

基于水自由基阳离子快速检测甲醇和乙醇

段敏敏¹, 张小平¹, 胡平花¹, 袁艳春¹, 张兴磊¹, 陈焕文^{1,2}

(1. 东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004)

摘要: 本文采用常压电晕放电电离质谱技术, 开发了一种快速检测甲醇和乙醇含量的方法。基于水自由基阳离子分别与甲醇和乙醇相互作用形成相应的水自由基阳离子复合物 $[\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}]^{+\cdot}$ (m/z 50) 和 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}]^{+\cdot}$ (m/z 64), 实现了不同种类酒精饮料中甲醇和乙醇的直接快速定性与定量分析。结果表明, 甲醇和乙醇的检出限分别为 0.011、0.004 mg/L, 定量限分别为 0.038、0.014 mg/L。该方法无需样品前处理、操作简单、分析速度快, 适合含水体系的检测, 对复杂体系中甲醇和乙醇的定量分析具有指导意义。

关键词: 水自由基阳离子; 甲醇; 乙醇; 含酒饮料; 常压电晕放电质谱

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)01-0123-08

doi: 10.7538/zpxb.2023.0092

Rapid Detection of Methanol and Ethanol Based on Water Radical Cation

DUAN Min-min¹, ZHANG Xiao-ping¹, HU Ping-hua¹, YUAN Yan-chun¹,

ZHANG Xing-lei¹, CHEN Huan-wen^{1,2}

(1. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation,

East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

Abstract: The content of ethanol in wine can affect its quality. Some edible alcohol contains small amounts of methanol, and its accumulation can cause serious health problems. Therefore, it is very important to test the contents of methanol and ethanol in alcohol products. In this paper, a rapid method for the determination of methanol and ethanol by ambient corona discharge ionization mass spectrometry was developed. The method is based on the interaction of water radical cation with methanol and ethanol, respectively. In the positive ion mode, the water dimer radical cation $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\cdot}$ (m/z 36) with ambient corona discharge ionization source was prepared by using ambient corona discharge ionization source, and it was introduced into the mass spectrometer with methanol or ethanol through a dual-channel low-energy corona

discharge ionization device. The two reacted with each other to form the corresponding water radical cationic complex $[\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}]^{+\cdot}$ (m/z 50) and $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}]^{+\cdot}$ (m/z 64), which realized the direct and rapid qualitative and quantitative analysis of methyl alcohol and ethanol in different kinds of alcoholic beverages. The result showed that the limits of detection and the limits of quantification of methanol and ethanol were 0.011 and 0.004 mg/L, 0.038 and 0.014 mg/L, respectively. The correlation coefficients of the target ionic strength curves obtained by the interaction of different concentrations of standard methanol and ethanol with water free radical cation could reach to 0.990 4 and 0.991 1, respectively. By using this method, no methanol was detected in common alcoholic drinks, and the ethanol content in liquor was higher than beer. In the actual work, the method has good practicability through the experimental exploration and verification of different wines. This method does not require sample pretreatment, has the advantages of simple operation and fast analysis, and is especially suitable for the detection of aqueous system. This study has important guiding significance for the quantitative detection and analysis of methanol and ethanol in complex system, provides technical support for the detection of alcoholic beverages and food, and also provides an effective strategy for the quantitative detection of the content of small and medium molecular alcohols in actual samples.

Key words: water radical cation; methanol; ethanol; alcoholic beverages; ambient corona discharge ionization mass spectrometry

酒精饮料中含有乙醇,过量饮用会使肝脏代谢负荷加重,增加患病风险,严重时可直接致死。另外,一些酒精饮料的质量不达标,由向可食用酒精中掺入甲醇或直接用工业酒精兑水制备而成。一般由水果发酵得到的酒精或酒精饮料,由于果胶降解使其存在一定含量的甲醇^[1],发酵过程中操作不当或设施落后等会导致甲醇含量超标。甲醇中毒会导致不可逆的组织损伤,对视网膜和视觉神经有极强的伤害,严重时甚至会导致死亡^[2]。2018年,伊朗甲醇中毒事件造成76人死亡、460人住院、768人生病;2020年,关于饮酒可能对预防或治疗新型冠状病毒感染有积极作用的误导性信息,导致近300人死于甲醇中毒^[3]。因此,开发一种简便、快捷的检测酒精饮料中甲醇和乙醇含量的方法对保护人们身体健康具有重要意义。

