

精确质量数在单四极杆质谱 定性分析农药中的应用

李雪生^{1,2}, 李子昂¹, 王正全¹, 李卫健³, 潘灿平¹

(1. 中国农业大学理学院应用化学系, 北京 100193; 2. 广西大学农药与环境毒理研究所, 南宁 530005;
3. 北京绿绵科技有限公司, 北京 100193)

摘要 利用 MassWorks 软件对 GC/MS 采集的目标农药谱图进行校正后, 实现了在单位分辨率质谱上测定 6 种农药化合物的精确质量数, 质量误差小于 0.02; 在精确质量数基础上, 进一步采用同位素峰形校正检索技术 (CLIPs), 实现了对目标农药分子式的准确识别, 建立了在单位分辨率质谱上准确测定农药小分子化合物的方法, 提高了单位分辨率质谱的定性能力. 通过对丙草胺及吡蚜灵两种农药的质谱碎片所获得的 MassWorks 精确质量数及元素组成推导其质谱碎裂机理, 通过对碎片的精确质量数测定可提高对目标物定性的准确性.

关键词 精确质量数; 元素组成; MassWorks 软件; 离子碎裂机理; 农药

中图分类号 O657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)12-2383-07

质谱可通过测定精确质量得到物质元素组成及分子式信息, 是识别或确证化合物的重要工具. 单四极杆气-质联用仪因具有价格便宜、操作简单、灵敏度高和适用性广等特点, 在环境^[1]、药物与医学^[2~6]、食品安全^[7,8]和其它领域得到了广泛应用, 已成为常规分析仪器之一. 在未知物的定性领域, 通过谱库检索或质谱高精度元素组成以获得可能的匹配结果, 再结合经验, 特别是相关碎片信息和其它谱学的结果, 甚至通过人工合成去确证一个未知化合物. 但谱库检索或元素组成预测出的结果并不一定可靠, 且因谱库容量的有限性及未能得到及时更新或新化合物不断涌现而得到错误的结果, 目前可被用于准确的相对分子质量测量的仪器有扇形场质谱仪、傅里叶变换-离子回旋共振 (FT-ICR) 质谱仪、飞行时间 (TOF) 质谱仪和 Orbitrap 质谱仪^[9,10].

但这些高分辨质谱仪价格昂贵, 且使用及维护成本高昂, 使其在测定准确相对分子质量的应用中受到限制.

很多元素都具有同位素且在自然界的丰度为一个固定值, 可将质谱图中同位素峰的相对丰度用于准确相对分子质量的校正计算. 美国 Cerno Bioscience 公司^[11~13]利用同位素规律开发出一种用于校正计算准确相对分子质量的软件 MassWorks, 该软件通过建立校正函数方程, 并将同位素效应、仪器噪音过滤及峰形补偿纳入函数方程中^[14], 经过计算校正 RAW SCAN 模式质谱图并获得精确相对分子质量值. MassWorks 可以处理各种单分辨力 GC/MS 或 LC/MS 采集的数据, 以获得目标物的精确质量, 并对其元素组成结果进行准确识别, 最终对目标物进行定性确证.

该方法在药物分子及代谢产物的鉴定^[15,16]及环境与安全^[17~19]研究中已得到应用, 但在农药的定性分析中还鲜见报道.

本研究尝试在单位分辨质谱仪 GC/MS 上通过 MassWorks 校正同位素峰形从而测量多种未知农药的准确相对分子质量及其元素组成, 对农药分子进行准确定性, 并对农药产生的主要质谱碎片进行精确质量及元素组成测定, 对农药的质谱碎裂机理进行解释, 进而实现对农药的准确定性, 探讨一种在低分辨率质谱仪上对农药分子进行快速、灵敏和可靠定性分析的方法.

收稿日期: 2010-04-07.

联系人简介: 潘灿平, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事农药残留与环境毒理学的研究. E-mail: canpingp@cau.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC/MS(Agilent 公司 6890N/5973 MSD, Agilent MSD ChemStation D.01.00 SDK); EI 离子源, 电子能量 70 eV; 色谱柱(HP-5MS, 5% Phenyl Methyl Siloxane, 30.0 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m); 数据采集(Data acquisition): Raw scan; 阈值(Threshold): 0; 扫描速率(Sampling rate): 2²(A/D 样品数为 4). 全扫范围: m/z 100 ~ 400. 柱温: 60 $^{\circ}$ C (0.5 min) $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 200 $^{\circ}$ C (0.5 min) $\xrightarrow{7\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 260 $^{\circ}$ C (0.5 min) $\xrightarrow{25\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 280 $^{\circ}$ C (10 min); 进样口: 250 $^{\circ}$ C; MS Quad: 150 $^{\circ}$ C; MS 源: 230 $^{\circ}$ C.

