波谱仪



仪器基本信息及功能应用：

- 1、型号：400MHz AVANCEIII
- 2、房间号：第二实验楼-101
- 3、管理人员：潘婉怡 17875071599
- 4、功能应用：解析有机物分子结构

核磁预约测试



核磁共振样品测试登记表

	样品编号	溶剂	测试项目	时间	送样人	老师签名
1	LY-14-19	CDCl ₃	¹ H 谱 1 循环 ¹³ C 谱 5 循环	2022.1.4	刘阳	刘阳

备注:

- 1.样品编号尽可能简单, 请采用姓名声母-编号, 以方便统计。
- 2.请另存为“NMR 送样单 ABC-yyyymmdd-图谱个数”文件名 (如 NMR 送样单 ABC-20200808-3H3C), 电子档发送至 QQ 群文件。
- 3.送样时把纸档送样单随样附上, 并在 QQ 群里发布送样信息。
- 4.测试完样品请自行及时取回, 原始数据通过 FTP(实验楼校内 IP)或 QQ 群发送。
- 5.请关注 NMR 测试群消息。

1、高效液相色谱-质谱联用仪

1.1

高效液相质谱的原理

1.2

高效液相质谱的操作及注意事项

1.3

高效液相质谱的应用及例子分析

液质联用仪



液相色谱

分离能力

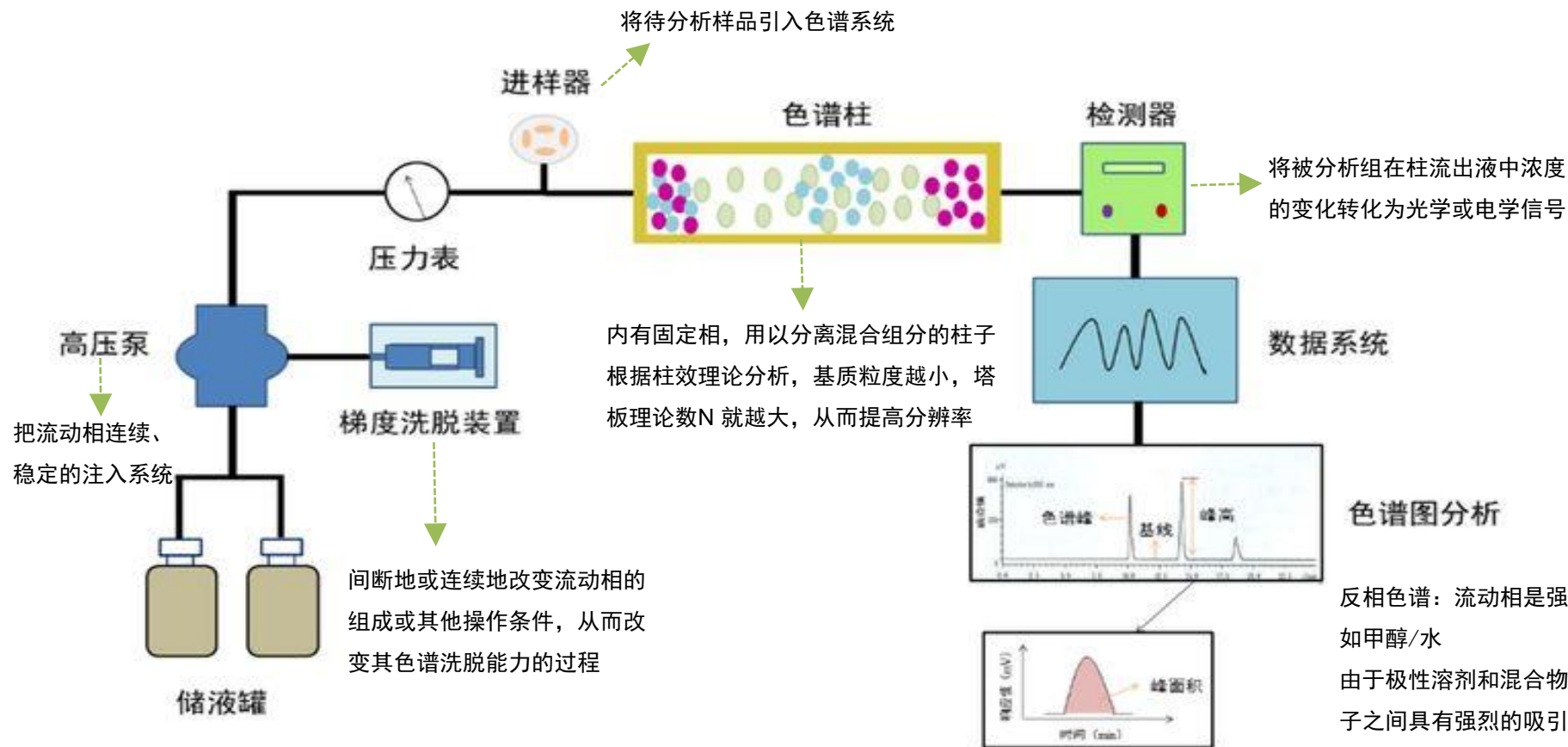
质谱

定性功能

实现对复杂混合物更准确的定量和定性分析。也简化了样品的前处理过程，使样品分析更简便

液相色谱结构

高效色谱仪：采用小粒径固定相，以高压泵输送流动相的液相色谱装置

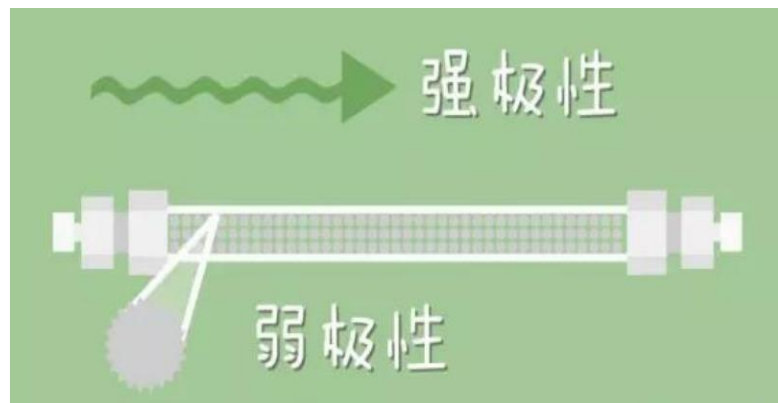


原理：流动相由几种不同极性的溶剂组成，通过改变流动相中各溶剂组成的比例改变流动相的极性，使每个流出的组分都有合适的容量因子 k ，并使样品中的所有组分可在最短时间内实现最佳分离

色谱柱

反相色谱：流动相极性**大于**固定相的极性

占到液相应用的
80%以上



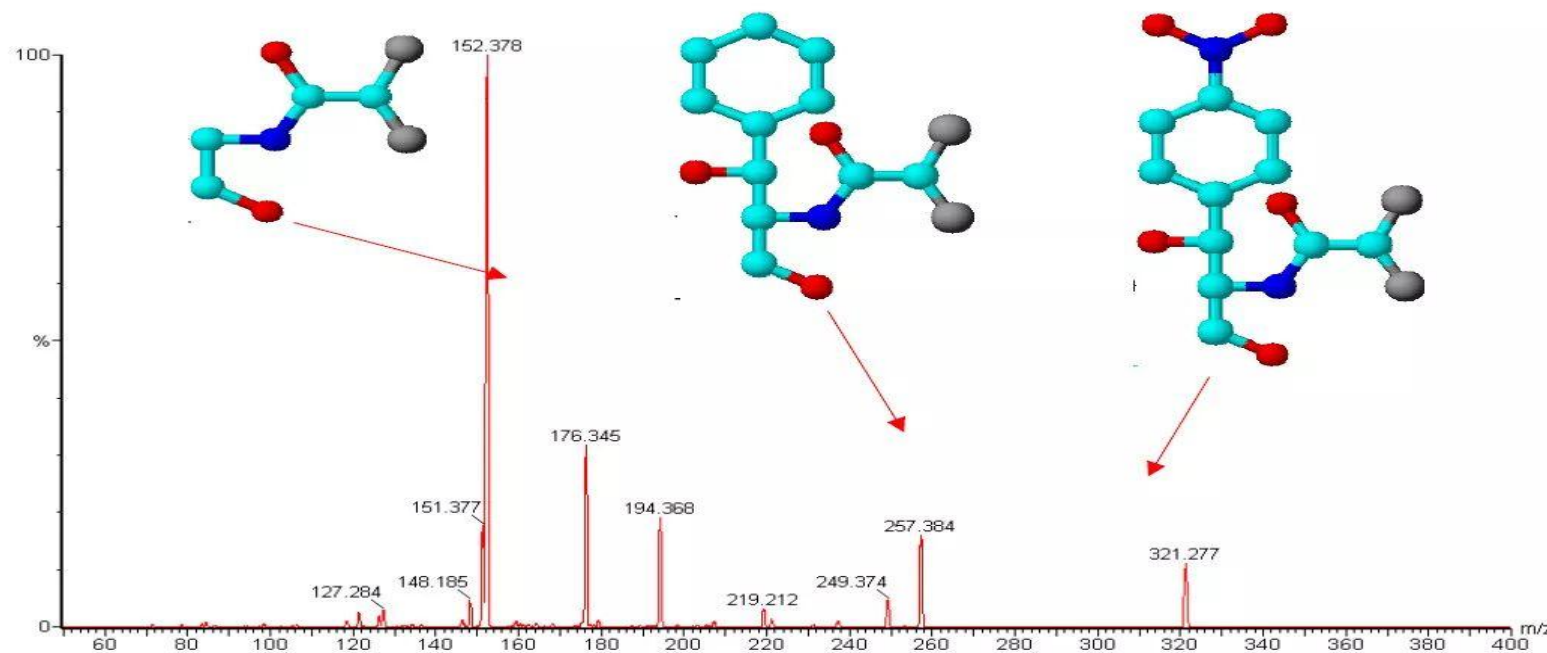
洗脱顺序由强到弱

	正相色谱	反相色谱
固定相	硅胶、氨基、氰基、二醇基键合硅胶	C18键合硅胶
流动相	正己烷、氯仿、石油醚	甲醇、乙腈、水
流动相参数选择	参数有限	pH、缓冲盐的种类和浓度
适用范围	在水中绝对不溶解的物质或同分异构体	中性、弱酸性、弱碱性物质