目前,用于检测甲醇含量的常规技术主要有高效液相色谱(HPLC)^[4]、气相色谱(GC)^[5]、气相色谱-质谱(GC-MS)等^[6],这些方法的灵敏度高,可获得准确的检测结果,并能够进行多组分的分离检测^[7],但样品前处理较复杂、分析成本高。此外,拉曼光谱法^[8]也可用于

甲醇的定量分析,操作简单、成本较低,但易受外部环境的影响^[9]。对乙醇的检测,最经典的方法是密度瓶法^[10],具有设备简单、普及程度高的优点,但操作复杂。此外,还有分光光度法^[11]、气相色谱法^[12]和激光拉曼光谱法^[13]等,但它们在测定甲醇和乙醇时,难以同时满足实际样品分析中简便、灵敏、快速和准确的需求。

由于甲醇和乙醇的分子质量较小,很难被碰撞诱导解离,影响分析速度和精确度。近年来,水自由基阳离子的研究日益深入。水自由基阳离子是一种活性物质,可作为紫外线辐射源的有效工作介质^[19],也可作为微滴化学中的氧化剂^[20-21],在促进生命起源、细胞损伤、质子转移、氢键形成等领域具有重要作用^[14-18]。本团队通过精细调控电晕放电的能量,制备了高丰度的水二聚体自由基阳离子 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\cdot}$ (m/z 36)^[22],探究了其与水、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等相互作用的规律;发现 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\cdot}$ 可与 $\text{C}=\text{C}$ 作用形成环氧化产物,进一步裂解可产生定位双键位置的诊断离子^[23]; $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\cdot}$ 也可与酮类化合物的 $\text{C}=\text{O}$ 作用形成水自由基阳离子复合物,利用该特征实现了呼出气体中丙酮类物质的高灵

敏检测分析^[24]。

本文拟采用常压电晕放电电离质谱技术,开发一种快速检测甲醇和乙醇含量的方法,以实现不同种类酒精饮料中甲醇和乙醇的直接快速定性与定量分析,旨为酒精饮料食品卫生安全问题的检测提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

LTQ-XL-Orbitrap 质谱仪:美国赛默飞科技有限公司产品,配有 Xcalibur 数据处理系统;LZB-3WB 气体流量控制器:江苏省兴化市祥锦流量仪表厂产品;双通道型低能量电晕放电电离装置:本实验室自行研制;Ar 气(纯度 > 99.999%);江西国腾气体有限公司产品。

1.2 主要材料与试剂

甲醇、乙醇:色谱纯,美国天地有限公司产品;D₂O:剑桥同位素实验室有限公司产品;实验用水:浙江娃哈哈宏振饮用水有限公司产品;酒精饮料(啤酒 A、白酒 B 和白酒 C):购自当地超市。

1.3 实验条件

电晕放电电离源,正离子检测模式;质量扫描范围 m/z 15~200;毛细管温度 150 °C;毛细管电压 27 V,透镜电压 90 V,电离电压 +2.5 kV;采用高纯氩气作为碰撞气,碰撞能量约 20%~40%;其他参数由质谱仪系统自动优化得到。

1.4 实验方法

(H₂O)₂⁺ 试剂离子与甲醇、乙醇的常压电晕放电电离质谱实时分析原理图示于图 1。分别称取 0.1、1.0 g 液态的甲醇和乙醇,加入去离子水,制备成 100、1 000 g/L 溶液;再分别以上述溶液为母液,稀释成不同浓度(0.1、1.0、10.0、50.0、100、500、1 000 mg/L)溶液;将甲醇-乙醇水溶液进行质谱检测,以[甲醇-乙醇+水自由基阳离子]复合物信号强度与样品浓度之间的关系绘制标准曲线。将酒精饮料稀释 100 倍进行检测分析,根据标准曲线计算酒精饮料中甲醇、乙醇的含量。

