



(12) 发明专利申请

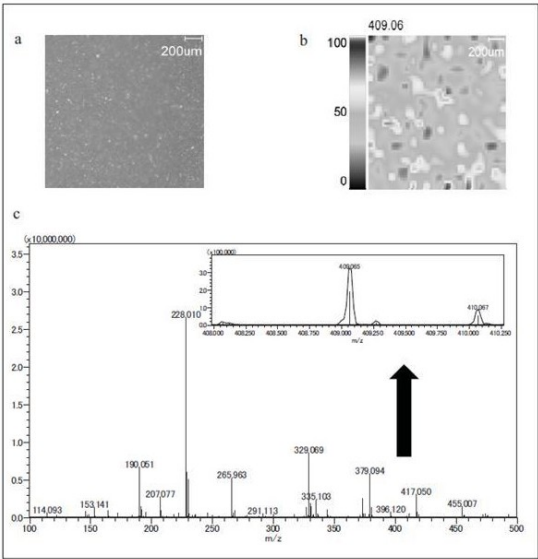
(10) 申请公布号 CN 116930008 A
(43) 申请公布日 2023. 10. 24

(21) 申请号 202311198317.6
(22) 申请日 2023.09.18
(71) 申请人 华东理工大学
地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号
(72) 发明人 杨雪瑞 周磊 石梦瑶 王芳芳
修光利 申鹏林 徐航 金妍
赵骏 周嘉榕
(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002
专利代理师 余永莉
(51) Int.Cl.
G01N 15/00 (2006.01)
G01N 27/64 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称
一种用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法及其应用

(57) 摘要
本发明涉及一种用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法,包括以下步骤:S1,将黑碳均匀覆盖于导电双面胶上,通过滴加有机物溶液、风干,得到表面附着有机物的黑碳;S2,对有机物在黑碳表面进行原位质谱识别检测方法的探索,包括:基质种类、基质涂覆方式、喷涂厚度、激光斑点直径及激光强度的优化;S3,采用筛选得到的优化条件,进行MALDI-MSI成像检测。根据本发明提供的方法,通过成像基质的筛选、基质涂覆方式的选择、基质喷涂厚度及仪器参数设定的优化,使目标物质的信号强度提升,成像热图更加清晰直观,实现有机物在黑碳表面的原位识别检测,本发明还提供了一种原位质谱应用于大气颗粒物表面有机污染物检测的应用方法。



1. 一种用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法在大气颗粒物表面有机污染物检测中的应用,其特征在于,用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法包括以下步骤:

S0,制备:通过生物质玉米秸秆的不完全燃烧制得黑碳;

S1,制样:采用万能表测量氧化铟锡载玻片的导电面,并将导电双面胶贴附于其表面,导电双面胶尺寸为 $0.5\text{cm}\times 0.5\text{cm}$,将黑碳平铺在导电双面胶上,并用药匙轻轻按压固定,重复平铺、按压固定黑碳三次,保证黑碳均匀覆盖于导电双面胶上,通过重复上述步骤,分别称取处理前后的载玻片质量,测定每个导电双面胶上样品黑碳量为 $1.00\pm 0.05\text{mg}$,随后通过滴加有机物溶液、风干,得到表面附着有机物的黑碳;

S2,采用MALDI-MSI仪器对有机物在黑碳表面进行原位质谱识别检测方法的探索,包括以下子步骤:

a) 基质种类的筛选优化:对 α -氰基-4-羟基肉桂酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,4,6-三羟基苯乙酮三种基质进行优化选择,选取在目标质荷比下信号干扰强度最小的 α -氰基-4-羟基肉桂酸基质为最优基质;

b) 基质涂覆方式的筛选优化:在每个黑碳样品上滴加 $2\mu\text{L}$ 苯菌酮溶液,重复五次并每次用实验室小型风扇辅助干燥 10min ,避免黑碳的吸湿性对成像结果的影响;采用选定的最优基质 α -氰基-4-羟基肉桂酸,分别采用干滴法、喷枪法、升华法将所述最优基质均匀涂覆到所述黑碳样品表面,选取信号强度较高且重现性好的涂覆方式为最优涂覆方式;其中,干滴法为每次在黑碳表面滴加有机物后,均滴加 $2\mu\text{L}$ 基质溶液并用小型风扇辅助干燥 10min ;喷枪法为取预先配制好的 5mL 基质溶液装入喷枪的枪杯中,控制枪口风量阀及枪尾出液阀至喷速最低,喷涂 20s 且间歇 10min 干燥,重复喷涂 10 层;升华法为在升华仪狭缝腔体内装入适量的基质粉末,设定基质厚度 $0.8\mu\text{m}$,升华温度 250°C ,启动基质升华仪,运行时间共计 $3\text{min}58\text{s}$;

c) 基质喷涂厚度的筛选优化:采用选定的最优基质、最优涂覆方式,采用 $0.6\mu\text{m}$ - $1.2\mu\text{m}$ 之间不同的基质涂覆厚度,选取质谱信号强度最高的涂覆厚度为最优涂覆厚度;

d) MALDI-MSI激光斑点直径及激光强度的筛选优化:采用选定的最优基质、最优涂覆方式、最优涂覆厚度,分别采用 $50\mu\text{m}$ - $150\mu\text{m}$ 之间的多个激光斑点直径及 61.5% - 87.1% 之间的多个激光强度,在优化参数范围内分析物的质谱信号强度随着激光能量的增加而增加,确定最优激光斑点直径及激光强度;

S3, MALDI-MSI成像检测:采用步骤S2筛选得到的优化条件,对所述黑碳样品表面的有机物进行原位质谱识别检测。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,子步骤a)还包括:对基质在金属靶板上结晶的形态进行考察,基质结晶越细小均匀,在成像中更易于获得高质量的MALDI-MSI图像。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,子步骤c)包括:分别设置 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 喷涂厚度进行基质涂覆,即可完成喷涂厚度参数的实验优化。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,子步骤d)包括:分别设置仪器参数组合: $50\mu\text{m}$ 、 61.5% , $75\mu\text{m}$ 、 71.0% , $90\mu\text{m}$ 、 77.5% , $100\mu\text{m}$ 、 80.5% , $150\mu\text{m}$ 、 87.1% 进行成像检测,同时综合考虑过高的激光强度对仪器寿命造成的影响,实现最优激光斑点直径及激光强度的确定。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,以有机污染物苯菌酮作为待测目标物质,将苯菌酮固体溶于体积比为 $1:1$ 的ACN/ H_2O 中制得 $200\mu\text{mol/L}$ 的苯菌酮溶液,然后将苯菌酮

