DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.150623

# 碲化镉量子点用于基质辅助激光解吸 电离飞行时间质谱分析全氟化合物

## 杨梦瑞 王 敏<sup>\*</sup> 周 剑 汤晓艳 毛雪飞 王彤彤

(中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所 农产品质量与食物安全重点开放实验室,北京 100081)

摘 要 考察了 CdTe 量子点作为新型无机基质 应用于基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)法分析全氟辛烷磺酸(PFOS) 全氟癸烷磺酸(PFDS),全氟己烷磺酸(PFHxS)和全氟庚烷磺酸(PFHpS) 4 种全氟化合物(PFCs)的效果;同时与传统有机基质 α-氰基-4-羟基桂皮酸(CHCA)、1,8-双二甲氨基萘 (DMAN)进行比较。实验中,分别将目标分析物与基质溶液滴于样品板上并混合均匀,待自然蒸干溶剂后形成结晶状,采用 337 nm 波长紫外激光辐照激发 在负离子模式条件下 MALDI-TOF-MS 分析检测。此外,简要探讨了 CdTe 量子点颗粒激光辅助解吸离子化的机理。结果表明,CdTe 量子点颗粒 具有较强紫外吸收,可直接作为无机基质用于以上 4 种全氟化合物的 MALDI-TOF-MS 分析,并且具有提高待测物质谱峰强度等特点。

关键词 碲化镉量子点;基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱;全氟化合物

## 1 引 言

基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)作为一种软电离质谱分析技术,在蛋白、 多肽、聚合物等大分子分析领域被广泛应用<sup>[1]</sup>。随着 MALDI-TOF-MS 技术的发展,由于其高通量、高灵 敏等特点,逐渐被应用于小分子化合物的检测。同时,也有一系列适应于小分子化合物检测的基质材料 被成功开发与应用。例如,金、银等贵重金属纳米颗粒<sup>[2,3]</sup>,以及 TiO<sub>2</sub>,CuO,NiO,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ZnO 等金属氧化 物<sup>[4-8]</sup> 因为其良好的光学特性及导电导热性能,在 MALDI-TOF-MS 分析中作为无机材料基质,得到很好 的效果。伴随光伏技术与材料的发展, 碲化镉(CdTe)量子点作为一种半导体材料,被广泛应用在太阳能 电池、光电传感器等研究领域。最新研究发现,CdTe 纳米颗粒可作为一种高效的无机基质用于 MALDI-TOF-MS 分析脂肪酸等小分子物质,具有简化质谱图,提高目标物离子化效率,降低检出限等优点<sup>[9]</sup>。

全氟化合物(PFCs) 作为一类持久性污染物,普遍存在于环境当中,其化学性质稳定,容易被生物富 集<sup>[10~12]</sup>。由于 PFCs 潜在的生物毒性,受到人们的广泛关注。因此,准确监测与检测环境、食品中富集 的 PFCs,具有重要意义。液相色谱串联质谱法(LC-MS)分析 PFCs 非常普遍<sup>[13~16]</sup>,而 MALDI-TOF-MS 分析 PFCs 的相关报道相对较少<sup>[17,18]</sup>。

本研究考察了 CdTe 量子点作为无机基质,应用于 MALDI-TOF-MS 分析全氟辛烷磺酸(PFOS)、全 氟癸烷磺酸(PFDS)、全氟己烷磺酸(PFHxS) 和全氟庚烷磺酸(PFHpS)4 种全氟化合物的可行性。同 时 与传统的有机基质 α-氰基-4-羟基桂皮酸(CHCA)、1 &-双二甲氨基萘(DMAN)进行了比较,分析讨 论了 CdTe 量子点无机基质的优点及离子化机理。

## 2 实验部分

2.1 仪器与试剂

质谱仪器 Performance MALDI-TOF-MS(日本岛津公司) 配置波长为 337 nm 的 N<sub>2</sub> 激光源,实验激 光强度参数设定为 50。α-氰基-4-羟基桂皮酸(CHCA)、1,8-双二甲氨基萘(DMAN)、碲化镉量子点 (CdTe QDs) 均购自 Sigma 公司; 全氟辛烷磺酸(PFOS),<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-标记的全氟辛烷磺酸(<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS)、全氟 癸烷磺酸(PFDS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟庚烷磺酸(PFHpS),均购自 Wellington Laboratories 公

