

# 铅笔芯作基质分析农药小分子化合物的 MALDI-TOF 质谱研究

王振鹏, 张 舒, 辛 斌, 胡伟华, 王光辉, 熊少祥

(中国科学院化学研究所, 北京质谱中心, 北京 100080)

## Study on MALDI-TOF MS for Analysis of Small Molecules of Pesticide Using Pencil Lead as Matrix

WANG Zhen-peng, ZHANG Shu, XIN Bin, HU Wei-hua, WANG Guang-hui, XIONG Shao-xiang  
(Beijing Mass Spectrometry Center, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** MALDI-TOF MS was used for characterization of compounds analyzing. There were a lot of interfering ion peaks in low mass range, which was harmful for the measurement of small molecules. The new matrix without interference has been explored. Pencil lead as a new matrix can absorb laser energy and desorb/ionize samples without interfering peaks. The result shows that some small molecule pesticide samples using pencil lead as matrix are detected by MALDI-TOF MS.

**Key words:** MALDI-TOF MS; GC/MS; pencil lead; pesticides

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-21-02

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)在分子量小于 400 u 区域内, 由于基质本身的电离, 使小分子化合物质谱图中存在大量难以解释的杂峰。大量杂峰的存在产生了很强的质量歧视效应, 使那些不易电离的小分子化合物很难解吸电离出分子离子。因此, 我们一直在努力寻找一种新的基质——能够吸收激光能量解吸电离样品而自身不产生低分子量干扰离子。本工作探讨了用铅笔芯<sup>[1-2]</sup>作基质分析农药小分子化合物的可能性。

当前国际上通常使用气相色谱与质谱联用仪(GC/MS)分析农药小分子化合物。但是由于 GC/MS 的分析时间长, 灵敏度相对较低等弱点, 使它分析农药小分子化合物的效率较低。铅笔芯作基质可以很好地解吸电离农药小分子, 不产生碎片峰而且灵敏度要高于 GC/MS, 所以农药小分子样品在进行 GC/MS 分析以前, 可以用 MALDI-TOF MS 进行筛选分析。即: 在 MALDI-TOF MS 分析时未发现农药分子的特征离子峰, 则在 GC/MS 分析时就不要反复寻找该化合物, 从而大大地提高了检测效率。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

BIFLEXIII型 MALDI-TOF 质谱仪: 德国 Bruker 公司产品, 氮激光器, 波长 337 nm, 采用离子延时引出(delayed ion extraction)及反射(reflection)工作方式, 正离子检测; QP2010 型 GC/MS 仪: 日本岛津公司产品, 配置 DB-5 毛细管色谱柱。铅笔芯: 上海·中国第一铅笔, 中华碳化铅笔 112; 农药样品为甲霜灵, 毒死蜱, 克百威(其结构图示于图 1); 由北京蔬菜研究所提供; 玻璃纸: 普通香烟包装用玻璃纸; NaCl: 购自北京益利精细化学品有限公司; 办公用红旗牌胶水。

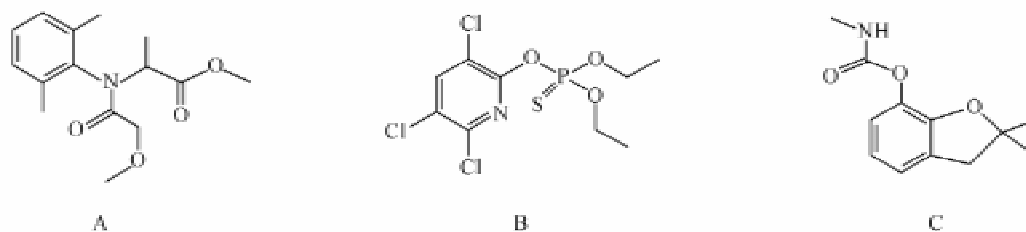


图 1 3种农药样品的结构式

A. 甲霜灵  $m/z$  279.1; B. 毒死蜱  $m/z$  348.9; C. 克百威  $m/z$  221.1

## 2 结果与讨论

GC/MS 分析农药混合样品的总离子流(TIC)图示于图 2, 可知 GC/MS 对三种农药的检测灵敏度是  $0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用铅笔芯作基质时, MALDI-TOF MS 分析农药样品甲霜灵得到了很好的质谱图示于图 3。在图 3A 中,  $m/z$  279.8、301.8、317.7 的 3 个质谱峰分别是  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{K}]^+$  准分子离子峰, 可以看出,  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度时, 准分子离子峰的分辨率和信噪比都非常高。将样品浓度稀释到 GC/MS 的极限浓度( $0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )时, 准分子离子峰的信噪比相对降低, 但不影响谱图解析。实验结果表明: 用铅笔芯作基质, 正离子检测方式下, MALDI-TOF MS 能够成功地分析这 3 种农药小分子化合物, 可以辅助 GC/MS 筛分小分子样品。

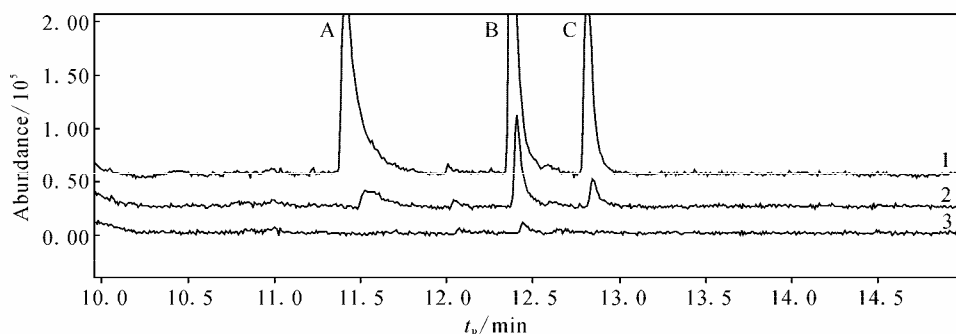


图 2 3种农药混合样品的 TIC 图

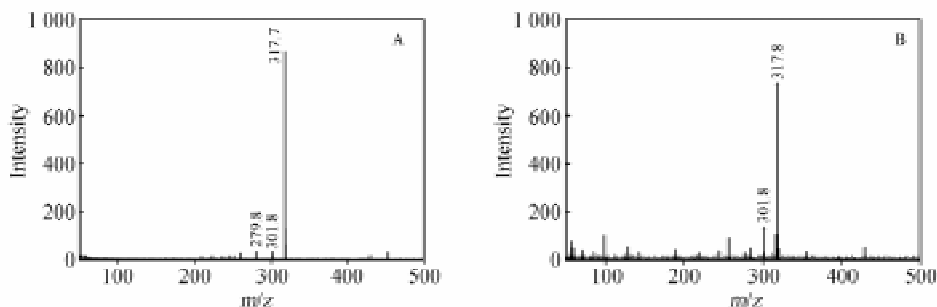
A. 克百威; B. 甲霜灵; C. 毒死蜱 1、2、3 次浓度分别为 1, 0.1, 0.01  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 

图 3 甲霜灵样品的 MALDI-TOF 质谱图

A.  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; B.  $0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 

### 参考文献:

- [1] BLCAK C, POILE C, LANGLEY J, et al. The use of pencil lead as a matrix and calibrant for matrix-assisted laser desorption/Ionisation[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006, 20: 1 053-1 060.
- [2] LANGLEY G J, HERNIMAN J M, TOWNELL M S. 2B or not 2B, That is the question: further investigations into the use of pencil as a matrix for matrix-assisted laser desorption/Ionisation[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2007, 21: 180-190.