质谱

- 质谱：按离子的质荷比（ m/z ）的大小依次排列形成的图谱

m/z 与化合物结构相关

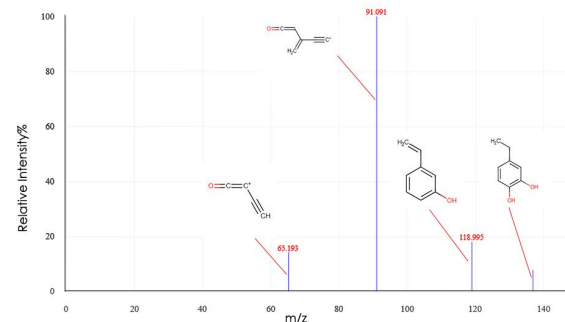


- 质谱分析法：利用质谱进行的定性、定量、结构分析的方法
- 质谱由质谱仪产生

质谱主要部件

质谱仪可以产生质谱图的分析仪器

核心为高真空系统，检测对象：气态离子



多巴胺的质谱



质谱仪主要部件：

离子源：将样品（化合物）转化成气态离子

质量分析器：将气态离子按质荷比（ m/z ）的大小依次排列，形成质谱图

检测器：记录数据并输出

液质联用

LC-MS技术

进样系统

UPLC

离子源

电喷雾离子化
(ESI)
大气压化学离子化 (APCI)

质量分析器

磁场和电场
四极杆
离子阱
飞行时间质谱
傅立叶变换离子回旋共振

检测器

电子倍增管、
光电倍增管、
微通道板检测器

液质应用范围



生物化学

肽、蛋白质、寡核苷酸、糖



环境化学

农药和农残分析、有机污染物、土壤/食品/水分析



医药、临床

药物代谢、药物动力学、杂质分析、天然产物分析、疾病诊断



化学

有机合成物



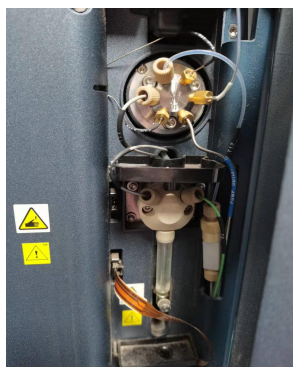
食品科学

香料、添加物、包装物、蛋白质、致癌物

工 作 流 程



样品经过进样针吸取之后



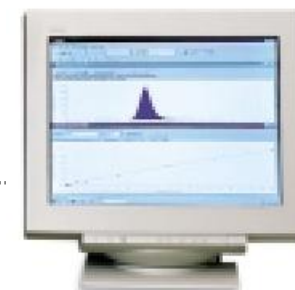
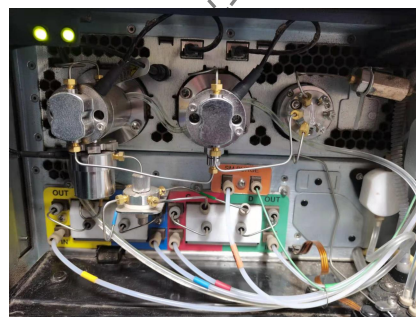
到达六通阀

流动相经过四元泵到达六通阀



带着样品到达色谱柱

在色谱柱洗脱下，样品依次到达探针，再经过锥孔到达质谱内部



实验流程

1

登录软件



2

质谱准备
(MS Tune)



确定采样模式

- 1.LockSpray 调谐
- 2.Calibration 质量轴校正

质谱校正所需试剂

☑ Calibration-C号瓶

(保证样品质量数准确)

-甲酸钠: 校正分子量小于2000 Da

-碘化钠: 校正分子量大于2000 Da

☑ LockSpray-B号瓶

(保证在采集中可以得到足够的离子强度)

-亮氨酸脑啡肽 (200 pg/μL)

ES+ 556.2771 ES- 554.2615

3

液相准备
(MS Console)



MS Console

1. 流动相的更换

2. 灌注泵、注射器、洗进样针

3. 平衡色谱柱 (初始流动相)

A:乙腈

B:水

C:0.1%甲酸水

正离子模式: A/C

负离子模式: A/B

4

5

数据查看

1.单击Chromatogram 色谱图

2.Display-Mass 提取分子量



Inlet Method



MS Method

注 意 事 项

Good Practice ! ! 维护 >> 维修

水，超纯水，含水相的流动相需每天更换

样品不允许含有金属离子、表面活性剂(不要用洗洁精洗瓶子)、磷酸盐、硼酸盐等不挥发盐

反相体系，不允许用正己烷之类极性弱的溶剂溶解样品并上样

样品溶剂，必须是色谱纯，最好和仪器的流动相比例一致

样品必须过0.22 μm 滤膜过滤，不得有颗粒物



淋洗液缓冲溶剂必须用可挥发的，如乙酸、乙酸铵、氢氧化四丁基铵等，色谱纯级别

样品pH5~7严禁含有无机或有机强酸强碱

六通阀处变三通，最好把没有信号的区域，切换到废液，这样减少离子源的污染

定期振气、清洗离子源，换油

液 质 送 样 单

赣南医学院科研中心液质、气质样品信息采集表						
序号	1 样品来源及名称	2 目标物可能的分子式及相对分子质量	3 结构图	4 样品浓度、溶剂、颜色	5 样品中其他主要成分	6.测试条件

备注：

- 1、样品来源及名称请填写：xx 提取液、合成纯物质、反应产物等。
- 2、分子式尽量准确，且请写出相对分子质量。
- 3、如果有结构图，请给出。
- 4、写清楚样品的是溶解在什么溶剂中（纯甲醇、纯乙腈、或者甲醇水溶液、乙腈水溶液等）？浓度大概多少？以及颜色？。
- 5、样品中其他主要成分如无机盐、硫酸，磷酸、三氟乙酸、碱等请写出来。
- 6、如果有相应的文献给出质谱测试条件，请附上，如果无，则采用通用方法测试。
- 7、测试前，请进入预约系统（<http://gmu.gstar-info.com>）预约，谢谢大家的配合。

注意事项：

要求溶解后的样品为清亮的溶液，如果您的样品溶解性不好请超声溶解一下，同时，用 0.22 微米的有机滤膜进行过滤，且体积必须大于 1 mL，样品放置于 2 mL 的样品瓶中（**色谱、质谱进样专用的小瓶**，液质请用 Waters 品牌，气质请用岛津、Waters、CNW、ThermoFisher、Agilent 等牌子的均可）。