农药标样: 哒螨灵、丙草胺、莠去津、六氯苯、灭蝇胺及 2,4-D 甲酯的纯度均在 98% 以上(国家标准物质中心), 先用少量丙酮溶解, 涡旋 2 min, 用丙酮定容, 配制浓度为 50 mg/kg 的混合标准溶液备用.

1.2 外标校正法的建立

在样品数据采集前, 单独运行 PFTBA 校正气用于 MassWorks 校正分析. 在本方法中, 设置色谱柱载气流速及其它全部质谱参数和样品分析一致. 输入运行开始后打开 PFTBA 的分钟值: 0.20 min 将阀打开, 1.2 min 将阀关闭. 设定 Solvent Delay 为 0 min; 设定 Injection source 为 Manual; 选择非程序升温, 运行时间为 1.5 min, 选择不分流进样方式, 确保该方法没有压力脉冲或色谱柱流速改变.

2 结果与讨论

2.1 农药分子量的测定

用 MassWorks 打开样品总离子流图, 以 2,4-D 甲酯的保留时间为中心, 选取 0.05 min 时间窗口, 显示其质谱图, 以 MassWorks 测定的精确质量为基准, 以离子电荷数(Charge)为 1, 质量误差(Mass tolerance)为 0.2, C, H, O, N, S, P, F, Cl 及 Br 为可能含有的元素, 推测 2,4-D 甲酯目标药物的分子式. 由于其待选分子式个数均在 6000 以上, 很难对目标物真正的分子式进行识别. 利用 MassWorks 软件对采集的一级全扫描质谱图进行校正计算, 可以获得 2,4-D 甲酯目标药物的精确质量数为 233.9720, 与理论的准确分子量误差为 0.013. 由于 MassWorks 可以极大地提高单位分辨质谱的质量精度(误差低于 0.02), 因此设定质量误差为 0.02, 以同样的元素组成为条件, 推测 2,4-D 甲酯目标药物的分子式, 可以显著地减少待选分子式的个数至 116 个, 虽然能明显降低准确识别分子式的难度, 但要从 116 个分子式中准确识别目标物的分子式, 难度仍然很大.

2.2 农药分子式的准确识别

MassWorks 有助于单位质量分辨质谱测定目标物的精确质量, 且可以进一步实现目标物分子式的准确识别. 利用 MassWorks 同位素峰形校正检索技术(CLIPs), 通过同位素峰形轮廓匹配原则, 逐一比较待选分子式的理论质谱图与仪器测得的目标物的校正质谱图, 有助于从质量数相近的分子式中筛选出真正的目标物的元素组成结果, 并将其元素组成排列于待选元素组成的前列, 实现目标物分子式的准确识别. 图 1 和表 1 均为 MassWorks 准确识别的 2,4-D 甲酯分子式的结果, 如以质量误差排序, 2,4-D 甲酯 0.013 的误差只能排在前 20 位待选分子式的第 15 位, 但由于 2,4-D 甲酯的同位素峰形与仪器获得目标物的校正同位素峰形相似度最大, 达到 97.36%, 排在全部 116 个待选分子式的第一位, 且得到不饱和度值为 5 的信息也可进一步对结构进行确证, 从而实现了目标物分子式的准确识别. 当然, 要对其结构式进行推导还需要与化学及光谱等技术手段的进一步的结合.

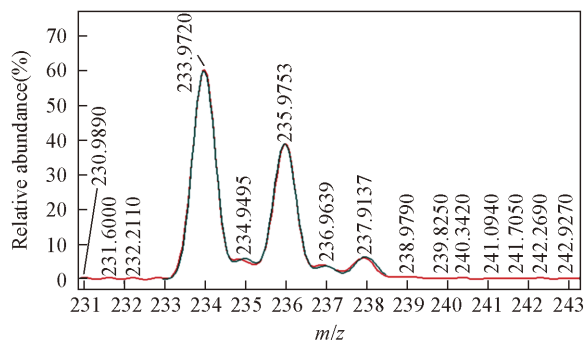


Fig. 1 Accurate mass measurement of pesticide 2,4-D methyl ester

Table 1 Accurate elemental composition measurement for pesticide 2,4-D methyl ester