溶液滴加于黑碳样品的表面,每次滴加量为 $2\mu\text{l}$,重复滴加5次,以 α -氰基-4-羟基肉桂酸为基质,选择升华法涂覆,涂覆厚度为 $1.0\mu\text{m}$,MALDI-MSI仪器参数设定为激光斑点直径 $90\mu\text{m}$,激光强度77.5%,在质荷比为409.065时可进行苯菌酮在黑碳表面的原位质谱识别检测。

一种用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及分子成像技术领域,更具体地涉及一种用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法及其应用。

背景技术

[0002] 黑碳(Black Carbon,BC)来自于生物质不完全燃烧产生的一类细颗粒物,是仅次于二氧化碳引起全球气候变暖的重要物质。黑碳属于黑色吸收类气溶胶,它经产生后排入大气中,由于其强吸湿性和高吸附性,使其易与表面的污染物发生直接或间接性作用,改变黑碳的物理化学性质,对大气光化学反应速率有着重要的作用。因此,开展黑碳(BC)表面有机污染物的原位识别方法研究,对于其物化特性及转化行为具有重要的意义。

[0003] 目前,检测大气颗粒物表面有机物的主流方法通常有色谱-质谱联用法和红外光谱法等。前者主要是将目标污染物质从存在媒介上洗脱下来,结合色谱-质谱联用技术对污染物质进行检测分析。即使该技术同样可检测到目标质荷比的物质,但却改变了污染物的存在媒介,这并不利于对污染物在媒介上的后续行为转化进行研究。红外光谱法主要是根据大气颗粒物表面基团的变化进行原位分析,但该技术的分辨率低,且对低含量物质难以检测。其次,一些新兴技术,如表面增强拉曼技术也用于颗粒物表面的原位监测,该技术虽然不需要对待测物质进行提取,但其所使用的基质一般较贵且不能重复利用。

[0004] 中国发明专利CN114705748A公开了一种用于小麦叶片表面苯菌酮的质谱成像检测方法,众所周知的是,农作物叶片在检测制样中容易摘取和剪裁、且不易受到基质喷涂的影响,较容易实现原位定量技术,然而,如何将其应用于大气颗粒物中有机物的定性识别仍然存在较大的技术难度。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法及其应用,从而弥补现有技术大气颗粒物表面有机物原位成像检测方法存在局限性和不足的问题。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0007] 根据本发明的第一方面,提供一种用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法,包括以下步骤:S1,制样:将黑碳均匀覆盖于导电双面胶上,随后通过滴加有机物溶液、风干,得到表面附着有机物的黑碳;S2,采用MALDI-MSI仪器对有机物在黑碳表面进行原位质谱识别检测方法的探索,包括以下子步骤:a)基质种类的筛选优化:对 α -氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)、2,5-二羟基苯甲酸(DHB)、2,4,6-三羟基苯乙酮(THAP)三种基质进行优化选择,选取在目标质荷比下信号干扰强度最小的基质为最优基质;b)基质涂覆方式的筛选优化:采用选定的最优基质,分别采用干滴法、喷枪法、升华法将所述最优基质均匀涂覆到所述黑碳样品表面,选取信号强度较高且重现性好的涂覆方式为最优涂覆方式;c)基质喷涂厚度的筛选优化:采用选定的最优基质、最优涂覆方式,采用0.6 μ m-1.2 μ m之间不同的基质

涂覆厚度,选取质谱信号强度最高的涂覆厚度为最优涂覆厚度;d)MALDI-MSI激光斑点直径及激光强度的筛选优化:采用选定的最优基质,最优涂覆方式,最优涂覆厚度,分别采用50 μ m-150 μ m之间的多个激光斑点直径及61.5%-87.1%之间的激光强度,在优化参数范围内分析物的质谱信号强度随着激光能量的增加而增加,确定最优激光斑点直径及激光强度;S3,原位检测:采用步骤S2筛选得到的优化条件,对所述黑碳样品表面的有机物进行原位质谱识别检测。

[0008] 根据本发明,所述黑碳通过生物质玉米秸秆的不完全燃烧制得。

[0009] 优选地,步骤S1包括:将黑碳平铺在导电双面胶上,并用药匙轻轻按压固定,重复平铺、按压固定黑碳三次,保证黑碳均匀覆盖于导电双面胶上。

[0010] 优选地,子步骤a)包括:将 α -氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)、2,5-二羟基苯甲酸(DHB)固体分别溶解于ACN/H₂O(1:1,V/V)中形成10mg/mL的基质溶液;将2,4,6-三羟基苯乙酮(THAP)固体溶解于MeOH/ACN(1:1,V/V)中形成10mg/mL的基质溶液,每次使用前均将基质溶液超声30min助溶。

[0011] 优选地,子步骤a)还包括:对基质在金属靶板上结晶的形态进行考察,基质结晶越细小均匀,在成像中更易于获得高质量的MALDI-MSI图像。

[0012] 优选地,子步骤b)中,干滴法为在黑碳表面每次滴加有机物后,均滴加2 μ L基质溶液并用小型风扇辅助干燥10min;喷枪法为取预先配制好的5mL基质溶液装入喷枪的枪杯中,控制枪口风量阀及枪尾出液阀至喷速最低,喷涂20s且间歇10min干燥,重复喷涂10层;升华法为在升华仪狭缝腔体内装入适量的基质粉末,设定基质厚度0.8 μ m,升华温度250 $^{\circ}$ C,启动基质升华仪,运行时间共计3min58s。

[0013] 优选地,子步骤c)包括:分别设置0.6 μ m、0.8 μ m、1.0 μ m、1.2 μ m喷涂厚度进行基质涂覆,即可完成喷涂厚度参数的实验优化。

[0014] 优选地,子步骤d)包括:分别设置仪器参数组合:50 μ m、61.5%,75 μ m、71.0%,90 μ m、77.5%,100 μ m、80.5%,150 μ m、87.1%进行成像检测,同时综合考虑过高的激光强度对仪器寿命造成的影响,最终实现最优激光斑点直径及激光强度的确定。