<sup>2015-08-05</sup> 收稿; 2015-11-11 接受

<sup>\*</sup> E-mail: wangmincaas@ 126.com

司。其它有机试剂均购自 Merk 公司,为色谱纯。实验中用水均经过 Milli-Q 系统处理。

### 2.2 实验方法

称取 CdTe QDs 颗粒 0.5 mg ,溶于 1.0 mL 乙腈-水(1:1, *V/V*) 混合溶剂中, 超声 20 min, 待量子点 均匀分散后,形成 0.5 mg/mL 的基质悬浊液。对于传统有机基质 称取 CHCA 和 DMAN 各 4 mg ,分别溶 于乙腈-水(1:1, *V/V*) 混合溶剂,浓度均为 4 mg/mL。待测全氟化合物:全氟辛烷磺酸(PFOS)、 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-标记的全氟辛烷磺酸( ${}^{13}C_{4}$ -PFOS)、全氟癸烷磺酸(PFDS)、全氟己烷磺酸(PFHxS) 和全氟庚烷磺酸 (PFHpS) 混合溶于甲醇溶剂中,浓度均为 1  $\mu$ g/mL。

检测时,分别取 1.0 μL 配制好的基质和待测样品,滴于样品板上,并轻微混合。重复以上步骤后, 在室温下蒸干,形成结晶,置于 MALDI-TOF-MS 仪器分析。均连续采集 50 张质谱图的累加谱图作为最 终结果质谱图。数据统一采用 Igor Pro 软件作图分析。

## 3 结果与讨论

#### 3.1 CdTe 量子点紫外可见光谱的考察

作为 MALDI-TOF-MS 的基质,首先要具有良好的紫外吸收特性。传统的有机基质,例如 CHCA 和 DMAN 等,都具有一定的紫外吸收。本研究考察了 CdTe 量子点颗粒的紫外-可见吸收光谱图。将 CdTe 量子点颗粒溶于乙腈-水溶剂中,超声 20 min,利用紫外-可见分光光度计测定分散均匀的 CdTe 量子点悬 浊液。如图 1 所示,CdTe 量子点悬浊液在紫外波长范围内具有较强的吸收,此外其在紫外-可见波长范围 内有较宽的吸收带,主要是因为纳米颗粒的聚集效应,导致不同波长吸收带叠加而产生的。综上所述, CdTe 量子点适用于波长为 337 nm 的 N,激光波长。

3.2 CdTe 与传统有机基质在分析 PFCs 的比较

实验中,4.0 pmol 全氟辛烷磺酸(PFOS), 3.3 pmol全氟癸烷磺酸(PFDS)、5.0 pmol 全氟己烷磺 酸(PFHxS)和4.4 pmol 全氟庚烷磺酸(PFHpS)的混 合物分别与 CHCA,DMAN和 CdTe 量子点基质混合 于样品板上,同时接近1:1 加入3.9 pmol <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-标记的 全氟辛烷磺酸(<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS),在负离子模式下进行 MALDI-TOF-MS 分析,如图 2 所示。质谱峰 PFHxS<sup>-</sup>(m/z 339), PFHpS<sup>-</sup>(m/z 449), PFOS<sup>-</sup> (m/z 499), <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS<sup>-</sup>(m/z 503)和 PFDS<sup>-</sup>(m/z600), 被成功检测,且谱图简化,无其它碎片峰干扰。

通过比较发现,使用传统有机基质 CHCA



图 1 CdTe 量子点悬浊液的紫外-可见吸收光谱图 Fig.1 UV-Vis spectrum of CdTe quantum dots suspension

(图 2a)和 DMAN(图 2b) 待测物的质谱峰峰强度接近,并没有显著差异。然而,当使用 CdTe 量子点作为基质时,如图 2c 所示,所有待测物的质谱峰都有不同程度的显著提高。4 种全氟化合物的质谱峰提高了 0.5~3 倍。而且随着 C—C 链的增长,离子化效率随之提高。由此可见,CdTe 量子点作为基质, 有助于提高待测物质谱峰强度,极大地降低了检出限。