2 结果与讨论

2.1 水自由基阳离子与甲醇和乙醇的复合反应

利用自制的电离装置制备大量的水自由基

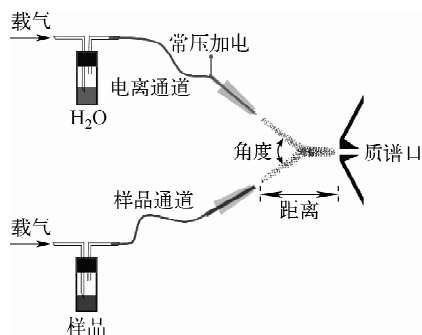
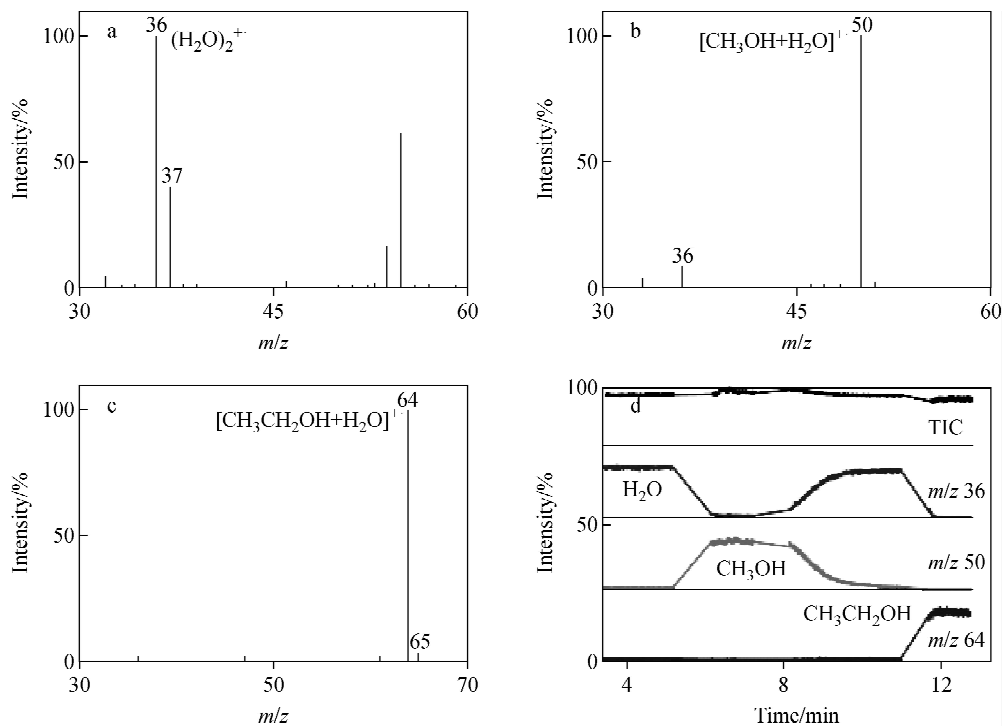


图 1 (H₂O)₂⁺ 试剂离子与甲醇和乙醇的常压电晕放电电离质谱实时分析原理图
Fig.1 Schematic diagram of real-time analysis of ambient corona discharge ionization mass spectrometry of reagent ions (H₂O)₂⁺ with methanol and ethanol

阳离子(H₂O)₂⁺,其质谱图示于图 2a,可以观察到离子峰 m/z 36、37,分别对应(H₂O)₂⁺和(H₂O)₂H⁺,其中, m/z 36 为基峰。利用氩气将甲醇引入装置,可以观察到水自由基阳离子的丰度明显下降,生成新的离子峰 m/z 50、51,初步推测 m/z 50 为甲醇与水自由基阳离子相互作用生成的复合物[CH₃OH+H₂O]⁺,示于图 2b。将乙醇引入装置, m/z 64、65 的离子强度明显升高,推测为乙醇与水自由基相互作用生成的复合物[CH₃CH₂OH+H₂O]⁺,示于图 2c。对甲醇-乙醇水溶液进行质谱分析,进样前、后水自由基阳离子及目标离子变化图示于图 2d,可以观察到进样后水(H₂O)₂⁺ (m/z 36)信号降低,目标峰[CH₃CH₂OH+H₂O]⁺ (m/z 64)信号迅速升高。