[0015] 根据本发明的一个优选方案,以有机污染物苯菌酮作为待测目标物质,将苯菌酮固体溶于ACN/H₂O(1:1,V/V)中制得200 μ mol/L的苯菌酮溶液,将苯菌酮溶液滴加于黑碳样品的表面,每次滴加量为2 μ L,重复滴加5次,以 α -氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)为基质,选择升华法涂覆,涂覆厚度为1.0 μ m,MALDI-MSI仪器参数设定为激光斑点直径90 μ m,激光强度77.5%,在质荷比(m/z)为409.065时可进行苯菌酮的原位质谱识别检测。

[0016] 应当理解的是,除了苯菌酮之外,对于其他有机污染物按照本发明方法也可实现原位识别检测。成像质谱MALDI-MSI技术是以质谱为基础,对质谱结果进行可视化图像呈现的技术。原则上对于一般质谱有信号的有机物,皆可通过本发明的方法进行识别检测。

[0017] 根据本发明的第二方面,提供一种如上面所述的用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法在大气颗粒物表面有机污染物检测中的应用。

[0018] 应当知晓的是,传统分析方法预处理步骤繁琐、周期长,难以实现黑碳表面有机物的原位检测,另外传统光谱法识别误差大,难以实现有机污染物的准确识别。成像质谱技术属于一种新兴技术,一般用于毒理切片等分析中,它的优势在于快速,原位,不需要复杂的预处理进行有机污染物的识别,同时可以看到有机物空间成像分布。截止到目前为止,现有

技术均还未报道将成像质谱技术应用于大气颗粒物表面有机物的检测。

[0019] 本发明的关键发明点在于,首次将成像质谱技术成功应用于黑碳表面有机物的检测,由于不涉及样品的提取和分离,可在较短的时间内实现对样品表面有机物分子的原位质谱检测。本发明开发了一种用于黑碳表面有机物检测的原位成像识别方法,通过成像基质的筛选、基质涂覆方式的选择、基质喷涂厚度及仪器参数设定的优化,使目标物质的信号强度提升,成像热图更加清晰直观,实现有机物在黑碳表面的原位识别检测。更进一步地,本发明还提出将该方法用于大气颗粒物表面有机污染物的检测与分析。总之,本发明提出了一种利用成像质谱仪(MALDI-MSI)原位识别黑碳表面有机污染物的检测方法,通过将分子物质进行成像定位以此达到原位分析与识别的目的,具有操作简便、成本低且准确性高的特点。

[0020] 综上所述,根据本发明提供的一种用于黑碳表面有机物检测的原位质谱识别方法及其应用,通过优化条件的使用一方面提高了检测目标有机污染物的信号值,另一方面也改善了成像的质谱峰;该方法无需对大气颗粒物表面有机污染物质进行前处理,便可以实现有机物质的原位分析与识别,这有利于黑碳表面有机物的后续行为转化研究,具有广泛的利用价值。

附图说明

[0021] 图1是实施例3中采用方法初探,测定黑碳表面有机物质的质谱信号图,基质CHCA,喷涂方式干滴法,检测模式正离子;

[0022] 图2A是实施例4中正离子检测模式下CHCA的基质背景质谱信号图;

[0023] 图2B是实施例4中正离子检测模式下DHB的基质背景质谱信号图;

[0024] 图2C是实施例4中正离子检测模式下THAP的基质背景质谱信号图;

[0025] 图3是实施例4中三种基质在苯菌酮检测峰值处的信号干扰强度图,检测模式正离子,空间分辨率200 μm ;

[0026] 图4是实施例4中三种基质在金属靶板上的结晶分布状况,检测模式正离子,空间分辨率200 μm ;

[0027] 图5是实施例4中采用三种涂覆方式测定的苯菌酮离子信号强度,基质CHCA,检测模式正离子;

[0028] 图6是实施例4中关于基质升华仪在不同喷涂厚度下测定苯菌酮离子信号强度的质谱峰,基质CHCA,检测模式正离子;

[0029] 图7是实施例4中关于MALDI-MSI仪器在不同激光斑点直径及激光强度下苯菌酮离子信号强度的质谱峰,基质CHCA,检测模式正离子;

[0030] 图8中的a是实施例5中采用优化条件测定黑碳表面苯菌酮的光学成像图,基质CHCA,喷涂方式升华法,检测模式正离子,空间分辨率200 μm ;b是实施例5中采用优化条件测定黑碳表面苯菌酮的信号及强度分布图,基质CHCA,喷涂方式升华法,检测模式正离子,空间分辨率200 μm ;c是实施例5中采用优化条件测定黑碳表面苯菌酮的质谱信号图,基质CHCA,喷涂方式升华法,检测模式正离子。

具体实施方式

[0031] 以下结合具体实施例,对本发明做进一步说明。应理解,以下实施例仅用于说明本发明而非用于限制本发明的范围。如非特殊说明,实施例中所用的技术手段为本领域常规操作,或按照仪器设备厂商所建议的实验方法。实施例中使用的试剂和材料如无特殊说明均可从商业途径获得。

[0032] 实施例1 黑碳样品的制备

[0033] 黑碳的主要来源是生物质的不完全燃烧。本实施例中所选用的生物质为玉米秸秆,将玉米秸秆不完全燃烧后产生的碳渣,经碾磨过筛后放置于玻璃干燥器中储存即可得到黑碳。

[0034] 黑碳的制备具体过程如下:将预先收集好的玉米秸秆晾晒2天,在65℃下烘干至完全干燥,随后将玉米秸秆渣研磨至2cm厚度并装入密封袋内备用。取适量经上述干燥处理后的玉米秸秆渣放入石英舟中,并将石英舟放入管式炉内。在管式炉中预先通入氮气20min,吹出石英管中残留的空气来限制氧气的含量。管式炉的操作设定为从20℃升温40min后至120℃,然后继续升温48min后至600℃,其次在此温度下停留2h,最后降温40min后至30℃。整个热解过程于无氧环境下进行,热解停止后冷却至室温取出,即可得到黑色固体状的黑碳。经上述处理后的黑碳放置研钵中继续研磨至粉末状,随后经过筛处理(400目筛)并收集于棕色玻璃瓶中,最终放置干燥器中储存。

[0035] 黑碳制样用于成像检测的具体操作步骤如下:首先采用万能表测量氧化铟锡(ITO)载玻片(该载玻片为MALDI-MSI仪器配套使用的载玻片)的导电面,并将导电双面胶贴附于其表面,导电双面胶尺寸为0.5cm×0.5cm。其次,将黑碳平铺在导电双面胶上,并用双头药匙的平头铲轻轻按压固定。按照上述操作流程重复平铺、按压固定黑碳三次,保证黑碳均匀覆盖于导电双面胶上。通过重复上述步骤,分别称取处理前后的载玻片质量,测定每个导电双面胶上样品黑碳量为 $1.00 \pm 0.05\text{mg}$,将吸附后的黑碳用于后续的实验检测中。

