



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 雷射脫附質譜法應用於環境毒物之分析

### Applications of Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry in the Analysis of Environmental Toxicants

計畫編號：NSC 90-2113-M-009-030

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：陳月枝 交通大學應用化學系

計畫參與人員：孫美娟，林亞玄，鄧建勳 交通大學應用化學系

#### 一、中文摘要

本計劃成功地組合雷射脫附質譜法為固相微萃取法的偵測方法。並且利用壬基苯酚聚乙二醇及苯苝等水中微量的環境污染物為樣品，證明此新方法的可行性。本計劃所採用的雷射脫附質譜法為一稱為 SALDI 的質譜法。SALDI 的基質組成主要由微米大小的碳粉末混以適量的 SALDI 液體(即 15%蔗糖/甘油溶於等體積的甲醇而成)。碳粉的功能是當做吸收雷射能量及傳遞能量的介質，使得分析物能夠順利進行脫附游離的過程，形成氣相離子。因此以碳材質為成份的鉛筆筆心在此被選用為固相微萃取法中吸附水中微量分析物的探針，筆心吸附水中微量分析物後，刮取表面碳粉再混以 SALDI 液體即可進行質譜分析。利用 SPME-SALDI 對水中微量的壬基苯酚聚乙二醇的分析，得到的最低偵測極限為在 ppt 的範圍。

關鍵詞：雷射脫附質譜法、固相微萃取法、壬基苯酚聚乙二醇、苯苝

#### Abstract

A new method, based on a combination of solid phase microextraction (SPME) and surface-assisted laser desorption/ionization (SALDI) mass spectrometry, has been developed in this project. Environmental toxicants such as alkylphenol-ethoxylate surfactants and benzo(a)pyrene contaminated in water were used for the sample to demonstrate this method. SALDI is a laser

desorption/ionization method, which uses a mixture of  $\mu\text{m}$ -sized carbon powder (graphite or activated carbon) as the SALDI solid and 15% sucrose/glycerol in an equal volume of methanol (SALDI liquid) as the SALDI matrix. The carbon powder works as the medium for transfer of laser energy into the sample to promote the desorption/ionization process. Polycrystalline graphites, *i.e.* pencil leads, were used as sorbents in the SPME method to extract trace alkylphenol-ethoxylate surfactants from water. The powder, obtained by scraping the graphite surface, was then mixed with the SALDI liquid and SALDI analysis was performed. The detection limit for nonylphenyl-polyethylene glycol ether by use of this procedure is in the low nanogram per liter range.

**Keywords:** Laser desorption mass spectrometry, SPME, Nonylphenyl polyethylene glycol ether, Benzo(a)pyrene

#### 二、緣由與目的

固相微萃取法於 1989 年由 Belardi 及 Pawliszyn 等人發明後<sup>1</sup>，已大量被使用在環境微量污染物的分析<sup>2</sup>，而質譜和層析法也常被使用為固相微萃取法濃縮後的偵測方法。GC 和 GC/MS 通常用來直接偵測固相微萃取法吸附的高揮發性及低極性的分析物<sup>3-6</sup>，而具低揮發性及高極性的微量物質則經固相微萃取探針吸附後，可直接連接到 LC 及 LC/MS 進行分析<sup>7-12</sup>。

對於以快速篩選大量樣品的目的而言，固相微萃取法應可以直接和質譜連結以省去需先進行純化分離的層析步驟。例如被吸附在固相微萃取探針上的高揮發性，低極性的分析物，可利用加熱升溫的方法直接進行熱脫附後，利用電子撞擊游離法及化學游離法將樣品游離，並導入質譜儀分析。而低揮發性及高極性的樣品分子則可採用電噴灑游離法及基質輔助雷射脫附游離質譜法直接進行游離化分析。