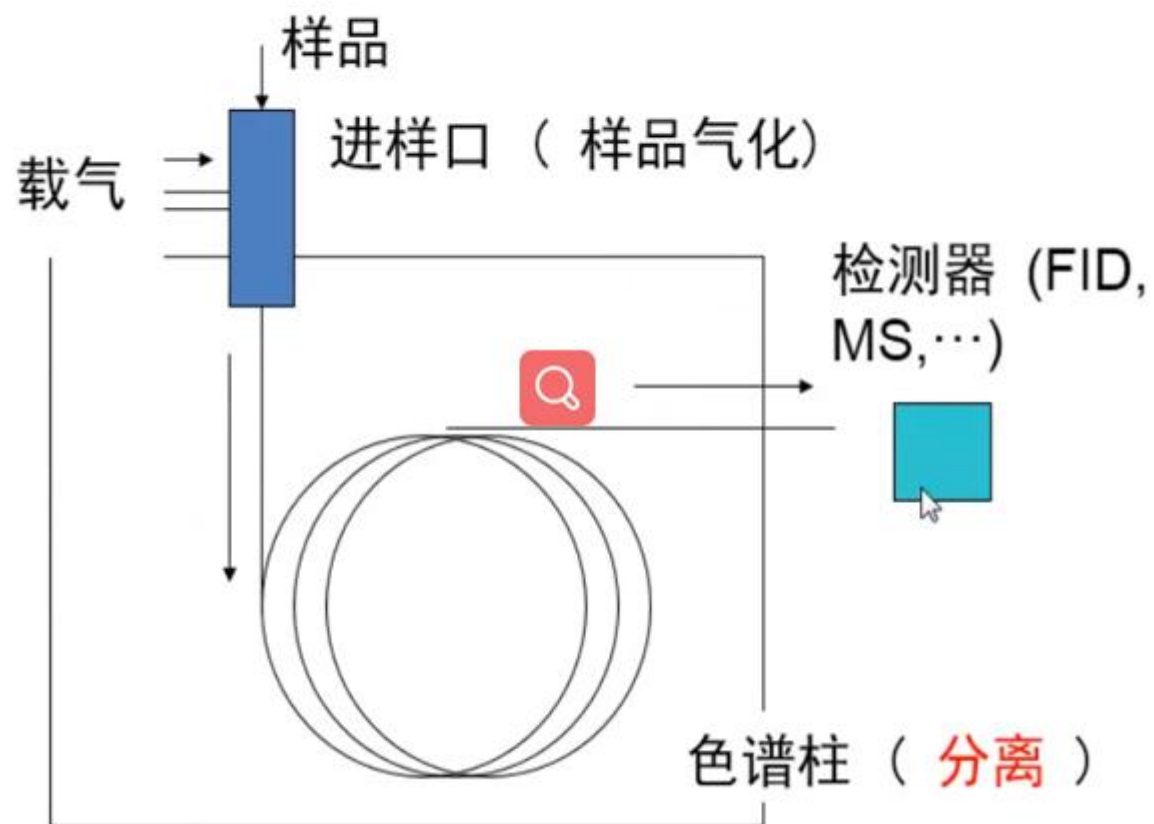
15350379000

2、高效气相色谱-质谱联用仪

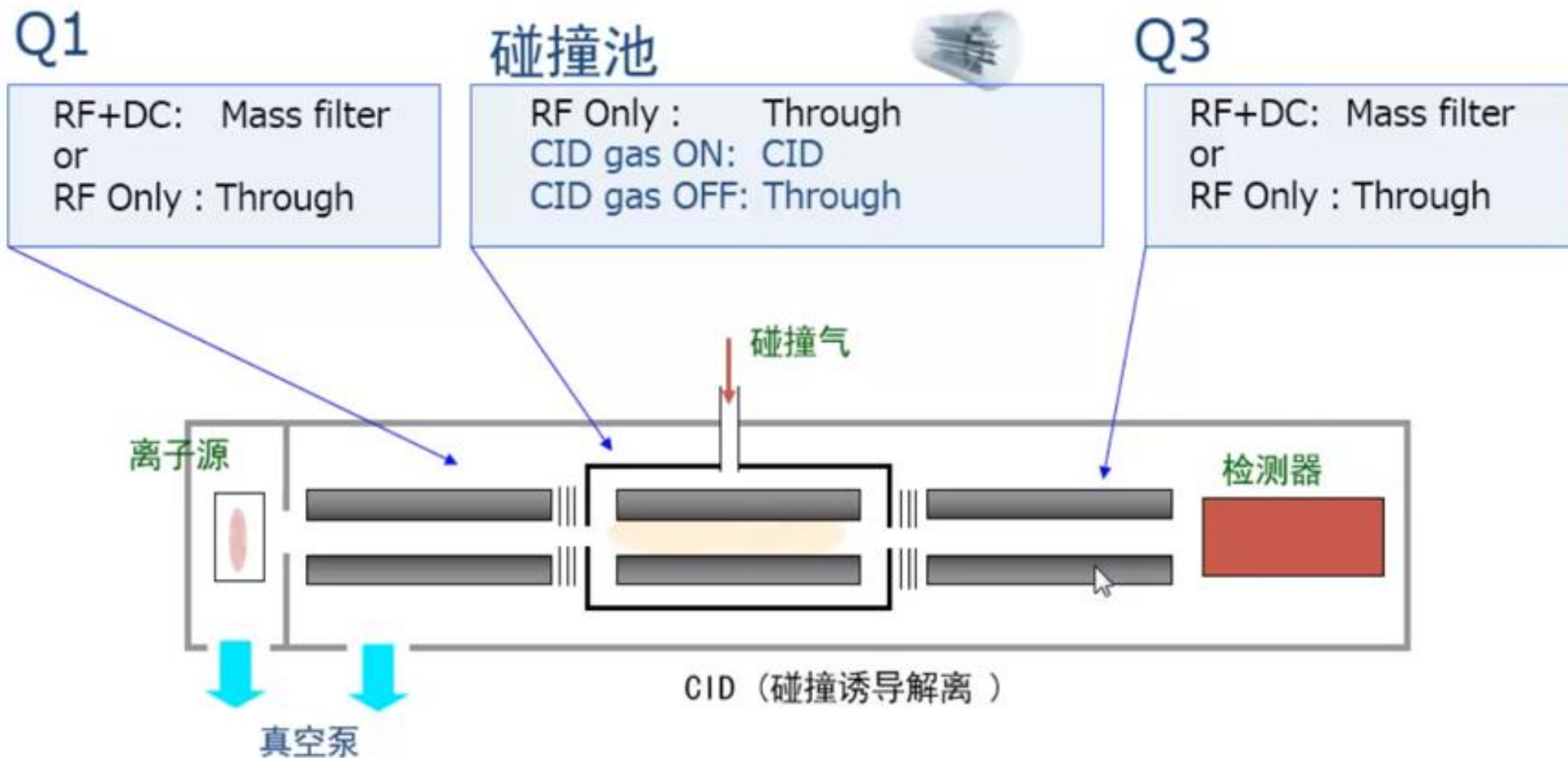
- 2.1 高效气相色谱-质谱的原理
- 2.2 高效气相色谱-质谱的操作及注意事项
- 2.3 高效气相色谱-质谱应用及例子分析

气 相 部 分

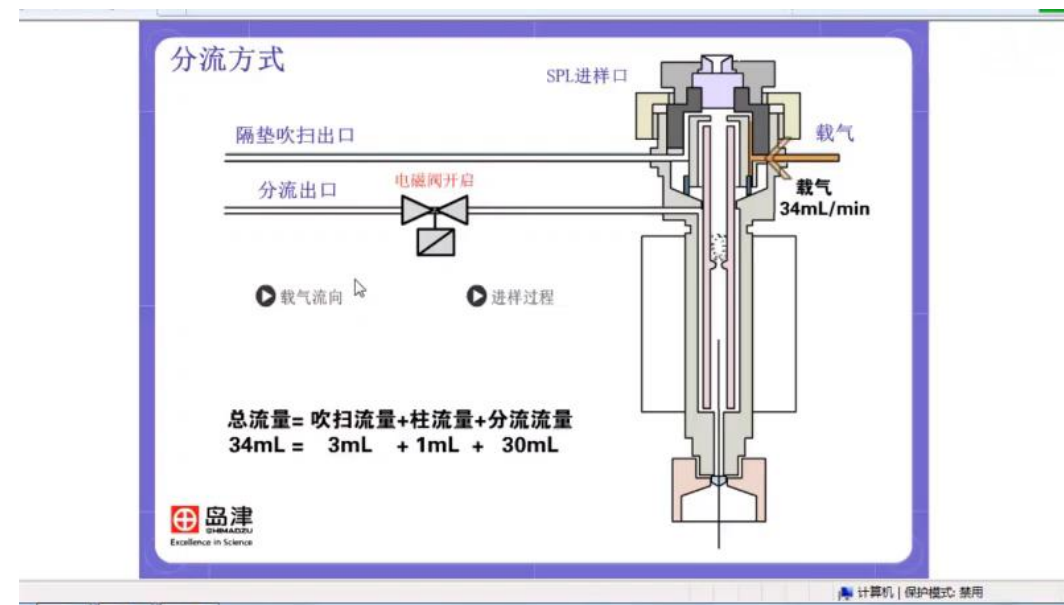
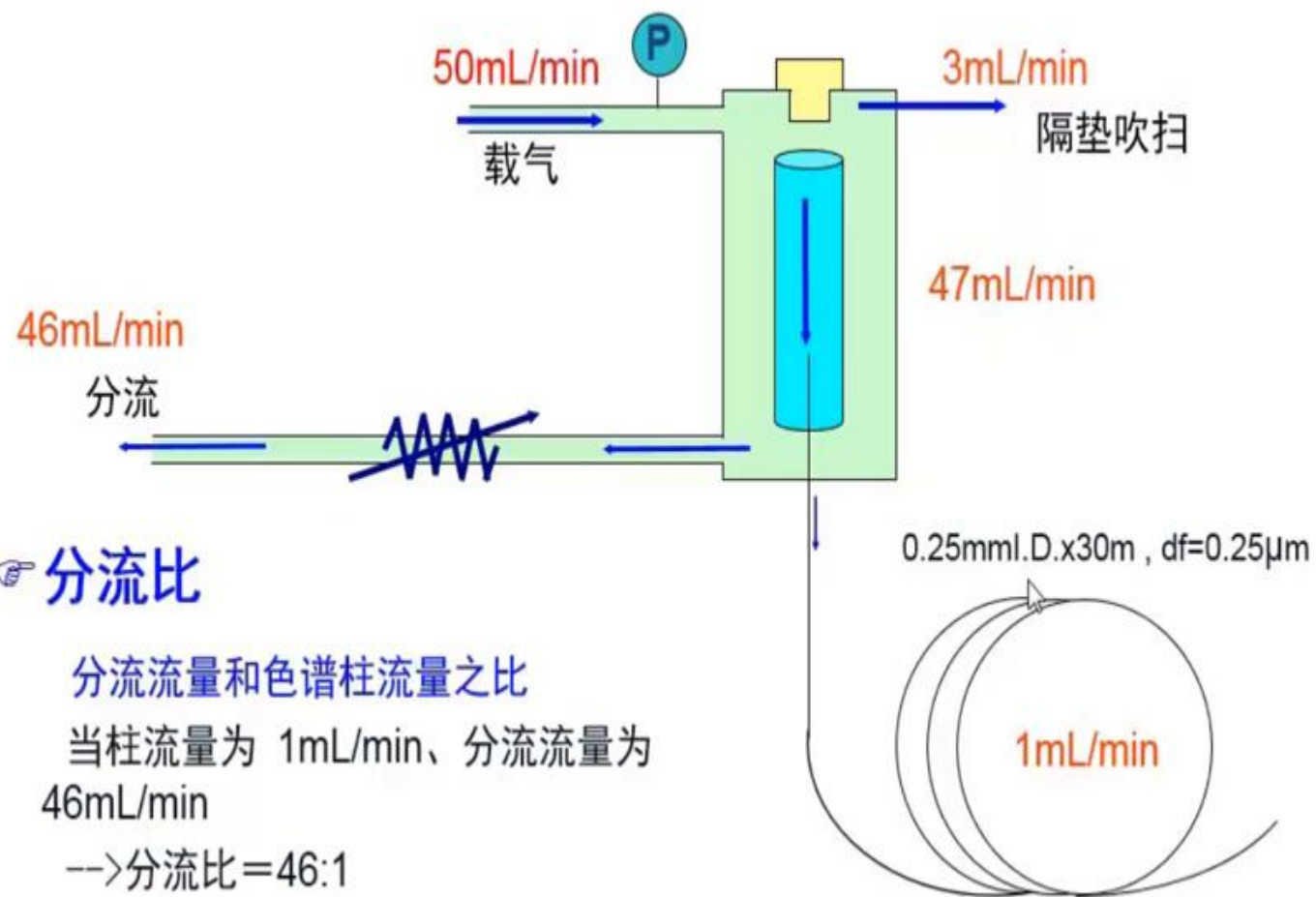
目的：分离样品组分