[0036] 实施例2 有机污染物的配制

[0037] 本实施例中所选用的有机污染物为苯菌酮,该种有机污染物是农作物培育过程中常见的农药之一。应当理解的是,除了苯菌酮之外,对于其他有机污染物按照本发明流程也可实现原位识别检测。在将苯菌酮施于农作物表面发生作用的同时,不可避免地会挥发至大气中,从而直接或间接性的影响大气颗粒物表面的成分。苯菌酮溶液的配制如下:将苯菌酮固体溶于ACN/H₂O(1:1,V/V)中制得200μmol/L的苯菌酮溶液。每次使用前均放置于液晶超声波清洗器(昆山洁力美超声仪器有限公司)中超声30min助溶,使用结束后放置于冰箱中4℃保存。

[0038] 实施例3 方法初探

[0039] 方法初探是决定该实施例可行性的先决条件,是对MALDI-MSI原位识别黑碳表面有机污染物检测方法的可行性分析与验证。方法初探的具体实施步骤如下:黑碳样品的制备同实施例1,在黑碳样品表面每次滴加2μL苯菌酮溶液,重复五次并在每次滴加苯菌酮后,均需滴加2μL的CHCA基质溶液并用实验室小型风扇辅助干燥10min,避免黑碳的吸湿性对成像结果的影响。等待完全干燥后于正离子模式下进行MALDI-MSI测样分析。图1是本实施例中采用方法初探,测定黑碳表面有机物质的质谱信号图,结果显示质荷比(m/z)为409.056时可测得苯菌酮的信号。初步研究发现利用成像质谱技术可以实现有机物苯菌酮在黑碳表

面的检测,说明该方法对有机物在颗粒物表面的分布测定从技术上是可行的。

[0040] 实施例4 优化方案的筛选

[0041] 1) 基质种类的筛选优化

[0042] 基质对待测分析物的质谱信号强度产生关键性的影响,同时对成像的离子化效率十分重要。在本实施例中将对三种常用于正离子检测的基质进行优化选择,分别为 α -氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)、2,5-二羟基苯甲酸(DHB)、2,4,6-三羟基苯乙酮(THAP)基质。基质的具体配制方式为:将CHCA、DHB固体分别溶解于ACN/H₂O(1:1,V/V)中形成10mg/mL溶液;THAP固体溶解于MeOH/ACN(1:1,V/V)中形成10mg/mL溶液,每次使用前均将基质溶液超声30min助溶。

[0043] 考虑到基质的背景信号可能会对目标分析物的测定产生干扰,因此在本实施例中首先用移液枪分别取1 μ L的CHCA、DHB和THAP滴于金属靶板上,待其干燥后测定背景信号强度。MALDI-MSI质谱仪器参数设定为:激光强度71.0%,激光斑点直径75 μ m,检测器电压1.75KV,频率1000Hz,激光点数1000 shots,200 $^{\circ}$ C下的真空参数(RP/TI/TOF)为92.0Pa/2.1e⁻²Pa/1.2e⁻⁴Pa。图2A是本实施例中正离子检测模式下CHCA的基质背景质谱信号图。图2B为正离子检测模式下DHB的基质背景质谱信号图。图2C给出了正离子检测模式下THAP的基质背景质谱信号图。结果表明CHCA在m/z为300-500的范围内具有更干净的基质背景。在优化实验中,以有机污染物苯菌酮作为待测目标物质,并在其目标质荷比下(m/z=409.0651)分析了背景的信号干扰强弱。图3是本实施例中三种基质在苯菌酮检测峰值处的信号干扰强弱,空间分辨率200 μ m。结果表明CHCA基质在m/z=409.0651检测峰值处的信号干扰强度最小。

[0044] 基质晶体的均匀性对于获得高像素分辨率和高质量的离子图像至关重要,因而有必要对基质在金属靶板上结晶的形态进行考察。图4中展现了在空间分辨率200 μ m下,三种基质的结晶情况,结果表明DHB基质结晶呈针状,而CHCA、THAP基质结晶呈颗粒状,相比较而言CHCA基质结晶更细小均匀,在成像中更易于获得高质量的MALDI-MSI图像,因此CHCA作为最佳基质用于后续的成像检测中。

[0045] 2) 基质涂覆方式的筛选优化

[0046] 黑碳样品的制备同实施例1,在优化涂覆方式的实验中,仍以有机污染物苯菌酮作为待测目标物质。在本实施例中基质选用CHCA,通过对干滴法、喷枪法以及升华法三种基质涂覆方式进行筛选,以此提高成像空间分布图像的质量。每种涂覆方式设置4个平行样,在每个黑碳样品上滴加2 μ L苯菌酮溶液,重复五次并每次用实验室小型风扇辅助干燥10min,避免黑碳的吸湿性对成像结果的影响。

[0047] 3) 基质涂覆方式的优化

[0048] 干滴法:在黑碳表面每次滴加苯菌酮后,均需滴加2 μ L的CHCA基质溶液并用实验室小型风扇辅助干燥10min,待完全干燥后测样。喷枪法:取预先配制好的5mL CHCA基质溶液装入商业喷枪(Platinum 0.2-千代田-日本)的枪杯中,控制枪口风量阀及枪尾出液阀至喷速最低,喷涂20s且间歇10min干燥,重复喷涂10层,完全干燥后测样。升华法:直接在升华仪(iMLayerTM, 岛津,日本)狭缝腔体内装入适量的CHCA粉末,设定基质厚度0.8 μ m,升华温度250 $^{\circ}$ C。经设定后启动基质升华仪,运行时间共计3min58s,取出样品后进行MALDI-MSI质谱分析。

[0049] 图5是三种涂覆方式测定下的苯菌酮信号强度对比图,结果表明苯菌酮信号强度最强的涂覆方法为喷枪法,约是干滴法的4~5倍,其次为升华法,约是干滴法的2~3倍。升华法是直接将固体状基质进行升华,由于缺少溶剂的辅助导致分析物难以解析,造成其检测信号强度低于喷枪法。同时,本方案对三种方法的精密度进行了测定,结果表明变异系数均在20%以下,其中变异系数最低的为升华法(CV%=1.24%),这与该方法能够实现精准控制有关。考虑到实验结果的重现性,本发明中将选取信号强度较高且重现性好的升华法为最优涂覆方式。