但是將固相微萃取法直接與基質輔助雷射脫附游離質譜法連接會遇上一些困難，首先如何將固相微萃取法吸附探針上的吸附樣品導入基質輔助雷射脫附游離質譜法的樣品製備是一項具相當難度的挑戰，其次傳統的基質輔助雷射脫附質譜法中所用的基質通常在低分子量( $m/z < 600$ )處會有相當強的基質背景干擾，而一般利用固相微萃法為分析方法的樣品分子其質量範圍常常落在這個質量範圍，因此在質譜上辨認樣品的分子離子峰時會產生一些困擾。因此，能夠和固相微萃取法結合的雷射脫附質譜法應該和固相微萃取法具有相當好的相容性，且又能提供低背景干擾。而表面輔助雷射脫附游離質譜法(Surface-assisted Laser Desorption/Ionization (SALDI) Mass Spectrometry)具有相當低的基質背景離子，因此符合和固相微萃取法結合的要件之一，至於SALDI和固相微萃取法的相容性，則要考慮到固相微萃取法探針的選取。在此我們選用以碳材質為成份的鉛筆筆心為固相微萃取探針，以適用於SALDI中碳粉為SALDI基質的組成成份之一的要求。並以非離子界面活性劑壬基酚類及苯苝(benzo(a)pyrene)為分析樣品，證明SPME-SALDI連結的可行性。

### 三、結果與討論

圖1為SPME-SALDI結合的示意圖，即先將SPME碳材質探針先置於有磁石攪拌之萃取溶液(10mL)中，萃取一預定時間後拿出此探針將表面之碳粉刮下，加入適量SALDI液體，即可送入質譜進行偵測。以壬基酚類之非離子性界面活性劑為例，利用此法萃取10mL之含100ppb的壬基酚類，在萃取1個小時後，可以得到如圖2a的質譜圖，即一群兩兩相差質量44的離子峰，因為此類的非離子界面活性劑為一系列相同官能基的高分子混合物。在萃取2小時後，分析物之離子峰群有顯著的增加(如圖2b)。圖2c則是在未經萃取下，直接取0.5 $\mu$ L的100ppb之壬基酚與0.5 $\mu$ L的SALDI基質混合所得圖譜，在未經萃取濃縮下100ppb的濃度是無法以SALDI直接進行分析。我們也嘗試以更低的濃度去測試SPME-SALDI組合方法的可行性，結果發現在較低的濃度(10ppt)時，所需的萃取時間需要更長(2hr)，而在更低濃度(100pg/L,10mL)時，則需在約14小時萃取後，才能看到訊號如圖3所示，3a為萃取5小時，3b則為萃取14小時後所得之分析物分子離子峰。

我們也另外嘗試以苯苝(benzo(a)pyrene)為水中微量的分析物進行SPME的萃取，由SALDI進行分析。結果發現這個方法也同樣對這類多環芳香性化合物有用的。但是由於受限於鉛筆心表面的物性，所能吸附的樣品類型有限，因此如要擴展SPME-SALDI在各種分析物的應用，則需進一步修飾探針表面，才能達成目標。