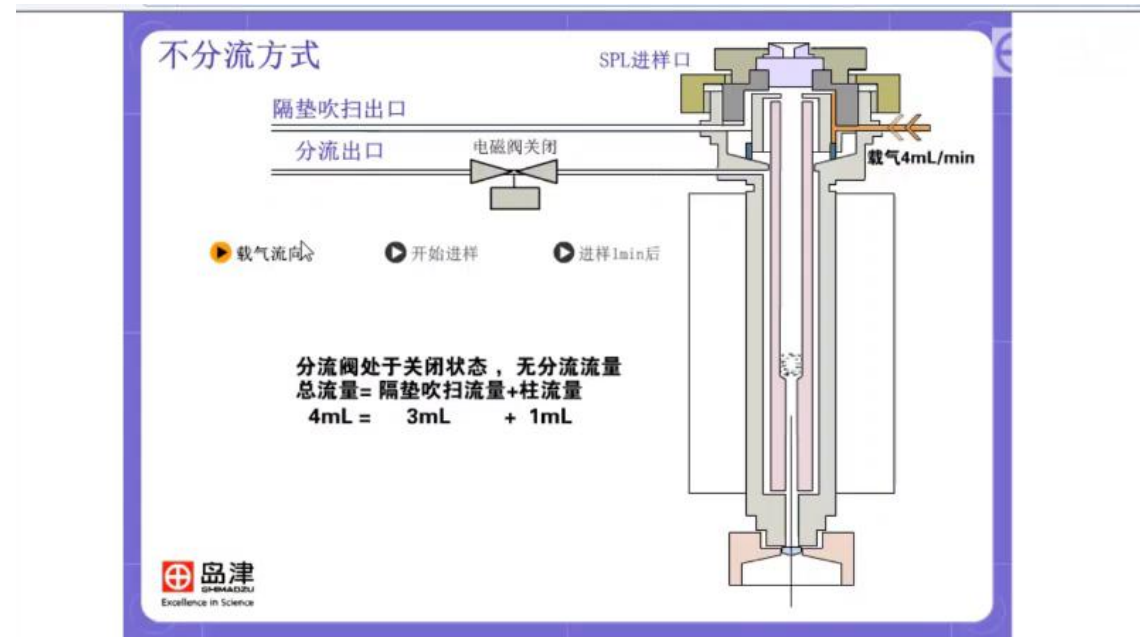
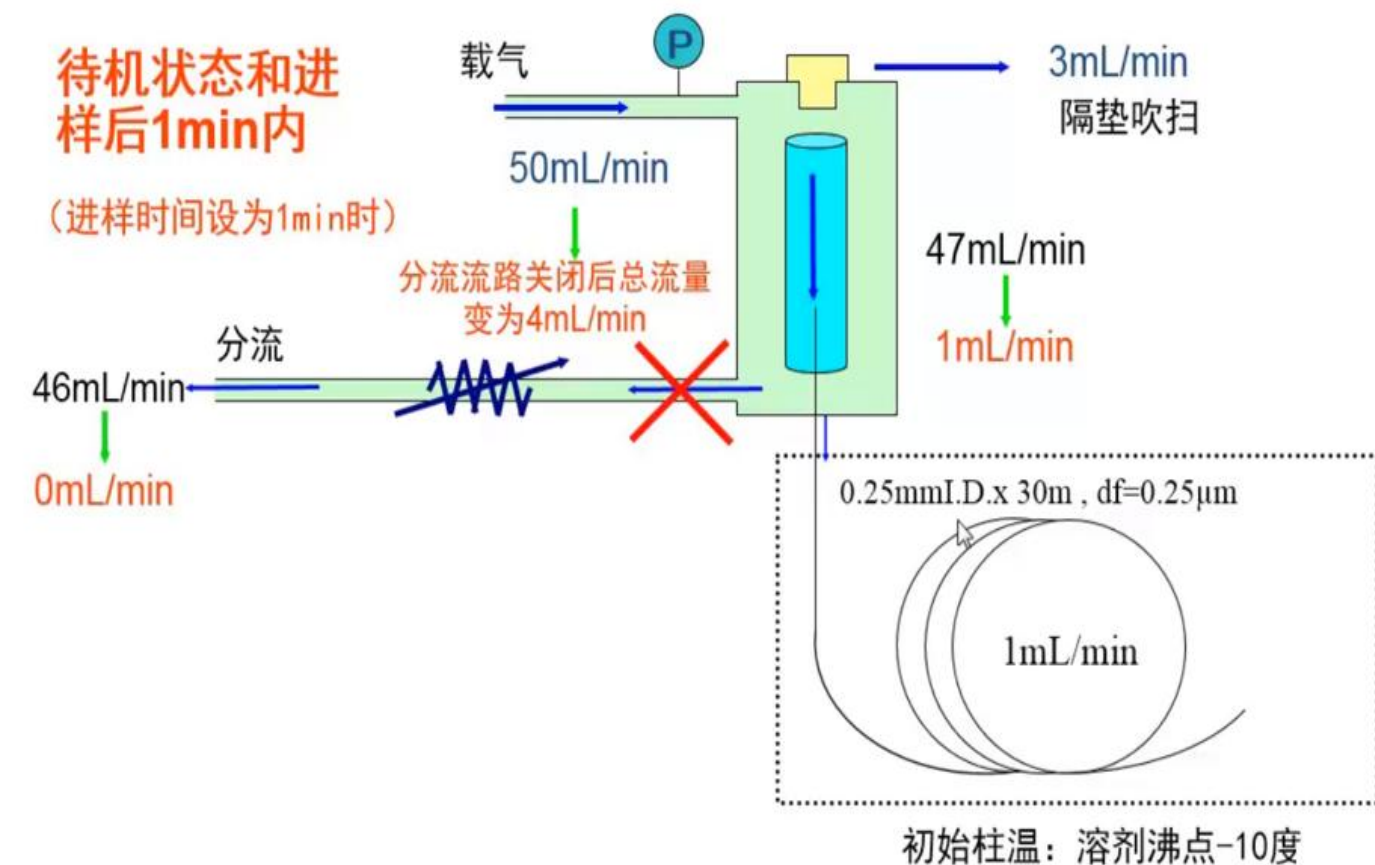
质谱部分



分流进样



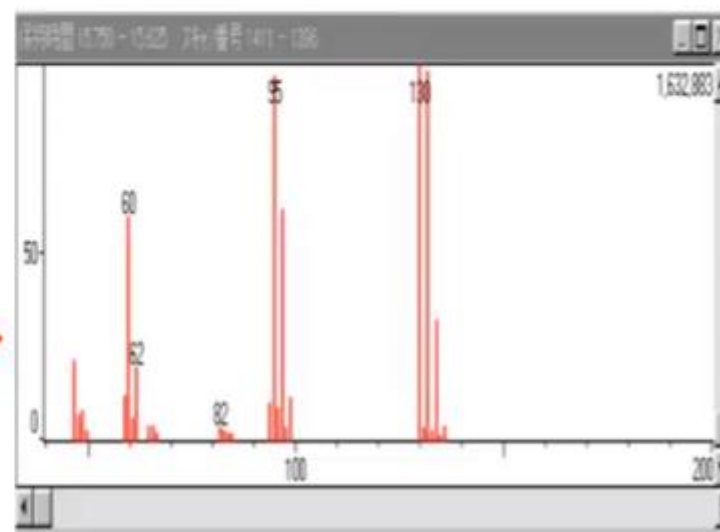
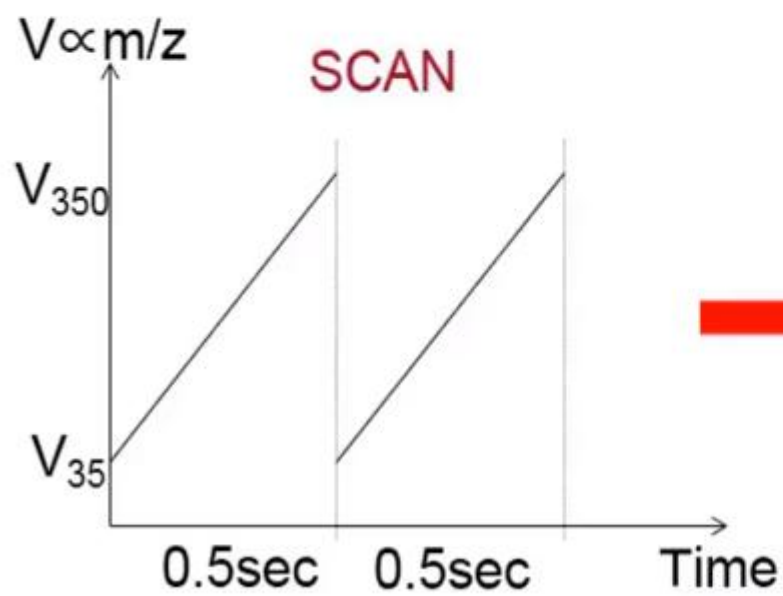
不分流进样



数据采集模式

SCAN mode (扫描模式)

- ❖ 当电压扫描时，离子依次进入检测器。
测定间隔默认为 0.5 sec

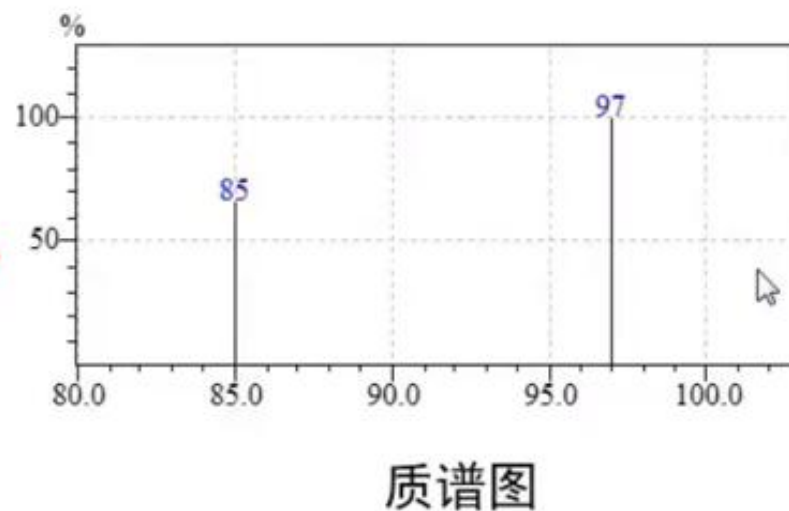
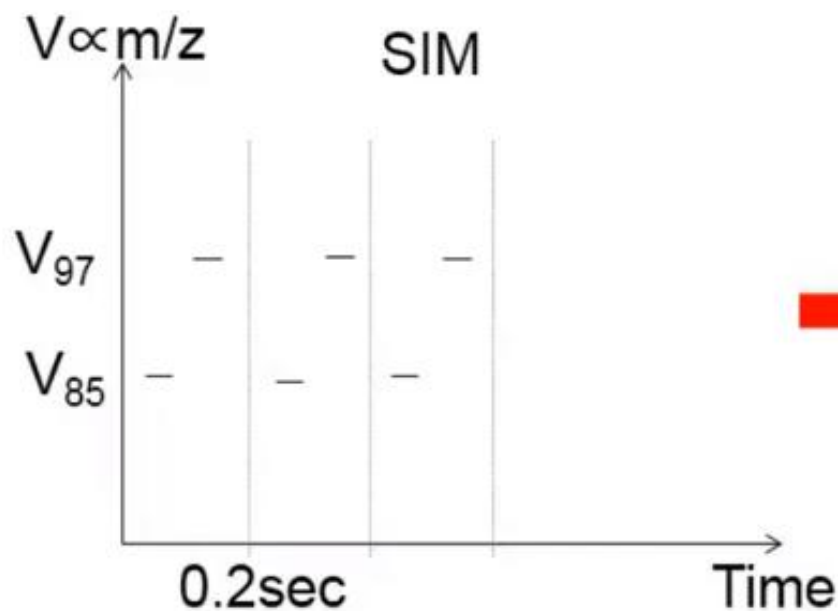