[0050] 4) 仪器参数的优化

[0051] 本发明中主要对优化后的使用仪器进行了参数优化,包括基质升华仪喷涂厚度和MALDI-MSI成像步长的优化试验。

[0052] 4.1) 喷涂厚度的优化

[0053] 本实施例中关于基质升华仪喷涂厚度的优化试验步骤如下:含目标污染物苯菌酮的黑碳样品制备及基质的涂覆方式同上,将CHCA粉末装入升华仪狭缝腔体内并调整激光光源,分别设置0.6 μ m、0.8 μ m、1.0 μ m、1.2 μ m喷涂厚度进行基质涂覆,即可完成升华仪喷涂厚度参数的实验优化。图6是基质升华仪在不同喷涂厚度下的信号强度图,结果表明分析物的质谱信号强度在一定范围内随着基质涂覆厚度的增加而明显提升。实施案例优化结果:升华仪基质喷涂厚度为1.0 μ m时,苯菌酮的质谱信号强度最高,因此选择1.0 μ m做为最佳涂覆厚度。

[0054] 4.2) MALDI-MSI激光斑点直径及激光强度的优化

[0055] 本实施例中关于MALDI-MSI激光斑点直径及激光强度的优化试验步骤如下:制备5个含目标污染物苯菌酮的黑碳样品,在最优基质涂覆厚度1.0 μ m下进行升华基质,待操作完成后进行MALDI-MSI成像检测。本发明中将以MALDI-MSI激光斑点直径及与之匹配的最优激光强度进行二者的同步优化,分别设置仪器参数组合(50 μ m,61.5%)、(75 μ m,71.0%)、(90 μ m,77.5%)、(100 μ m,80.5%)、(150 μ m,87.1%)进行成像检测。图7是MALDI-MSI仪器在不同激光斑点直径及激光强度下的信号强度图,结果表明在优化参数范围内分析物的质谱信号强度随着激光能量的增加而增加。考虑到MALDI-MSI仪器的使用寿命,控制过高的激光强度可以减少仪器的损伤,因此推荐使用激光斑点直径90 μ m,激光强度77.5%为最适的仪器参数。

[0056] 实施例5 优化条件用于黑碳表面有机物的原位检测

[0057] 将苯菌酮溶液滴加于黑碳表面,每次滴加量为2 μ l,重复滴加5次。基质CHCA选择升华法涂覆,涂覆厚度为1.0 μ m。MALDI-MSI仪器参数设定:激光斑点直径90 μ m,激光强度77.5%。图8中的a是采用优化条件,在空间分辨率200 μ m下测定黑碳表面苯菌酮的光学成像图;图8中的b是采用优化条件,在空间分辨率200 μ m下黑碳表面苯菌酮的信号及强度分布图;图8中的c是测定黑碳表面苯菌酮的质谱信号图。结果表明在优化条件下,质荷比(m/z)为409.065时可测得苯菌酮的信号,其质谱峰和信号强度均得到了明显的改善,这对黑碳表面有机物的测定及分析具有实际应用价值。

[0058] 综上所述,本发明首先制备了表面附着有机物苯菌酮的玉米秸秆黑碳,然后通过对比3种常用于正离子检测模式下有机基质的背景信号及其在目标检测物苯菌酮质荷比处的质谱峰干扰情况,筛选出最佳基质;接着,根据不同涂覆方式下苯菌酮的质谱信号强弱确定基质的最佳涂覆方式;设置不同喷涂厚度选择最适喷涂厚度;然后设置不同的激光斑点

直径及激光强度,优化仪器参数;最后,运用该优化条件成功实现了对黑碳表面有机物的原位检测。

[0059] 以上所述的,仅为本发明的较佳实施例,并非用以限定本发明的范围,本发明的上述实施例还可以做出各种变化。凡是依据本发明申请的权利要求书及说明书内容所作的简单、等效变化与修饰,皆落入本发明专利的权利要求保护范围。本发明未详尽描述的均为常规技术内容。