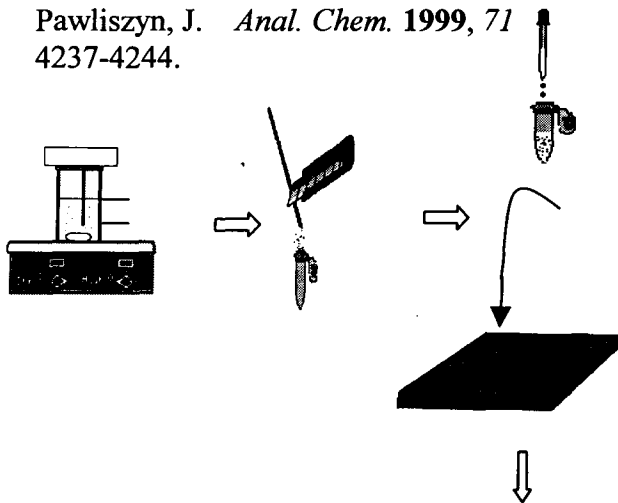
### 四、計畫成果自評

目前，初步的SPME-SALDI結果已以海報形式發表於九十年度的化學年會及本年度第五十屆美國質譜年會，部分結果並已寫成完整的英文論文，發表於 *Rapid*

*Commun. Mass Spectrom.* (2002, 16: 1243-1247), 其他結果正著手整理, 準備撰寫投至國外期刊。

五、參考文獻

1. Belardi, R. P.; Pawliszyn, J. *Water Pollut. Res. J. Can.* **1989**, *24*, 179-191.
2. Pawliszyn, J. *Applications of Solid Phase Microextraction*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1999**.
3. Yu, X.; Yuan, H.; Gorecki, T.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2998-3002.
4. Lavine B. K.; Ritter, J.; Moores A. J.; Wilson, M.; Faruque, A.; Mayfield, H. T. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 423-431.
5. Staerk, U.; Kulpamn, W. R. *J. Chromatogr. B.* **2000**, *745*, 399-411.
6. Mester, Z.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A.* **2000**, *873*, 107-115.
7. Wu, J.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 55-63.
8. Gou, Y.; Eister, R.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A.* **2000**, *873*, 137-147.
9. Aranda R.; Krus, A.; Burk, R. C. assessment of polycrystalline graphite as sorbents for solid-phase microextraction of nonionic surfactants *J. Chromatogr. A.* **2000**, *888*, 35-41.
10. Wu, Y.-C.; Huang S.-D. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 310-318.
11. Yuan, H.; Mester, Z.; Lord, H.; Pawliszyn, J. *J. Anal. Toxicol.* **2000**, *24*, 718-725.
12. Kaataoka, H.; Narimatsu, S.; Lord, H. L.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4237-4244.



MS Analysis

圖 1、SPME-SALDI 樣品製備程序

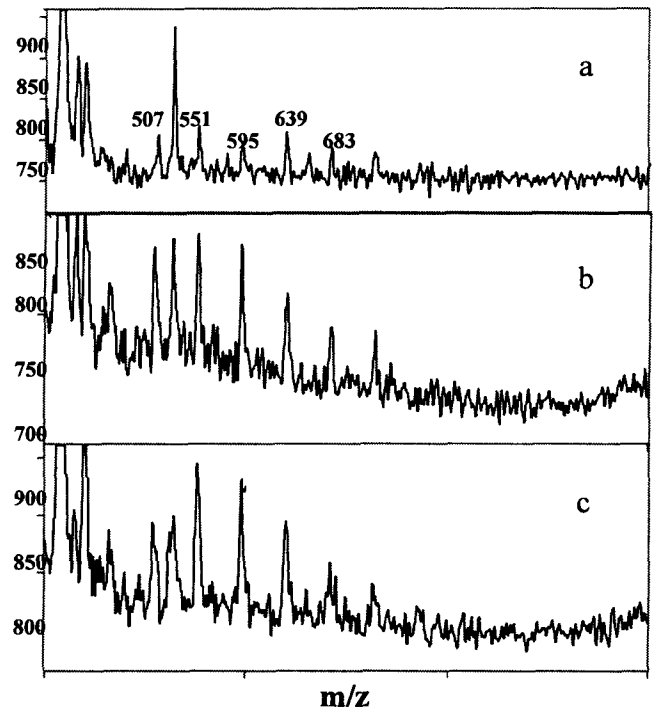


圖 2、SPME-SALDI 質譜圖萃取 10 mL 中微量的壬基苯酚聚乙二醇(NPPG, 10 ng/L) (a) 1 小時 (b) 2 小時 (c) 5 小時 NPPG: Nonyl Phenyl Polyethylene Glycol  $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$

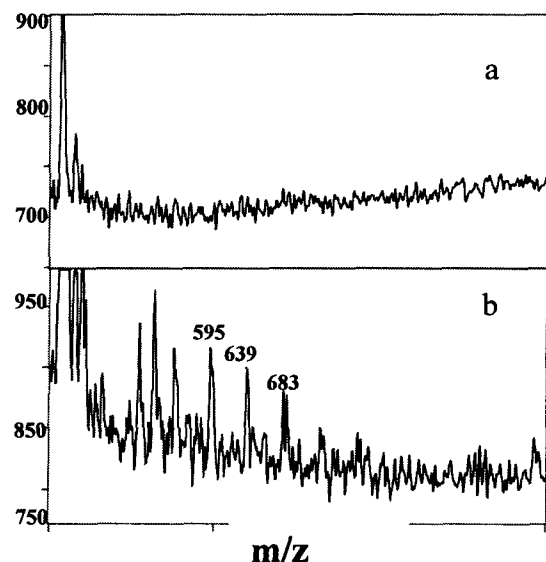


圖 3、SPME-SALDI 質譜圖萃取 10 mL 中微量的壬基苯酚聚乙二醇 (NPPG, 100 pg/L) (a) 5 小時 (b) 14 小時