Entry	Formula	Mono isotope	Mass error/mDa	Mass error/ppm	Spectral accuracy	RMSE ^a	DBE ^b
1	C ₉ H ₈ O ₃ Cl ₂	233.985	13.0495	55.774	97.3613	52	5
2	C ₇ H ₄ O ₃ N ₂ C ₁₂	233.9599	-12.1026	-51.7266	97.2492	54	6
3	C ₆ H ₄ O ₂ N ₄ C ₁₂	233.9711	-0.8692	-3.7149	97.225	55	6
4	C ₅ H ₄ ON ₆ C ₁₂	233.9824	10.3642	44.2968	97.1737	56	6
5	C ₃ ON ₈ C ₁₂	233.9572	-14.7879	-63.2038	96.5571	68	7
6	C ₁₁ H ₄ N ₂ C ₁₂	233.9752	3.1536	13.4784	96.5414	68	10
7	C ₂ N ₁₀ C ₁₂	233.9684	-3.5545	-15.1921	96.4267	70	7
8	C ₁₂ H ₄ OC ₁₂	233.9639	-8.0798	-34.5333	96.3402	72	10
9	C ₅ H ₈ O ₆ C ₁₂	233.9698	-2.2066	-9.431	95.9026	81	1
10	C ₄ H ₈ O ₅ N ₂ C ₁₂	233.981	9.0268	38.5807	95.7884	83	1
11	C ₂ H ₄ O ₅ N ₄ C ₁₂	233.9559	-16.1253	-68.9199	94.9464	100	2
12	CH ₄ O ₄ N ₆ C ₁₂	233.9671	-4.8919	-20.9082	94.7959	103	2
13	H ₄ O ₃ N ₈ C ₁₂	233.9783	6.3415	27.1035	94.6367	106	2
14	C ₂ H ₁₂ O ₈ C ₁₂	233.9909	18.9228	80.8763	93.919	120	-4
15	CH ₈ O ₉ C ₁₂	233.9545	-17.4627	-74.636	93.1539	135	-3
16	H ₈ O ₈ N ₂ C ₁₂	233.9658	-6.2293	-26.6243	92.9994	138	-3
17	H ₇ O ₁₂ Cl	233.9626	-9.3966	-40.1612	79.3055	408	-3
18	C ₂ H ₃ O ₉ N ₂ Cl	233.9527	-19.2926	-82.4568	78.7004	420	2
19	CH ₃ O ₈ N ₄ Cl	233.9639	-8.0592	-34.4451	78.5856	422	2
20	C ₄ H ₇ O ₉ Cl	233.9779	5.8595	25.0437	78.556	423	1

a. RMSE is the root mean squared error between the calibrated spectrum and the theoretical spectrum; *b.* DBE is double bond equivalents.