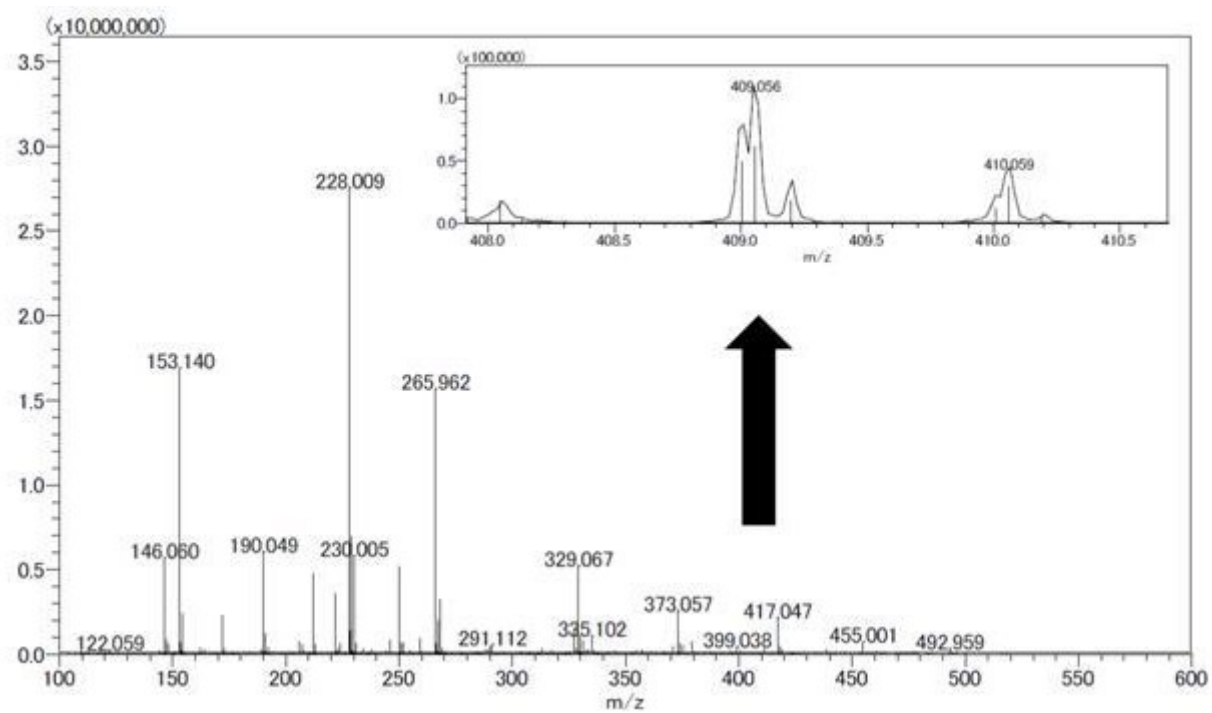


图 1

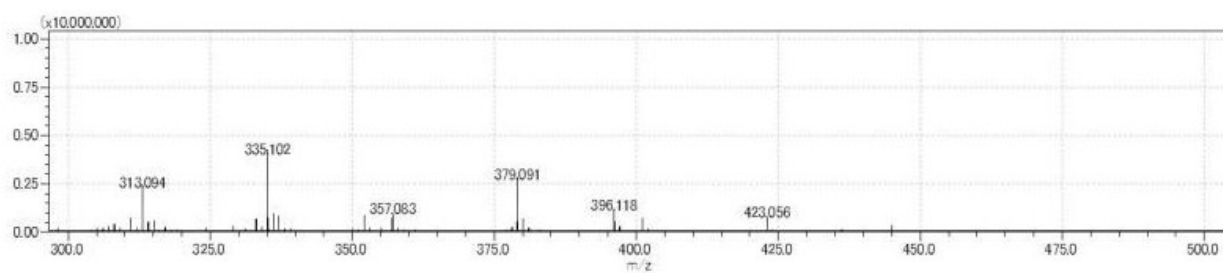


图 2A

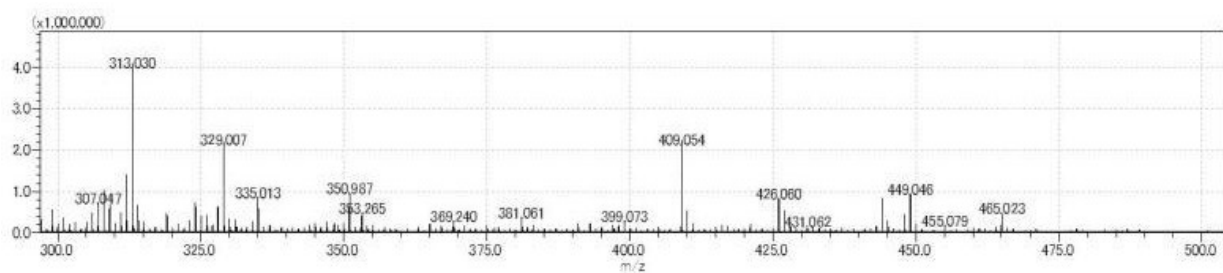


图 2B