质谱图

数据采集模式

SIM (Selected Ion Monitoring) mode - 选择离子模式

- ❖ SIM主要用于定量分析
- ❖ 只有特定质量数的离子被检测
 - ❖ 根据目标化合物选择合适的检测离子相当重要。
 - ❖ 灵敏度取决于所选择的检测离子。



GCMS分析步骤 I

一、开机顺序

- 1、打开氦气瓶，将分压表调到0.6-0.7 Mpa之间；打开氩气瓶，将分压表调到0.35-0.45 Mpa之间。
- 2、打开气谱电源开关。
- 3、打开质谱仪器开关。
- 4、打开计算机。

二、进入系统及检查系统配置

- 1、双击GC-MS Real Time Analysis图标，进入实时分析窗口。
- 2、如需修改系统配置，单击助手栏中system configuration，设定系统配置（CID gas状态），退出。

三、系统启动

- 1、单击助手栏中vacuum control图标。
- 2、单击Auto startup按钮。

四、方法编辑

- 1、单击助手栏中的Data Acquisition图标后进入方法编辑中，设定自动进样器、GC和MS的参数，保存方法。
- 2、选择Acquisition菜单下的Download Initial Parameter下载参数。

GCMS分析步骤 II

五、调谐

- 1、单击助手栏中的Tuning图标，进入调谐窗口。
- 2、系统检漏：单击Peak monitor view图标，在Monitor选项中选择Water，Air组，打开灯丝，检查水峰、氮峰和氧峰。
- 3、调谐：新建调谐文件，点击Start Auto Tuning图标进行调谐，完成后保存调谐文件。

六、样品测定操作

- 1、单击助手栏中Data Acquisition中的Sample login，登录样品信息。
- 2、单击Standby按钮，待GC、MS均Ready后，按Start按钮，进行分析。

七、后处理操作

- 1、双击GCMS Postrun Analysis 图标打开后处理窗口。
- 2、在Data explorer 窗口中双击要处理的数据文件名称。
- 3、打开数据后进行定性或定性处理。

八、关机

- | | |
|-------------------------|--|
| 1、日常关机（节能模式）： | 2、完全关机： |
| 选择实时分析窗口中的Ecology Mode。 | 单击助手栏中的Vacuum control，单击Auto shutdown。 |

高效气相色谱-质谱（GCMS）联用技术的应用

色谱仪有很强的分离混合物的能力，但是对化合物定性的能力差。

而质谱本身无分离混合物的能力，但是能用来测定化合物的相对分子质量和化学结构，是一个优良的定性工具。因此，GC-MS联用在分析检测和研究在许多领域中起着越来越重要的作用。例如：

- 1、工业领域：纺织电子电器，塑胶，化妆品；
- 2、食品安全：农药残留，香精香料，添加剂，包装材料；
- 3、环境保护：大气，水质，土壤，固体废弃物；
- 4、生物医药：制药厂，药物检测；
- 5、石油化工：炼油厂，化工厂；
- 6、公检法系统：刑侦，有害物品分析，鉴定物证。

气 质 送 样 单

赣南医学院科研中心液质、气质样品信息采集表						
序号	1 样品来源及名称	2 目标物可能的分子式及相对分子质量	3 结构图	4 样品浓度、溶剂、颜色	5 样品中其他主要成分	6.测试条件

备注：

- 1、样品来源及名称请填写：xx 提取液、合成纯物质、反应产物等。
- 2、分子式尽量准确，且请写出相对分子质量。
- 3、如果有结构图，请给出。
- 4、写清楚样品的是溶解在什么溶剂中（纯甲醇、纯乙腈、或者甲醇水溶液、乙腈水溶液等）？浓度大概多少？以及颜色？。
- 5、样品中其他主要成分如无机盐、硫酸，磷酸、三氟乙酸、碱等请写出来。
- 6、如果有相应的文献给出质谱测试条件，请附上，如果无，则采用通用方法测试。
- 7、测试前，请进入预约系统（<http://gmu.gstar-info.com>）预约，谢谢大家的配合。

注意事项：

要求溶解后的样品为清亮的溶液，如果您的样品溶解性不好请超声溶解一下，同时，用 0.22 微米的有机滤膜进行过滤，且体积必须大于 1 mL，样品放置于 2 mL 的样品瓶中（**色谱、质谱进样专用的小瓶**，液质请用 Waters 品牌，气质请用岛津、Waters、CNW、ThermoFisher、Agilent 等牌子的均可）。



15053432413

3、电感耦合等离子体质谱

3.1

电感耦合等离子体质谱的原理

3.2

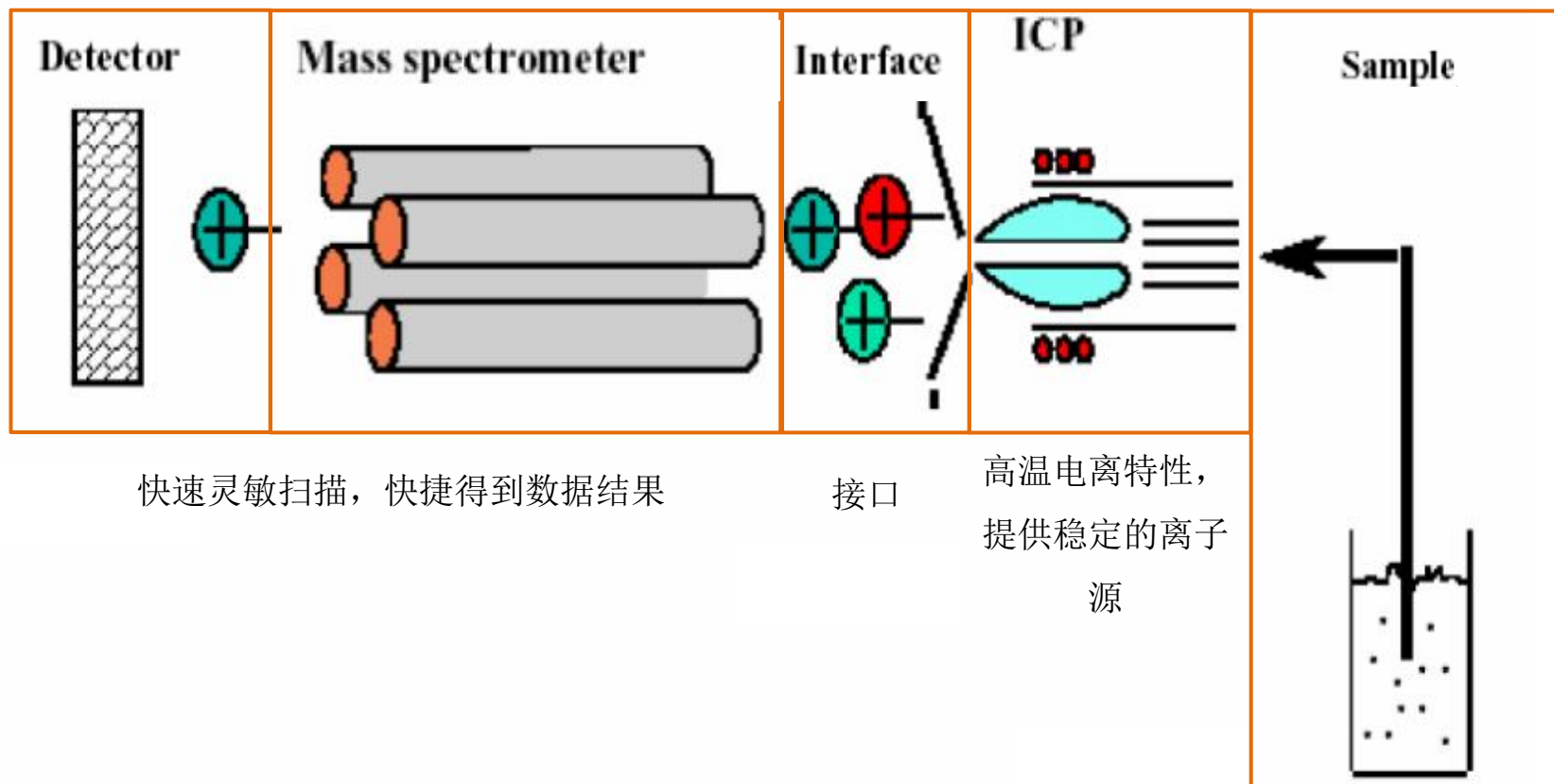
电感耦合等离子体质谱的操作及注意事项

3.3

电感耦合等离子体质谱的应用及例子分析

什么是ICP-MS?