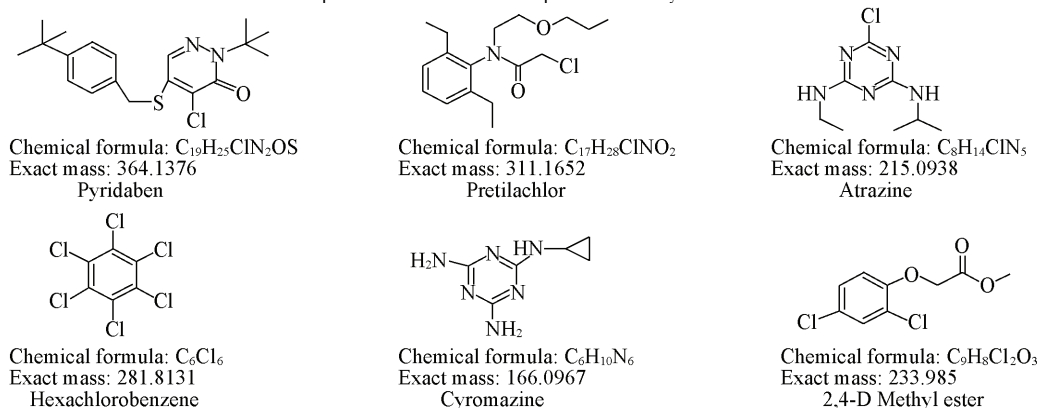
2.3 其它目标农药的识别

采用上述方法对其它 5 个农药化合物所对应质谱峰的精确分子量及元素组成进行识别, 发现 5 个色谱峰的保留时间在 9 ~ 19 min 之间, 分子量及信噪比(*S/N*) 分别在 150 ~ 400 及 50 ~ 300 之间. 采用同样方法, MassWorks 软件可准确地识别 5 个随机选取目标农药的精确质量数, 分别为 281.8187, 215.0811, 166.0867, 311.1530 及 364.1576, 待测化合物经 MassWorks 处理所得结果见表 2, 6 种目标物的元素组成结果均列在待选化学式的第一位, 所选目标农药的准确质量数及元素组成均得到准确确定. 结合所得精确分子量及元素组成信息, 在农药范畴内可很容易地对随机选取的 5 个色谱峰所对应的化合物进行定性, 它们分别为六氯苯、莠去津、灭蝇胺、丙草胺(和/或丁草胺)和吡蚜灵(图 2).

Table 2 Accurate elemental composition measurement for six pesticides

Formula	<i>t_R</i> /min	Rank *	Accurate mass	Mono isotope	Mass error/mDa	Mass error/ppm	Spectral accuracy	RMSE	DBE
C ₉ H ₈ O ₃ Cl ₂	8.45	1	233.9850	233.9720	13.0495	55.774	97.3613	52	5
C ₆ Cl ₆	9.12	1	281.8131	281.8187	-5.5837	-19.8132	98.9807	149	4
C ₈ H ₁₄ N ₅ Cl	9.34	1	215.0938	215.0811	12.6732	58.9228	98.9003	40	4
C ₆ H ₁₀ N ₆	9.59	1	166.0967	166.0867	9.9944	60.1755	98.7926	608	5
C ₁₇ H ₂₆ O ₂ ClN	13.34	1	311.1652	311.1530	12.2068	39.2308	96.5423	26	5
C ₁₉ H ₂₅ ON ₂ ClS	18.97	1	364.1376	364.1576	-19.9882	-54.8888	95.7317	68	8

* The rank of the elemental formula for six pesticides based on their spectral accuracy.

**Fig. 2** Chemical structure of six pesticides

经计算, 6 个农药 MassWorks 精确质量数与其理论分子量误差分别为 0.0130495, -0.0055837, 0.0126732, 0.0099944, 0.0122068 及 -0.0199882. 值得注意的是, 对于 $t_R = 13.34$ min 处的色谱峰, 在农药范畴内, 精确质量数 $M = 311.1530$, 元素组成为 $C_{17}H_{26}O_2ClN$ 且不饱和度为 5 所对应的可能有互为同分异构体的丙草胺和丁草胺, 与高分辨质谱仪一样, 仅依据精确质量数及元素构成, MassWorks 无法完成对同分异构体的准确识别.

2.4 信噪比及色谱分离度对结果的影响

对于同一个化合物, 样品的信噪比 (S/N) 越低, 测定的质量精度就越差, 从而给准确性目标物的元素组成带来困难. 从表 2 及表 3 中的数据可以看出不同化合物间的信噪比对其质量精度的影响, 选取的 6 个化合物中 S/N 最低的为 32.1 ($t_R = 9.34$ min), 最高为 296.9 ($t_R = 9.59$ min), 采用 MassWorks 测定后的精确质量数误差分别为 58.9228×10^{-6} 和 60.1755×10^{-6} , 说明在满足一定 S/N 要求后 (通常为 $S/N > 10$), 不同化合物间的质量精度误差与其 S/N 大小间无明显关系, 而是由化合物本身的结构等特性决定的. 而 $t_R = 9.59$ min 所对应农药的质量误差 (60.1755×10^{-6})、校正和理论谱图的匹配误差 ($RMSE = 608$) 均最高, 原因应在于其色谱分离不完全 (VB 峰, 分离度 $R = 0.15$) 造成不能完全分离的化合物同位素峰之间相互重叠, 从而影响同位素峰形校正结果的准确度 (图 3).

Table 3 Chromatographic peak parameters of six pesticides

Pesticide	t_R /min	S/N	Peak type *	Ion fragment, m/z						
				1	2	3	4	5	6	7
2,4-D Methyl ester	8.45	52.1	BB	199	175	166	145	133	111	
Hexachlorobenzene	9.12	181.7	BB	249	214	177	142			
Atrazine	BB9.34	32.1		200	173	125	104			
Cyromazine	9.59	296.9	VB	151	138	123	109			
Pretilachlor	13.34	78.7	BB	282	262	238	225	202	176	162
Pyridaben	BB18.97	89.9		309	207	147				

* B means the peak start or stop from the base line; V means the peak start or stop from a peak valley.