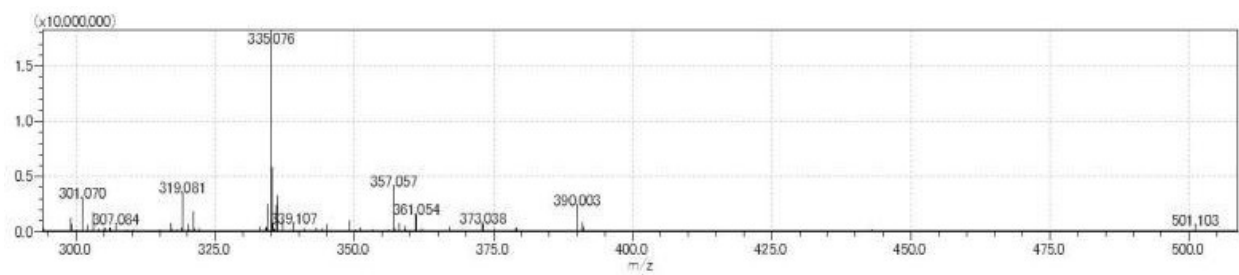


图 2C

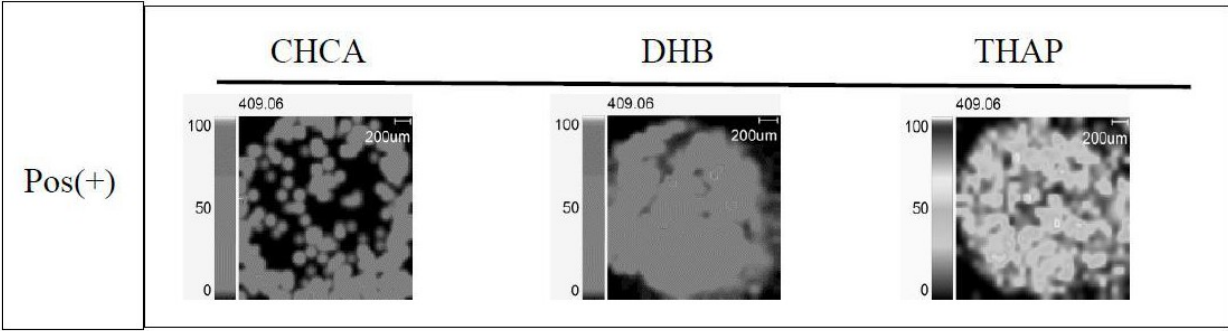


图 3

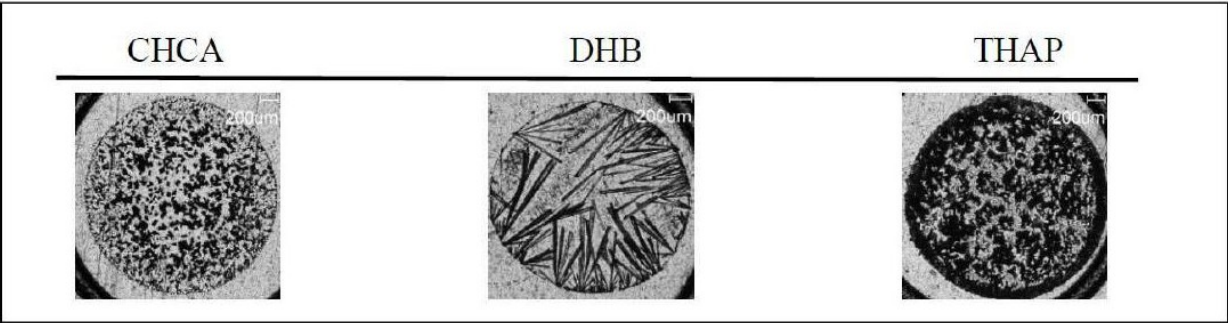


图 4

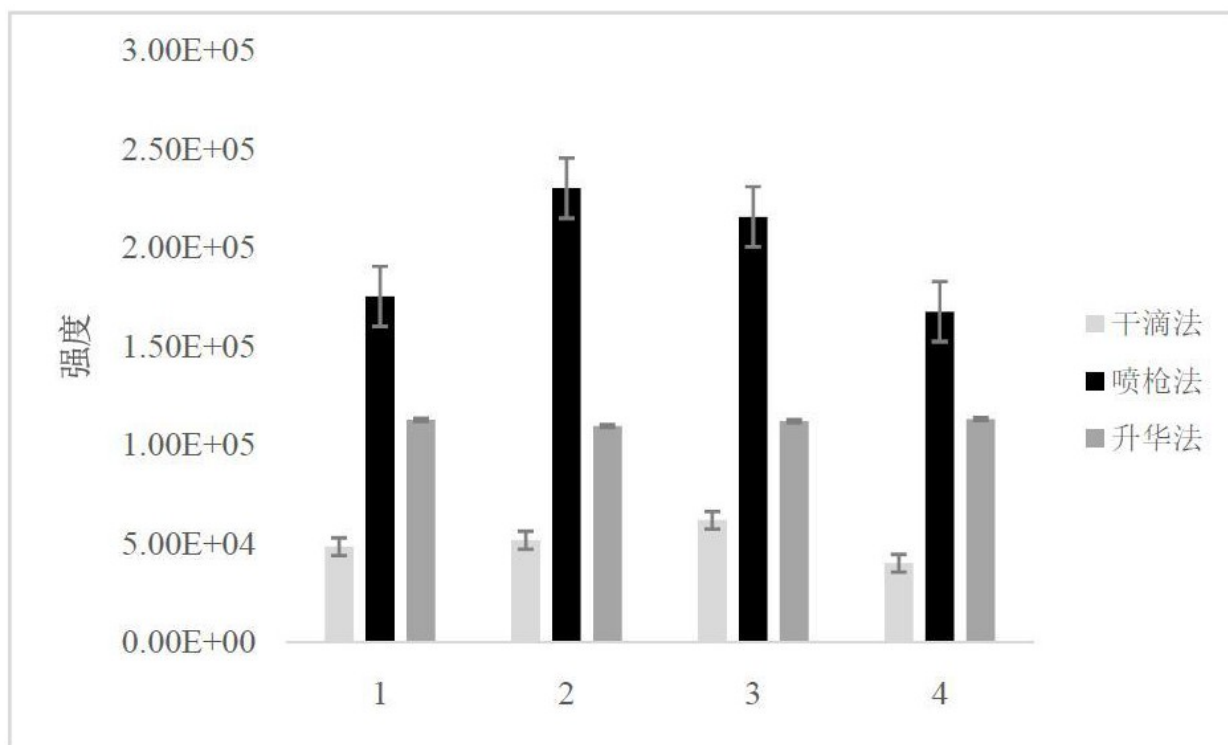