ICP-MS是以电感耦合等离子体（ICP, Inductively coupled plasma）为离子源，以质谱仪（MS, Mass spectrometry，以四级杆质量分析器为例）进行检测，通过特定的接口技术将两者相结合而形成的多元素分析技术。



快速灵敏扫描，快捷得到数据结果

接口

高温电离特性，
提供稳定的离子
源

什么是等离子体？

目前泛指电离的气体。因其中正电荷、负电荷密度相等，从整体来看是电中性的，故称等离子体。

等离子体不仅含有中性原子和分子，而且含有大量的电子和离子，具有导电性。

光谱分析常说的等离子体是指电离度较高的气体，其电离度约在**0.1%**及以上。

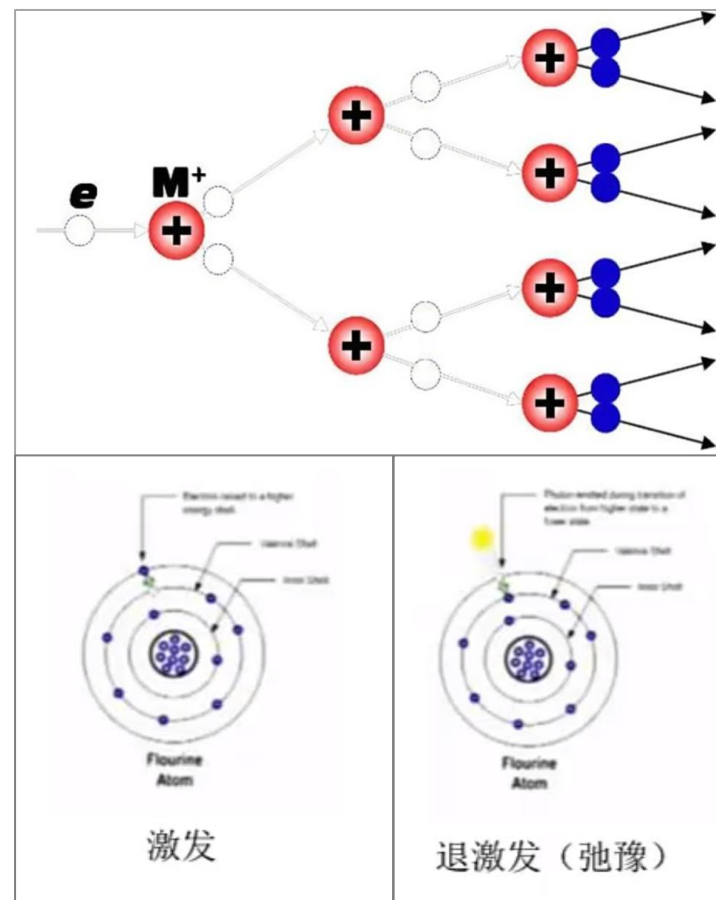
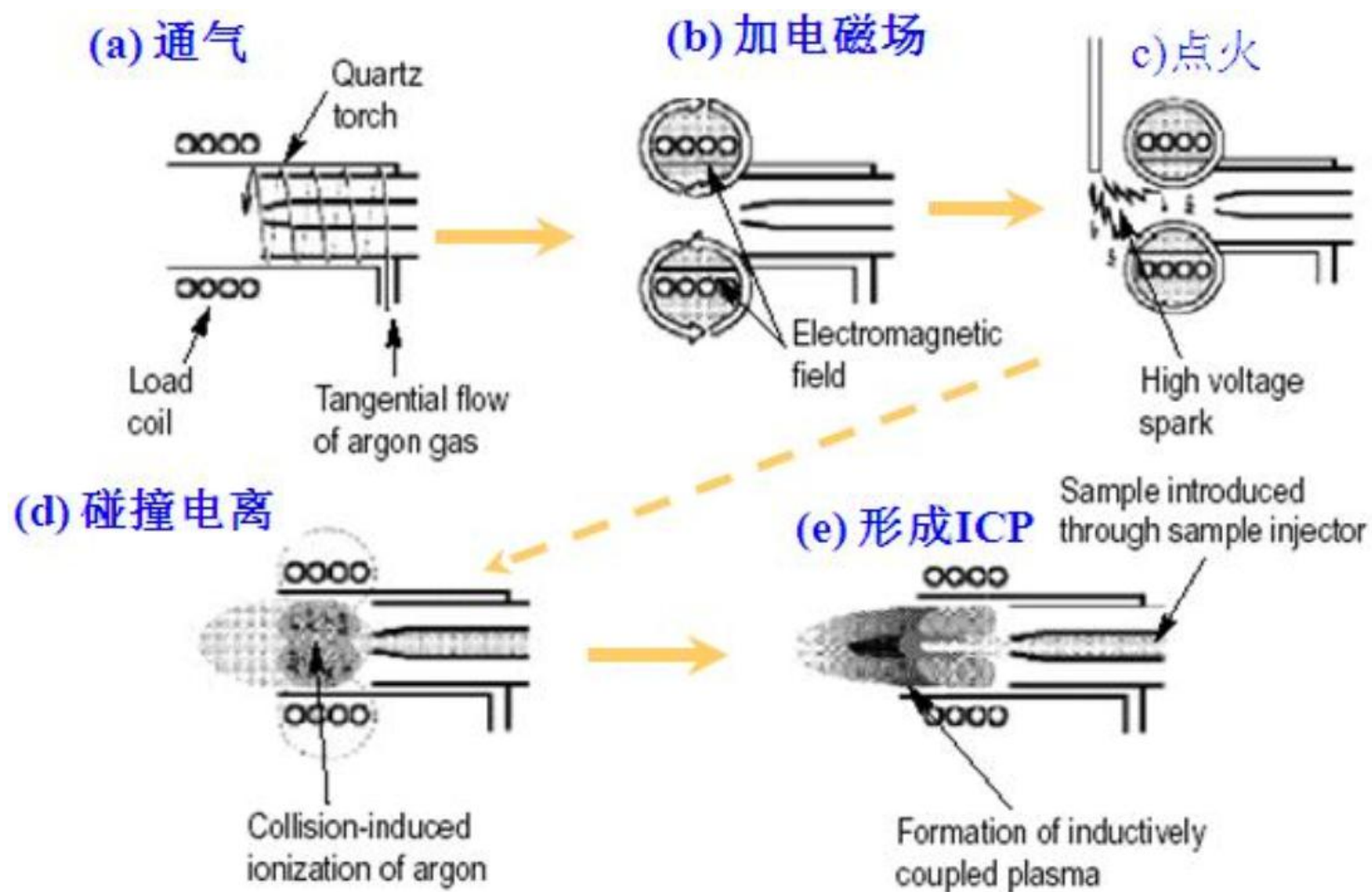


太阳风电离度接近100%

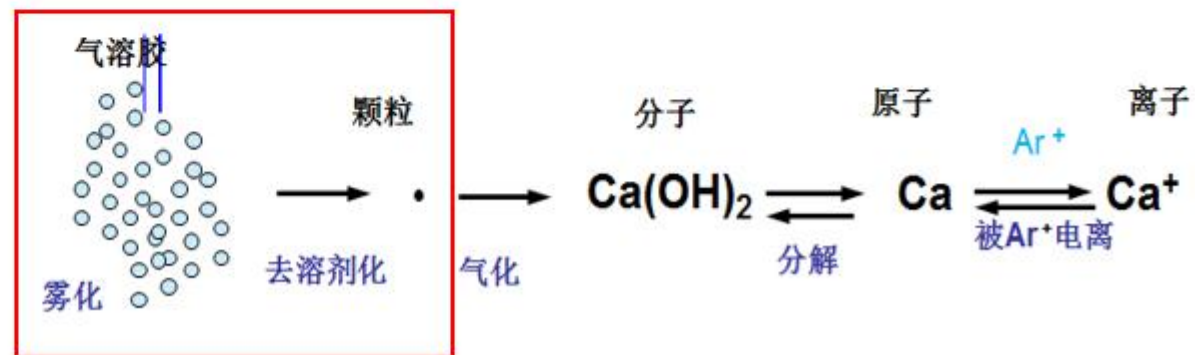
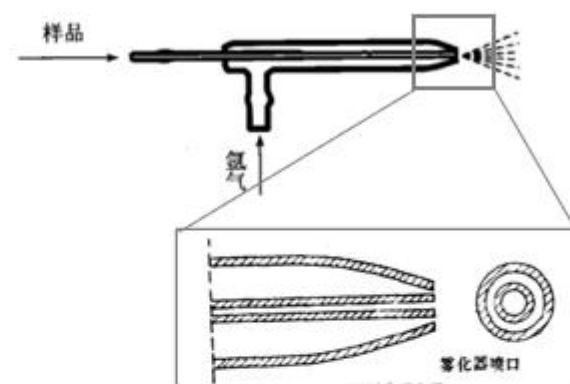
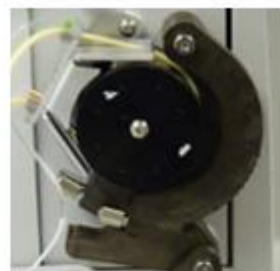
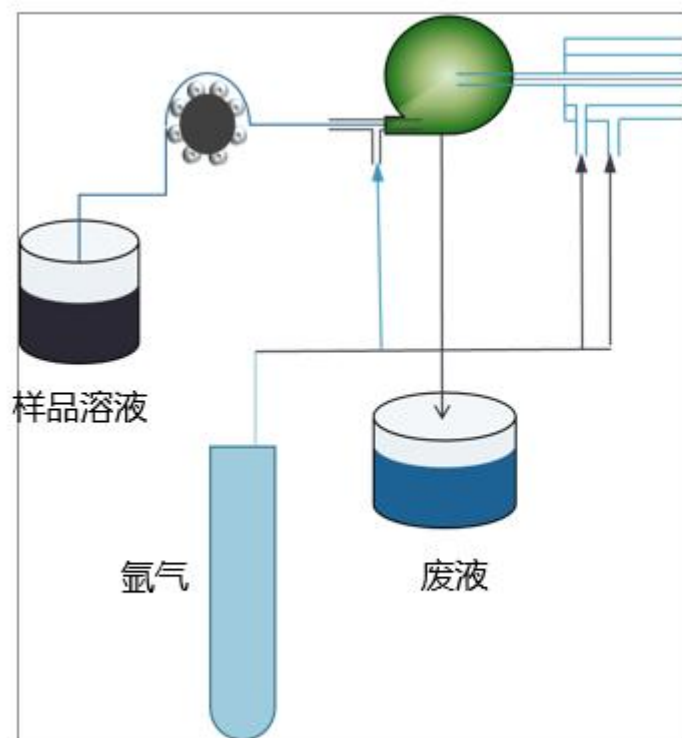
ICP电离度约**0.1%**