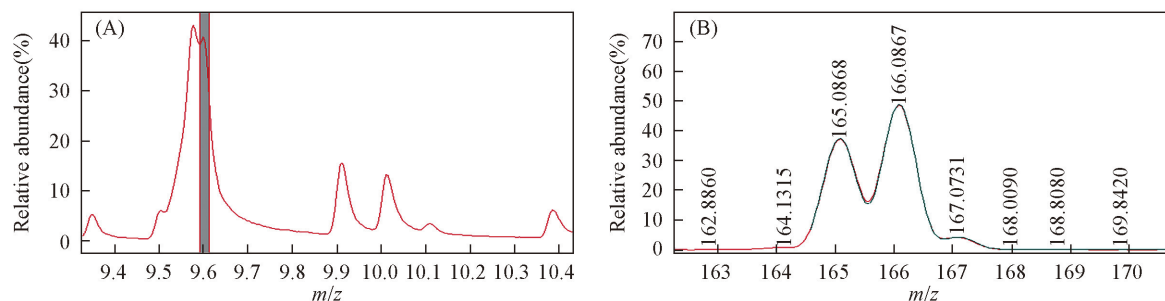


Fig. 3 Mass-scan chromatogram of cyromazine (A, $t_R = 9.59$ min) and its accurate mass measurement (B)

2.5 与谱库检索结果的比较

采用 NIST02 通用库对试验的 6 个农药质谱信息进行检索, 结果发现, 除六氯苯的匹配度较低 (39.4%) 且排在第二位外, 其它 5 个农药与谱库的匹配度均在 82.5% ~ 98.1% 之间, 且均排在第一位, 质谱碎片有很好的匹配性. 但谱库检索结果具有明显的不足: 化合物质谱碎片信息的获得必须是在标准的质谱条件 (电子能量 70 eV) 下, 且仅根据检索匹配度很难得到准确可信的结果, 特别是对于未知物或复杂结构性物质的定性, 必须结合高分辨率质谱或对质谱信息进行科学解析或与标准物质进行比对. 如芦楠等^[20]采用 NIST 谱库检索烟草中某一未知挥发性成分时发现, 其质谱峰与芳樟醇和异松油烯的匹配度分别为 90% 和 87%, 仅凭谱库检索并不能准确定性, 但通过在 GC-TOF-MS 上测得的精确质量数可推断该峰为异松油烯. 张庆芳等^[21]通过 NIST 库检索结合质谱解析, 分别对毒死蜱及氯氰菊酯的多个 γ 射线主要辐射降解产物进行结构推导, 但结果表明, 这种通过匹配度结合质谱解析对未知物结构进行确证的方法, 其结果仍然缺乏准确性. 此外, 杭义萍等^[22]研究发现, 对于芳环、稠环和小分子烃类组分的 NIST 检索结果正确率较高; 但相对分子质量较大的组分检索结果不可靠, NIST

存在着一定的局限性, 需要采用标样确证才能得出正确结果.

2.6 质谱碎裂机理研究

精确质量数 $M = 311.1530$ 对应的农药可能有互为同分异构体的丙草胺和丁草胺, MassWorks 与高分辨质谱仪一样, 仅依据精确质量数及元素构成无法对它们进行准确识别, 因此试图以丙草胺/丁草胺及吡蚜灵为例, 以说明 MassWorks 在化合物质谱碎裂行为及在同分异构体识别研究中的应用.

采用 2.1 节和 2.2 节所述的方法, 对在上述质谱条件下吡蚜灵及丙草胺/丁草胺产生的主要质谱碎片(见图 4)进行 MassWorks 精确质量数及元素组成测定, 通过所得到的精确质量数、元素组成及 DBE 等信息(表 4)并结合化合物的结构特点, 对上述 2 个农药的质谱裂解机理进行了推导, 从中判断出 $t_R = 9.59$ min 的化合物为丙草胺. 具体碎裂机理见图 5 和图 6.