图 5

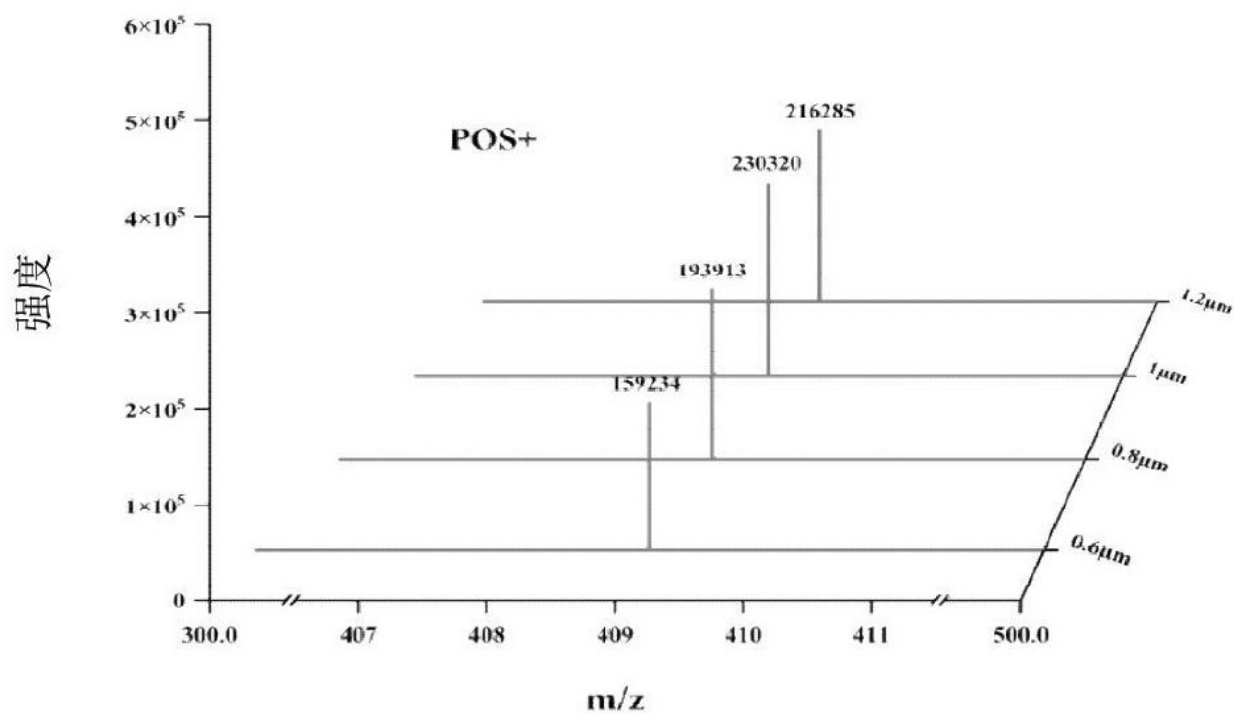


图 6

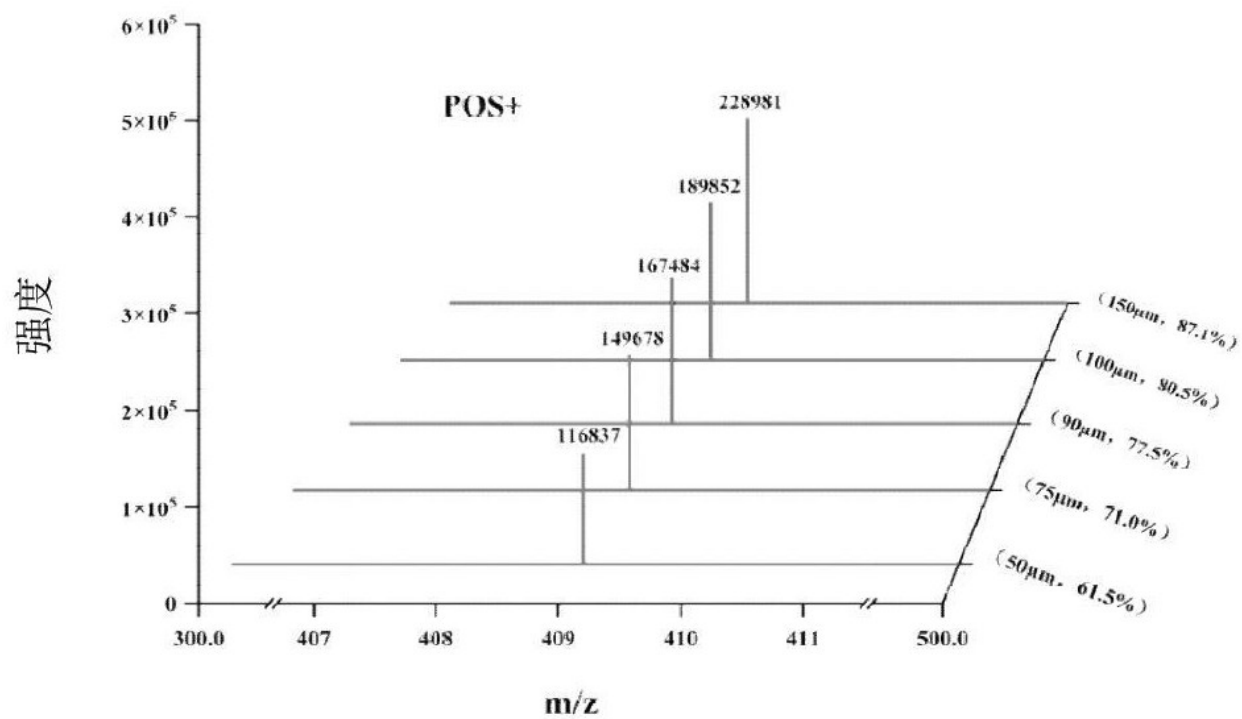


图 7

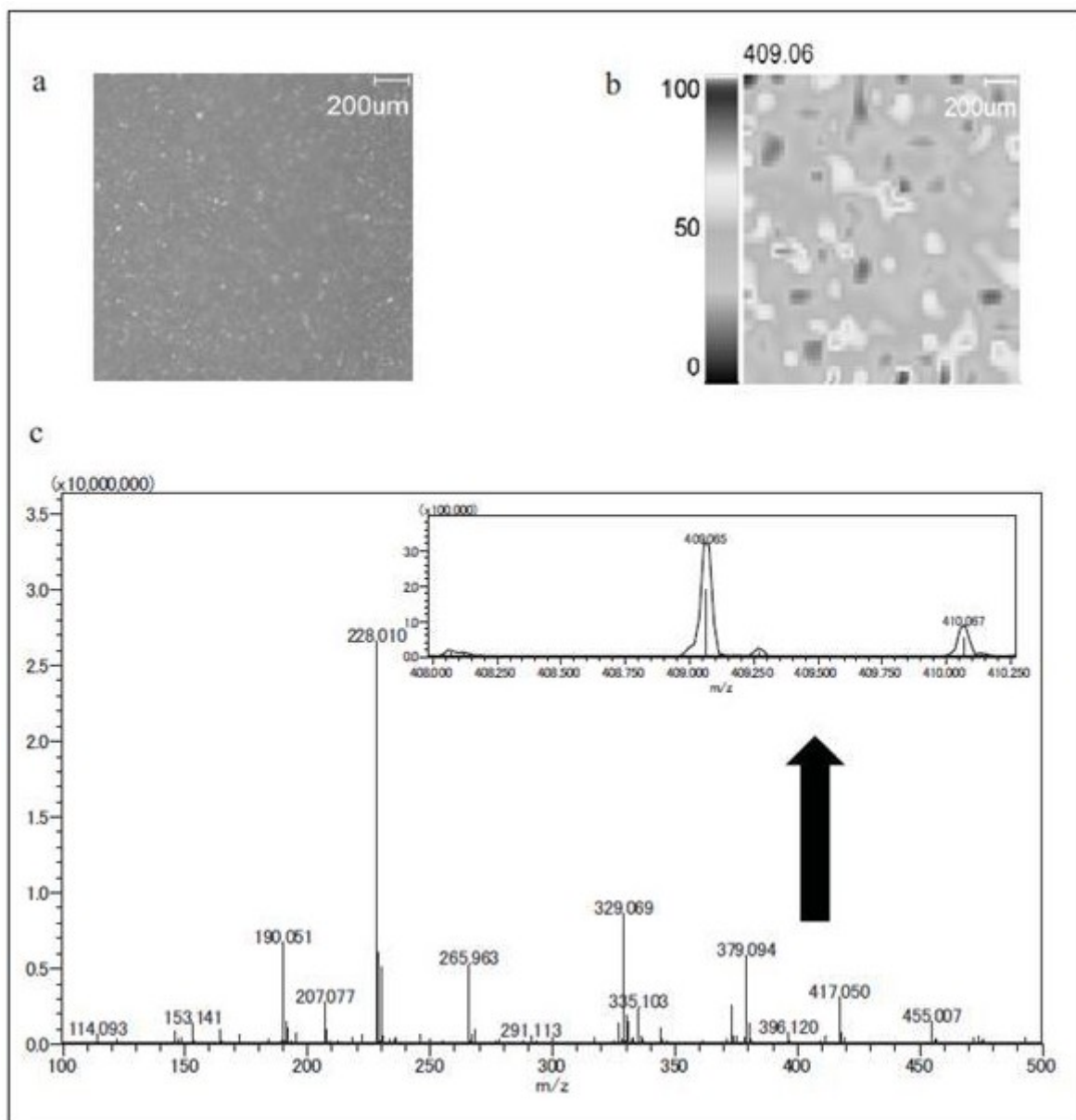


图 8