如何形成电感耦合等离子体？

高频电源通过电磁感应的非接触方式，把能量不断传输给氩气而形成稳定的等离子体。

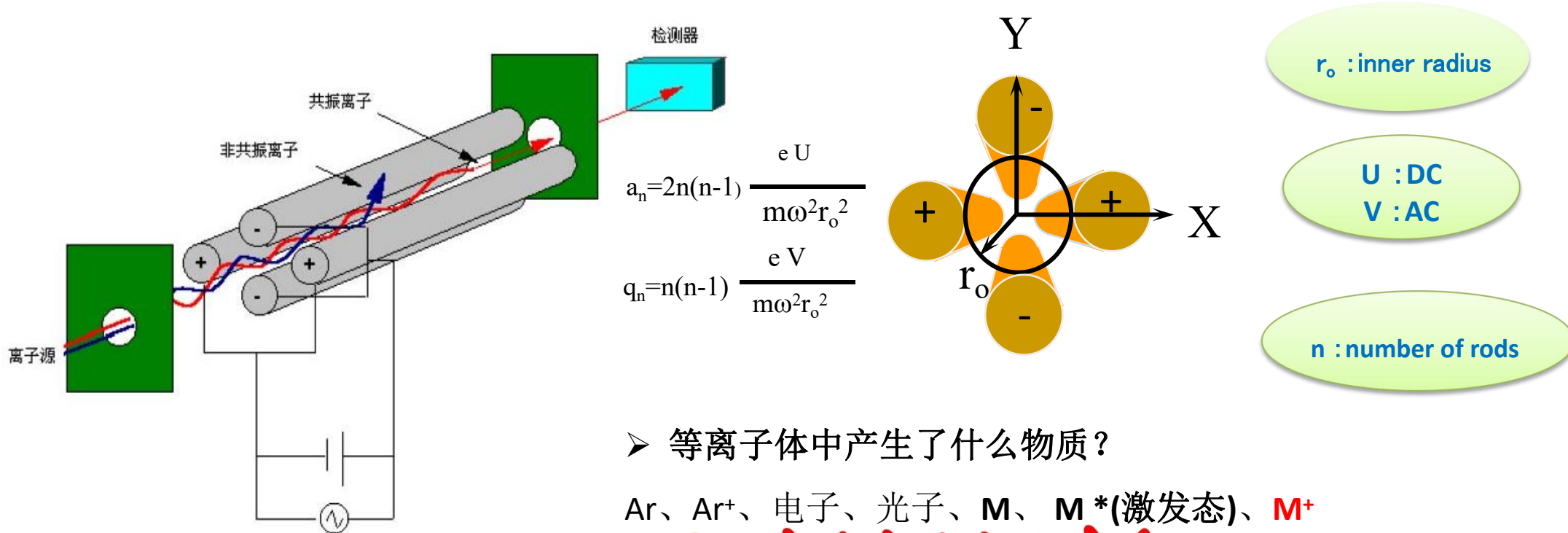


进样方式



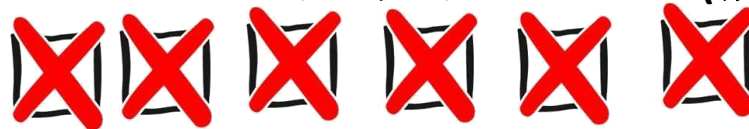
质谱部分

- **四极杆质量分析器**：也叫四极滤质器。在四个金属棒的两极施加一个直流（DC）电场和一个随时间变化的交变电流（AC），驱动四极杆。通过优化每一对金属棒上施加的AC/DC电压，被选质量数的离子可被允许通过金属棒进入检测器，而其他离子不稳定地从四极杆中出射。



- 等离子体中产生了什么物质？

Ar、Ar⁺、电子、光子、M、M^{*}(激发态)、M⁺



样 品 准 备

- ✓ 确定内标元素：稀释至 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ ，常用In，质谱纯
- ✓ 调谐液：随用随取，质谱纯
- ✓ 购买和配制测量元素的标准品溶液，质谱纯

样品来源？

要测什么元素/主量元素？

要测元素大致浓度？

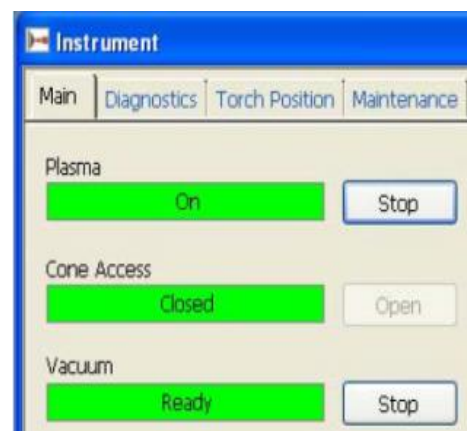
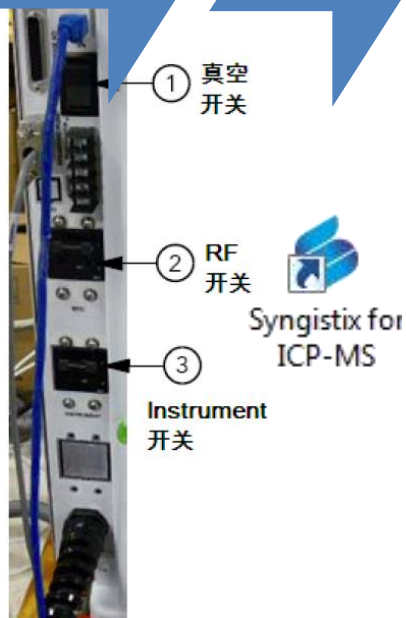
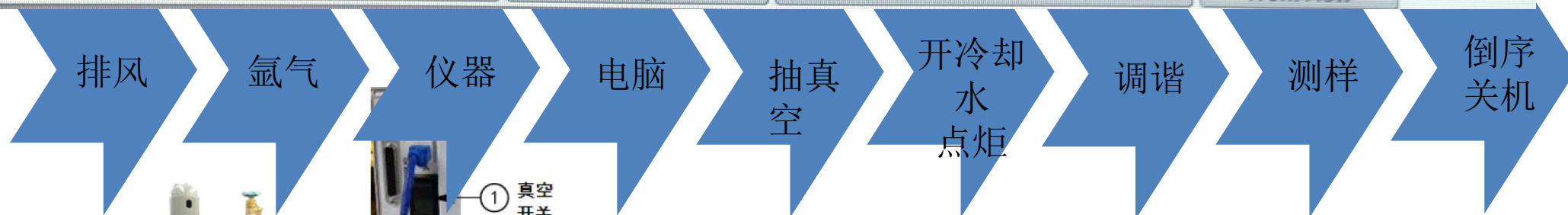
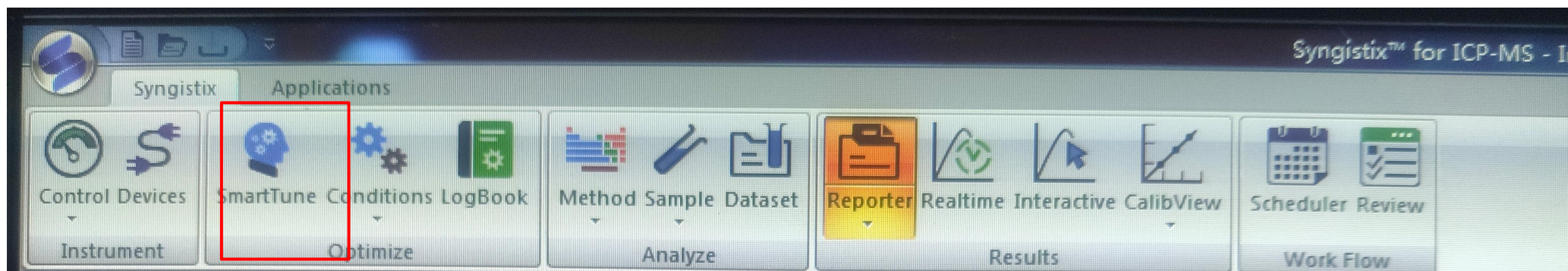
样品类型	前处理方法
不含有机物的溶解性水样	样品经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤头过滤，然后加酸性水样
其他	微波消解（参考文献/国标）

严禁不溶物

- ✓ 样本浓度： $0.01\sim 100\text{ }\mu\text{g/L}$ ， $<10\text{mg/L}$
- ✓ 样本稀释液：1%或0.5%硝酸，质谱纯

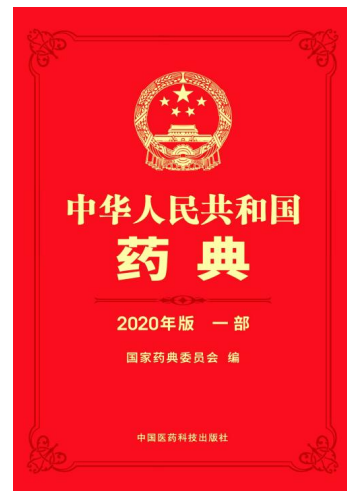
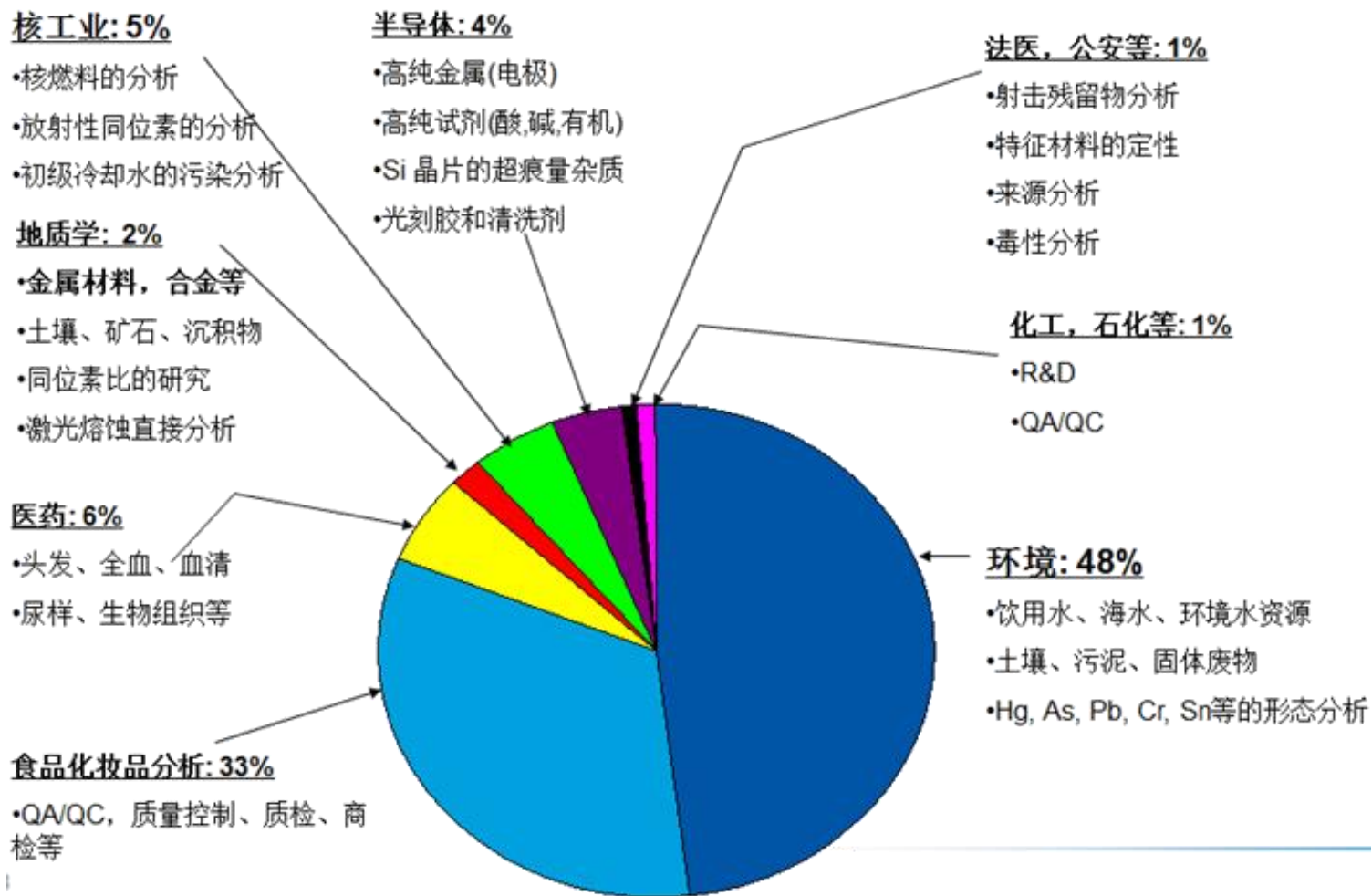
严禁过高浓度，严禁分析纯