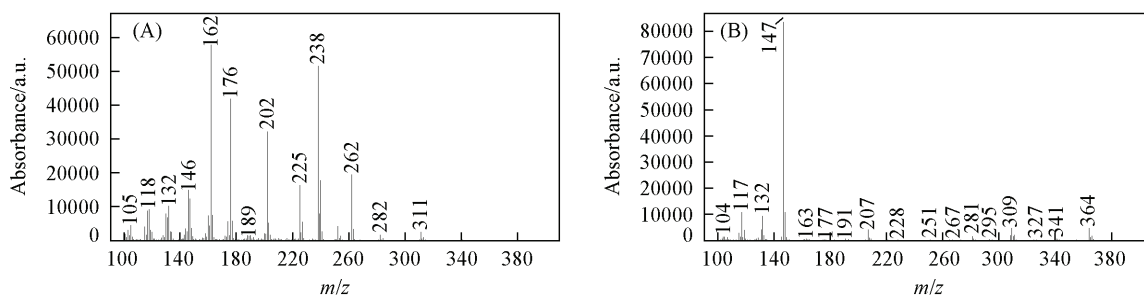


Fig. 4 GC-MS spectra of pretilachlor (A) and pyridaben (B)

Table 4 Accurate mass and elemental composition measurement for GC-EI-MS ion fragment of pretilachlor and pyridaben

Pesticide	Entry	Accurate mass	Formula	Mono isotope	Mass error/mDa	Mass error/ppm	Spectral accuracy	RMSE	DBE
Pyridaben ($M = 364$)	2	309.0816	$C_{15}H_{18}ON_2SCl$	309.0828	1.2366	4.0009	95.6928	85	7.5
	1	147.1148	$C_{11}H_{15}$	147.1174	2.5755	17.5066	98.7996	501	4.5
Pretilachlor ($M = 311$)	1	262.1730	$C_{16}H_{24}O_2N$	262.1807	7.704	29.3853	99.3653	62	5.5
	1	238.0978	$C_{13}H_{17}ONCl$	238.0999	2.0669	8.6808	99.2462	146	5.5
	1	225.0874	$C_{12}H_{16}ONCl$	225.0920	4.6419	20.6224	98.5073	90	5.0
	1	202.0966	$C_{13}H_{16}ON$	202.1224	26.0033	128.6512	98.0944	285	7.0
	2	176.0981	$C_{11}H_{14}ON$	176.1075	9.4391	53.6012	99.0461	180	5.5
	2	162.1225	$C_{11}H_{16}N$	162.1283	5.7745	35.6182	98.5639	393	4.5