为了进一步研究 MALDI-TOF-MS 定量测定全氟化合物,本实验初步考察了同位素内标在 MALDI-TOF-MS 定量研究的可行性。由图 2 可见,无论在何种基质条件下,<sup>13</sup> C<sub>4</sub>-PFOS<sup>-</sup> 的质谱峰强度与 PFOS<sup>-</sup> 峰强度接近 1:1,同位素内标基本不受基质影响。因此,选择合适的同位素内标物,可以实现 MALDI-TOF-MS 准确定量分析。定量方法的研究将在今后的实验中进一步深入探讨。 **3.3** 离子化机理探讨

MALDI-TOF-MS 发展了近 30 年,但是关于 MALDI-TOF-MS 的离子化机理一直存在争论,而且使用 不同的基质,其离子化机理也有所不同。Shroff 认为 DMAN 基质类似"质子海绵"在离子化过程中易夺 取质子,从而形成负离子的质谱峰<sup>[19]</sup>。关于 CdTe 量子点辅助离子化全氟化合物的过程,作者认为: Auger 效应与电子捕获是其主要的离子化机理。如图 3 所示,当 CdTe 量子点在激光辐照下,作为一种





Fig.2 Mass spectra of perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorodecane sulfonate (PFDS), perfluorohexane sulfonate (PFHxS) and perfluoroheptane sulfonate (PFHpS) using (a)  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA), (b) 1 &-bis(dimethylamino) naphthalene (DMAN) and (c) CdTe quantum dots; PECs: Perfluorinated compounds

半导体材料,发生光电反应,电子从价带跃迁至导带,当导带有大量电子存在时,由于相邻电子的斥力作用,一部分回到空穴,另外一部分会跃迁至更高导带,造成颗粒表面溢出电子,被吸附在 CdTe 量子点颗粒表面的全氟化合物利用,产生电子诱导离子化,形成负离子峰。此外,导带的电子迅速回到空穴的过程释放热量,也有助于解吸颗粒表面的样品,两个过程同时完成离子化。

Yang 等曾通过在基质中添加 KSCN 抑制电子回到空穴,从而抑制 Auger 效应发生,结果表明,离子 化效率明显降低,从而证明 CdTe 光电效应产生的电子与样品的离子化有直接关系<sup>[9]</sup>。为进一步证明 电子捕获离子化机理<sup>[20]</sup>对于全氟化合物离子化的作用,选择不同长度 C—C 链的全氟化合物,拟合 4 种全氟化合物的质谱峰最大值对应碳原子数的曲线。如图 4 所示,随着全氟化合物中碳原子数的增 加,质谱峰强度呈线性增长的趋势。由此推测,碳链不同,其捕获电子的能力不同,才会产生不同的离子 化效率。而且碳链越长,其捕获电子的能力越强,离子化效率也越高。



图 3 CdTe 颗粒 Auger 效应示意图 Fig.3 Schematic of Auger effect of CdTe particles 1.4 1.4 1.2 1.0 0.8 0.6 6 7 8 9 10 11Number of carbon atom



## 4 结论

第2期

CdTe 量子点作为一种新型无机基质,可直接 用于全氟辛烷磺酸(PFOS),全氟癸烷磺酸(PFDS),全氟己烷磺酸(PFHxS)和全氟庚烷磺酸(PFHpS)等 全氟化合物的 MALDI-TOF-MS 分析。与传统有机基质比较,具有提高质谱峰强度等优点。