操作流程

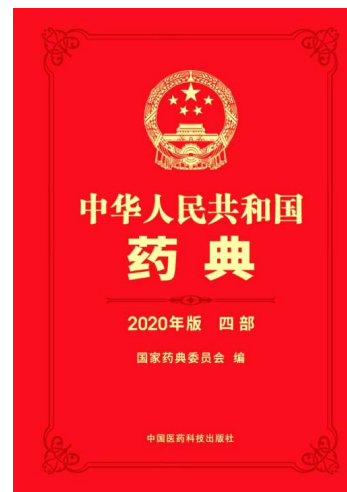


1. 设置方法（设置测试元素、设置标曲浓度）
2. 以外标法为例：先测定空白，再按照顺序测定标曲的点
3. 测定样品（平均2min/样品）

应用范围



逐渐增加中药重金属或有害元素残留检测项目数量



纳入技术要求通则

4、核磁共振波谱仪

4.1

核磁共振波谱仪的原理

4.2

核磁共振波谱仪的操作及注意事项

4.3

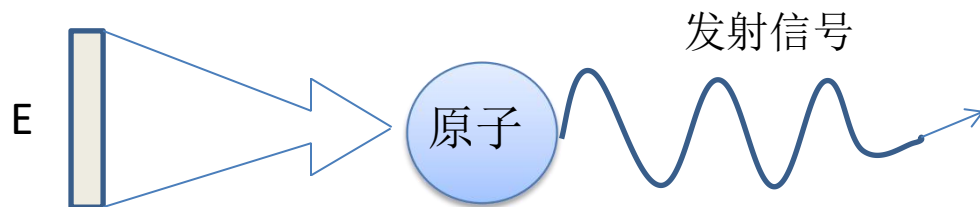
核磁共振波谱仪的应用及例子分析

核磁共振的基本原理

一、核磁共振

是一种物理现象，一种用来研究物质的分子结构及物理特性的光谱学方法。将**磁性原子**核放入强磁场后，用适宜频率的电磁波照射，它们会吸收能量，发生原子核能级跃迁，同时产生核磁共振信号，得到核磁共振。

利用核磁共振光谱进行结构测定，定性与定量分析的方法称为核磁共振波谱法。简称NMR。



二、核磁共振的条件

如果以一定频率的电磁波照射处于磁场 B_0 中的核，且射频频率恰好满足下列关系时：

$$h\nu = \Delta E$$

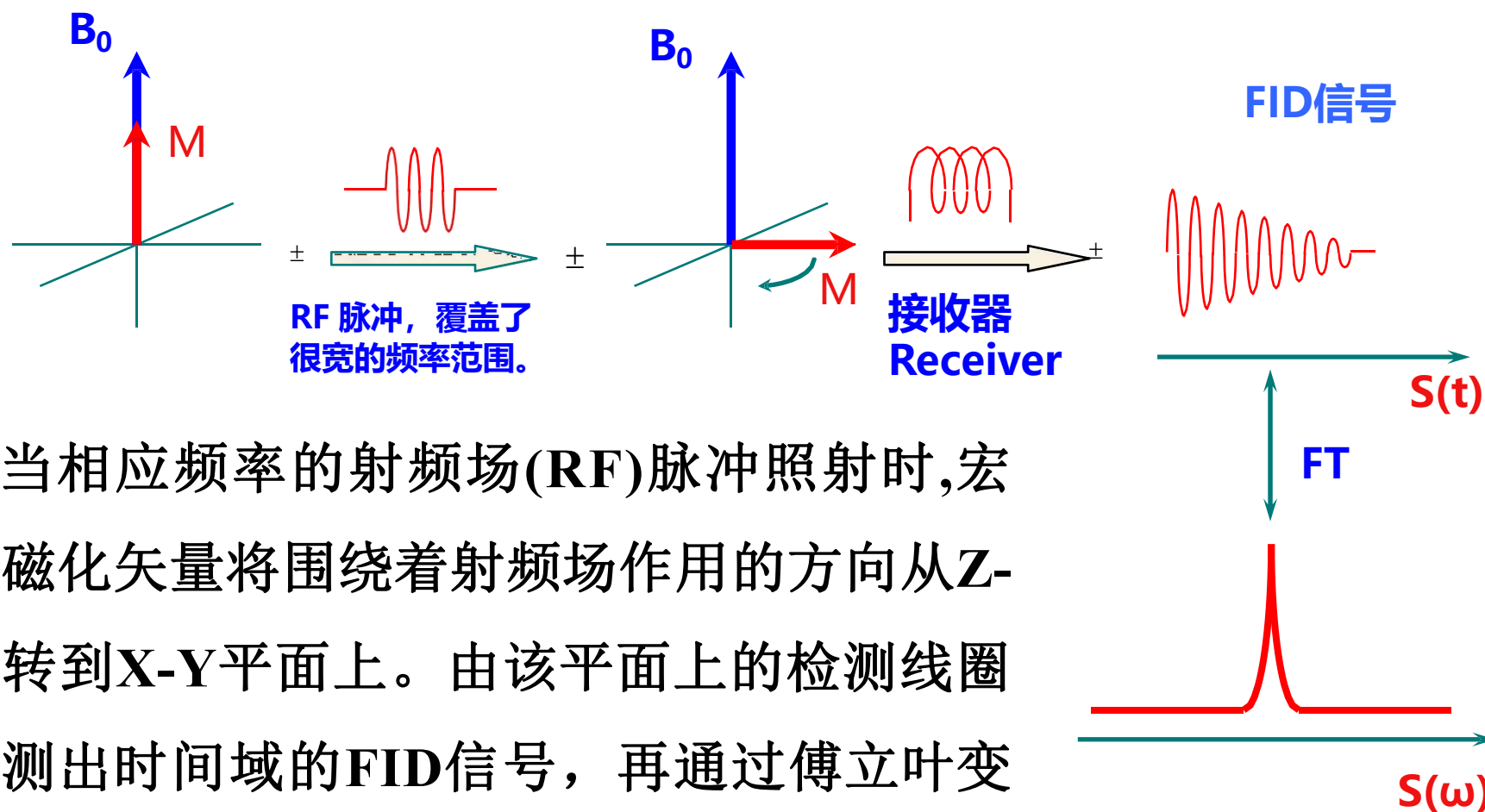
$$\Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

（核磁共振条件式）

处于低能态的核将吸收射频能量而跃迁至高能态，这种现象叫做**核磁共振现象**。

三、傅里叶变换谱仪的工作原理：磁化矢量、射频脉冲和FID信号



当相应频率的射频场(RF)脉冲照射时,宏观磁化矢量将围绕着射频场作用的方向从Z-轴转到X-Y平面上。由该平面上的检测线圈检测出时间域的FID信号,再通过傅立叶变换得到 频率域的核磁共振谱图。

核磁共振谱仪介绍

一、仪器的组成

磁体系统

机柜

操作控制台



二、常规的NMR实验

1.一维 ^1H 谱、 ^{13}C 谱以及其它原子核谱；

2. ^{13}C DEPT135——鉴别伯、仲、叔、季碳原子（季碳不出现峰，伯、叔碳为正峰、仲碳为负峰）；

3.二维同核实验

(1) ^1H - ^1H COSY谱——提供 ^1H - ^1H 之间偶合信息；

(2) ^{13}C - ^{13}C COSY谱——提供 ^{13}C - ^{13}C 之间偶合信息；

4.二维异核实验

HMBC、HSQC等

三、NMR实验前的准备

1. 样品：纯度高，不含有磁性物质，样品的完全溶解。

2. 溶剂——氘代试剂

重水 (D_2O)、氘代氯仿 ($CDCl_3$)、氘代丙酮

(Acetone)、氘代二甲基亚砷 (DMSO)、氘代二甲基 甲酰胺 (DMF)、氘代三氟醋酸 (TFA) 等。

选择时应考虑：溶解度、溶剂信号对样品频谱的干扰、粘滞性、成本、水含量

3. 样品管

样品管使用应注意问题

(1) 样品管必须保持干净，避免沾染灰尘或划伤。

(2) 不能使用试管刷刷洗样品管

(3) 新的样品管不一定是干净的样品管的旋转：

可以提高分辨率； 缺陷是有旋转边带

样品管的清洗

1. 新样品管：丙酮清洗2-3次，50-60度干燥5h。
2. 用过的样品管：
 - a:把样品管内的残留溶液倒入废液池；
 - b:根据样品管使用的氘代试剂的不同，选用不同的溶剂 清洗3次；同时用超声波清洗机超声10min左右；
 - c: 用水清洗3次，然后再用乙醇清洗2-3次，最后使用丙 酮清洗3次；
 - d: 把清洗过的样品管，50-60℃干燥5h，即可使用。
 - e: 如上述方法不能清洗干净，用无污染的浓硫酸浸泡几个小时，再重复以上操作清洗。

Thank you