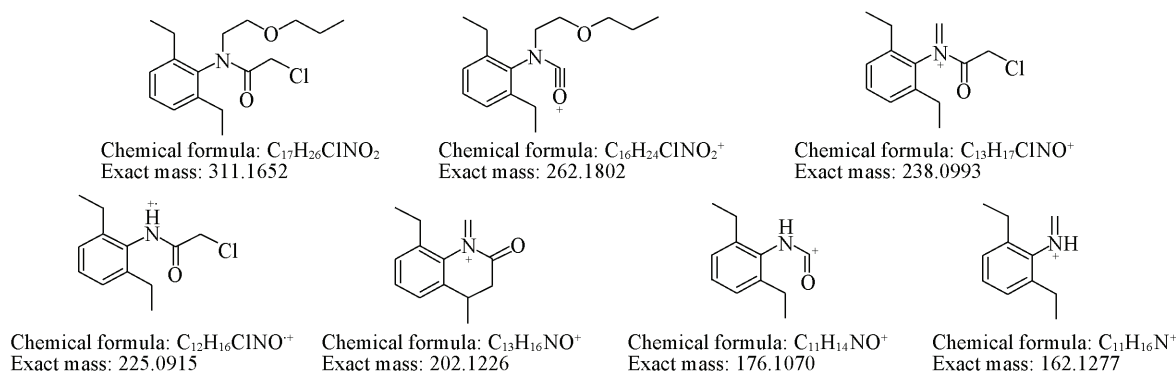


Fig. 5 Ionization and dissociation rules of pretilachlor

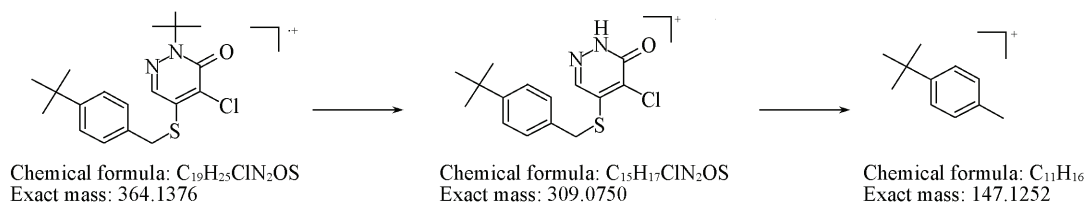


Fig. 6 Ionization and dissociation rules of pyridaben

采用 MassWorks 对丙草胺的质谱碎片进行精确质量数及元素组成测定可知, 其碎片 m/z 262 的精确质量数为 262. 1730, 元素组成为 $C_{16}H_{24}O_2N$, 质量误差为 0. 007704, 不饱和度为 5. 5, 为偶电子碎片离子, 峰形匹配度达 99% 以上, 可以推断碎片 m/z 262 对应结构为分子失去一个 $-CH_2Cl$ 基团后所得, 是在 $C=O$ 不饱和游离基中心的诱导下发生 α 断裂所至. 同样, 由碎片 m/z 238 的精确质量及元素组成测定结果, 可推断该碎片是由于同时在饱和杂原子游离基中心氮原子及氧原子的双重诱导下发生 α 断裂而形成的较稳定的偶电子碎片离子. 碎片 m/z 225 的 DBE 值为 5, 是一个奇电子离子碎片, 由元素组成测定结果推导其应为丙草胺分子离子发生氢重排至饱和杂原子 N 上后再通过 α 断裂产生的碎片离子. 而碎片 m/z 202 是在碎片 m/z 238 基础上经过氢原子重排并失去一个 HCl 后所得的碎片. 同理, 丙草胺的其它主要质谱碎片碎裂机理推导结果如图 5 所示.

从 MassWorks 测定的哒螨灵质谱碎片精确质量数及元素组成结果可知, 碎片 m/z 309 的元素组成为 $C_{15}H_{18}ON_2SCl$, 不饱和度为 7. 5, 为分子离子发生简单的 σ 断裂后失去 N 原子上的 $-C_4H_7$ 基团而形成的不稳定碎片, 丰度为 18. 0%, 易进一步裂解为基峰碎片 m/z 147, 不饱和度为 4. 5, 且由测定元素组成, 可知不含杂原子, 应是在 S 原子作用下发生 α 断裂所致(图 6).

3 结 论

MassWorks 可在四级杆质谱(GC/MS 和 LC/MS)上测定化合物的精确质量数, 在低分辨上实现高分辨的功能. 本研究利用 MassWorks 实现了在单位分辨率质谱(GC/MS)上测定农药分子的精确质量数, 利用同位素峰形校正检索技术(CLIPs), 实现了对目标化合物分子式的准确识别, 从而建立了一项在单位分辨率质谱上准确测定未知物的精确质量数及元素组成的新方法, 提升了单位分辨率质谱仪的定性能力. 在高分辨质谱仪分析中, 仅依据精确质量数及元素构成无法对互为同分异构体的化合物进行准确识别. 采用 MassWorks 软件可通过对其质谱碎片进行进一步的精确质量数确认及元素组成推导出质谱碎裂机理, 从而可实现对结构的准确区分. 虽然对于 GC-MS 数据可采用与标准谱库进行快速检索从而对目标物定性, 但谱库收录化合物数量毕竟有限, 对于新颖目标物及非标准质谱条件下获得的质谱数据则无法进行准确检索, 而对于液-质等分析手段, 目前无标准谱库可比对, GC-MS 及 LC-MS 结合 MassWorks 的应用, 可在单位分辨率质谱上建立准确测定未知物的精确质量数及元素组成的新方法, 提升并扩展了单位分辨率质谱的定性能力及应用范围.