#### 致谢 感谢日本东京首都大学藤野竜也副教授对本研究的帮助与指导。

### References

1 Tanaka K , Waki H , Ido Y , Akita S , Yoshida Y , Yoshida Y. Rapid Commun. Mass Spectrom. , 1988 , 2: 151-153

- 2 Yang M , Fujino T. Chem. Phys. Lett. , 2013 , 576: 61-64
- 3 Yang M , Fujino T. Chem. Phys. Lett. , 2014 , 592: 160-163
- 4 Yuan M, Shan Z, Tian B, Tu B, Yang P, Zhao D. Micropor. Mesopor. Mater., 2005, 78(1): 37-41
- 5 Watanabe T , Kawasaki H , Yonezawa T , Arakawa R. J. Mass. Spectrom. , 2008 , 43(8): 1063-1071
- 6 WEI Jun-Ying , ZHANG Yang-Jun , TAN Feng , LIU Hui-Ling , WANG Jing-Lan , CAI Yun , QIAN Xiao-Hong. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2007, 35(1): 1-7
  卫军营,张养军,谭峰,刘慧玲,王京兰,蔡耘,钱小红.分析化学,2007,35(1): 1-7
- 7 Kinumi T, Saisu T, Takayama M, Niwa H. J. Mass Spectrom. , 2000, 35: 417-422
- 8 YANG Meng-Rui, WANG Min, TANG Xiao-Yan, ZHOU Jian, MAO Xue-Fei. Chinese J. Anal. Chem., 2015, 43(7): 1058-1062
  - 杨梦瑞,王敏,汤晓艳,周剑,毛雪飞.分析化学,2015,43(7):1058-1062
- 9 Yang M , Fujino T. Anal. Chem. , 2014 , 86(19): 9563-9569
- 10 Lin A Y, Panchangam S C, Lo C. Environ. Pollut. , 2009, 157: 1365-1372
- 11 Mattsson K , Rignell-Hydbom A , Holmberg S , Thelin A , Jonsson B A , Lindh C H , Sehlstedt A , Rylander L. Environ. Res. , 2015 , 142: 148-154
- 12 Liu B, Zhang H, Yao D, Li J, Xie L, Wang X, Wang Y, Liu G, Yang B. Chemosphere, 2015, 138: 511-518
- 13 Liu X , Yu Y , Li Y , Zhang H , Ling J , Sun X , Feng J , Duan G. Anal. Chim. Acta , 2014 , 844: 35-43
- 14 Onghena M, Martinez-Moliner Y, Picó Y, Campins-Falcó P, Barceló D. J. Chromatorgr. A, 2012, 1244: 88-97
- 15 Luque N, Gómez-Ballesteros A, Leeuwen S V, Rubio S. J. Chromatorgr. A, 2010, 1217: 3774-3782
- 16 Zabaleta I, Bizkarguenaga E, Prieto A, Zarragoitia-Ortiz M. J. Chromatorgr. A, 2015, 1387: 13-23
- 17 Nordstrom A, Apon J V, Uritboonthai W, Go E P, Siuzdak G. Anal. Chem. , 2006, 78(1): 272-278
- 18 Cao D , Wang Z , Han C , Cui L , Hu M , Wu J , Liu Y , Cai Y , Wang , H , Kang Y. Talanta , 2011 , 85: 345-352
- 19 Shroff, R, Rulíšek L, Doubsky J, Svatoš A. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2009, 106(25): 10092-10096
- 20 Song L , Wellman A D , Yao H , Adcock J. Rapid Commun. Mass Spectrom. , 2007 , 21: 1343-1351

## Cadmium Telluride Quantum Dots as Matrix for MALDI-TOF-MS Analysis of Perfluorinated Compounds

YANG Meng-Rui , WANG Min\* , ZHOU Jian , TANG Xiao-Yan , MAO Xue-Fei , WANG Tong-Tong

(Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Key Laboratory of Agro-Product Quality and Safety, Chinese Academy of Agriculture, Beijing 100081, China)

**Abstract** Cadmium telluride quantum dots (CdTe QDs) as a novel inorganic matrix were applied in matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometric (MALDI-TOF-MS) analysis of perfluorinated compounds including perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorodecane sulfonate (PFDS) and perfluorohexane sulfonate (PFHxS) and perfluoroheptane sulfonate (PFHpS), and its performance was investigated and compared with conventional organic matrix involving  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) and 1 &-bis(dimethylamino) naphthalene (DMAN) under the same mass spectrometric conditions. In the experiment, the analytes and matrix were mixed on the sample plate. The crystal of analyte and matrix was excited by using 337-nm laser after the solvent was evaporated, and was detected under negative ion mode of MALDI-TOF-MS. The results demonstrated that CdTe QDs with high UV absorption could be an efficient inorganic matrix for enhancement of peak intensity in MALDI-TOF-MS analysis of perfluorinated compounds. Additionally, mechanism of ionization process was briefly discussed.

**Keywords** Cadmium telluride quantum dots; Matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry; Perfluorinated compounds

(Received 5 August 2015; accepted 11 November 2015)