参 考 文 献

- [1] Adalberto M. F., Fábio N. dos S., Pedro A. de P. P.. Microchemical Journal[J], 2010, **96**: 139—145
- [2] Papoutsis I. I., Athanaselis A. S., Nikolaou D. P.. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis[J], 2010, **52**(4): 609—614
- [3] Dongre G. V., Karmuse P. P., Nimbalkar M. M.. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis[J], 2005, **39**: 111—116
- [4] LIU Yue(刘悦), LIU Zhi-Qiang(刘志强), LI Hui-Lin(李慧琳), SONG Feng-Rui(宋凤瑞), LIU Shu-Ying(刘淑莹). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(9): 1727—1735
- [5] Yoshito Inoue, Toshihiro Shinka, Morimasa Ohse, Hiromichi Ikawa, Tomiko Kuhara. Journal of Chromatography B[J], 2006, **838**(1): 37—42
- [6] ZHANG Jie(张洁), YAN Li-Juan(严丽娟), LIN Lin(林琳), CHEN Wen-Gui(陈文贵), SONG Xiu-Yu(宋秀宇), YAN Xiao-Mei(颜晓梅), HANG Wei(杭伟), HUANG Ben-Li(黄本立). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(11): 2171—2173
- [7] Agüera A., de Kok A.. Comprehensive Analytical Chemistry[J], 2005, **43**: 339—368
- [8] QIAN Min(钱敏), LIU Jian-Zhen(刘坚真), BAI Wei-Dong(白卫东), CAI Pei-Dian(蔡培钿). China Condiment(中国调味品)[J], 2009, **9**(34): 101—104
- [9] McLuckey S. A., Wells J. M.. Chem. Rev. [J], 2001, **101**: 571—606
- [10] Ma S. G., Chowdhury S. K., Alton K. B.. Curr. Drug Metab. [J], 2006, **7**: 503—523
- [11] Zhao X. G., Gu Z. M., Gu M.. Proc. 53rd ASMS Conf. Mass Spectrometry and Allied Topics[C], San Antonio, 2005: Poster No. 067
- [12] Gu M., Wang Y. D., Zhao X. G.. Proc. 53rd ASMS Conf. Mass Spectrometry and Allied Topics[C], San Antonio, 2005: Poster No. 050

- [13] Gu M., Wang Y. D., Zhao X. G., Gu Z. M.. Rapid Commun Mass Spectrom[J], 2006, **20**: 764—770
- [14] Wang Y. D.. Methods for Operating Mass Spectrometry(MS) Instrument Systems, US 6983213[P], 2003
- [15] LIU Ke(刘可), MA Bin(马彬), WANG Yong-Dong(王永东), CHEN Xiao-Yan(陈笑艳), ZHONG Da-Fang(钟大放). Acta Pharmaceutica Sinica(药学报)[J], 2007, **42**(10): 1112—1114
- [16] Erve C. L. J., Gu M., Wang Y. D., de Maio W., Talaat E. R.. Journal of the American Society for Mass Spectrometry[J], 2009, **20**(11): 2058—2069
- [17] Chen J., Gu M., Wang Y.. LC-GC North America[J], 2008, **26**(9): 938—945
- [18] Kuehl D., Wang Y.. LC-GC North America[J], 2007, **25**(4, Suppl.): 10—16
- [19] Kuehl D., Wang Y.. BioPharm. International[J], 2006, **19**(7): 32—38, 45
- [20] LU Nan(芦楠), NIE Cong(聂聪), XIE Jian-Ping(谢剑平), GUO Yin-Long(郭寅龙). Tobacco Science & Technology(烟草科技)[J], 2010, (3): 26—33
- [21] ZHANG Qing-Fang(张庆芳), WANG Feng(王锋), HA Yi-Ming(哈益明). Scientia Agricultura Sinica(中国农业科学)[J], 2010, **43**(5): 1041—1049
- [22] HANG Yi-Ping(杭义萍), HUANG Ying(黄英). Speciality Petrochemicals(精细石油化工)[J], 2007, (3): 67—72

Application of Accurate Mass and Elemental Composition Determination for Pesticides Identification Using a Unit Mass Resolution Gas Chromatography/Mass Spectrometry

LI Xue-Sheng^{1,2}, LI Zi-Ang¹, WANG Zheng-Quan¹, LI Wei-Jian³, PAN Can-Ping^{1*}

(1. Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

2. Institute of Pesticide & Environmental Toxicology, Guangxi University, Nanning 530005, China;

3. Lumiere Tech. Ltd., Beijing 100080, China)

Abstract On a unit mass resolution mass spectrometer, such as a single quadrupole MS, allowing for only rough mass confirmation for qualitative analysis. In this study, a novel mass spectral calibration technique, MSIntegrityTM implemented in MassWorksTM, is introduced to externally calibrated using a unique procedure that corrects for both mass axis and mass spectral peak shape to facilitate pesticides identification with high mass accuracy, MS data were acquired in profile mode on a unit mass resolution single-quadrupole instrument, even at such a unit mass resolution on a true chromatographic time scale, will now enable the elemental composition determination of unknown ions or ion fragments using a conventional mass spectrometer. This identification capability is further enhanced by a uniquely accurate approach for elemental composition determination through the use of isotope distribution information, CLIPSTM.

Keywords Accurate mass; Elemental composition; MassWorks software; Ion fragmentation mechanism; Pesticide

(Ed.: A, G)