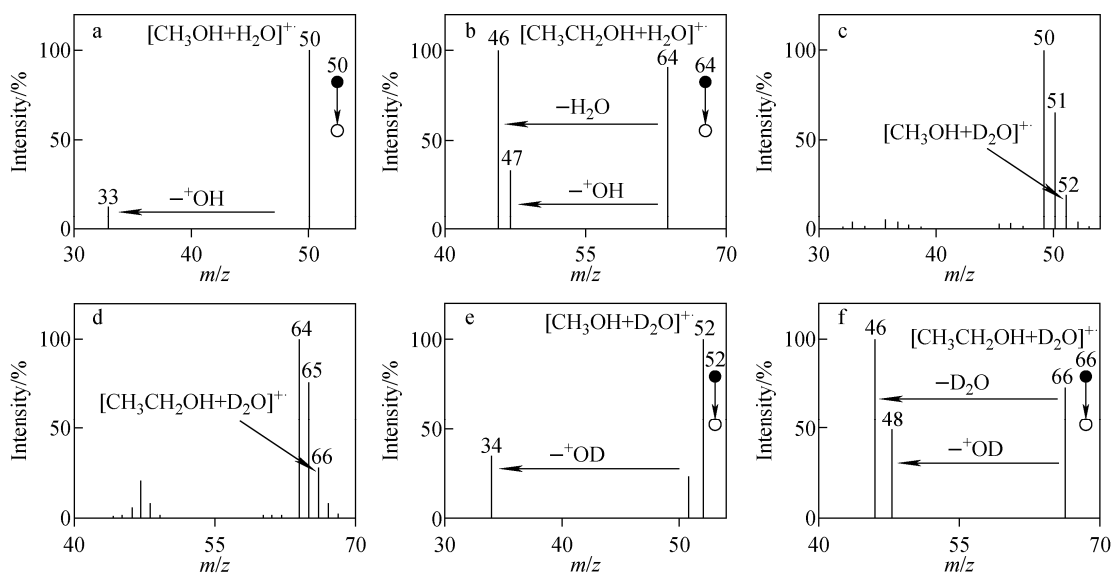
水自由基与甲醇、乙醇反应生成复合物的碰撞诱导解离质谱(CID-MS)图分别示于图 3a、3b。由图 3a 可见, m/z 50 经碰撞活化产生碎片离子 m/z 33,其为[CH₃OH+H₂O]⁺ (m/z 50)丢失 OH(17 u)所得。由图 3b 可见,[CH₃CH₂OH+H₂O]⁺ (m/z 64)经碰撞活化得到碎片离子 m/z 46、47,分别是其丢失 H₂O(18 u)、OH(17 u)所得。为进一步验证(H₂O)₂⁺与甲醇和乙醇的相互反应,用 D₂O 代替 H₂O,结果示于图 3c、3d,可以明显地观察到 m/z 52、66 离子峰。[CH₃OH+D₂O]⁺和[CH₃CH₂OH+D₂O]⁺的二级质谱图分别示于图 3e、3f。由图 3e 可见, m/z 52 碰撞活化后丢失



注:a. 水自由基阳离子;b. 甲醇与 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\cdot}$ 相互作用;c. 乙醇与 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\cdot}$ 相互作用;
d. 进样前后 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\cdot}$ 及目标离子变化图

图 2 水自由基阳离子与甲醇和乙醇相互作用的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of the interaction between water radical cation and methanol or ethanol



注:a. $[\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}]^{+\cdot}$ 的二级质谱图;b. $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}]^{+\cdot}$ 的二级质谱图;
c. 甲醇与 $(\text{D}_2\text{O})_2^{+\cdot}$ 相互作用的质谱图;d. 乙醇与 $(\text{D}_2\text{O})_2^{+\cdot}$ 相互作用的质谱图;
e. $[\text{CH}_3\text{OH}+\text{D}_2\text{O}]^{+\cdot}$ 的二级质谱图;f. $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+\text{D}_2\text{O}]^{+\cdot}$ 的二级质谱图

图 3 甲醇-乙醇水自由基阳离子复合物的质谱图

Fig. 3 Mass spectra of complexes of methanol-ethanol water radical cation

碎片 OD(18 u)产生 m/z 34 离子峰,与 $[\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 50)裂解情况相同。由图 3f 可见, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{D}_2\text{O}]^+$ (m/z 66)经碰撞解离产生 m/z 46、48,其中 m/z 46 为乙醇的分子离子峰,是由 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{D}_2\text{O}]^+$ (m/z 66)丢失 D_2O (20 u)得到, m/z 48 是其丢失碎片 $\cdot\text{OD}$ (18 u)得到,与 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 64)裂解情况相同。因此,本实验验证了水自由基阳离子与甲醇和乙醇相互作用生成[甲醇-乙醇+水自由基阳离子]复合物。

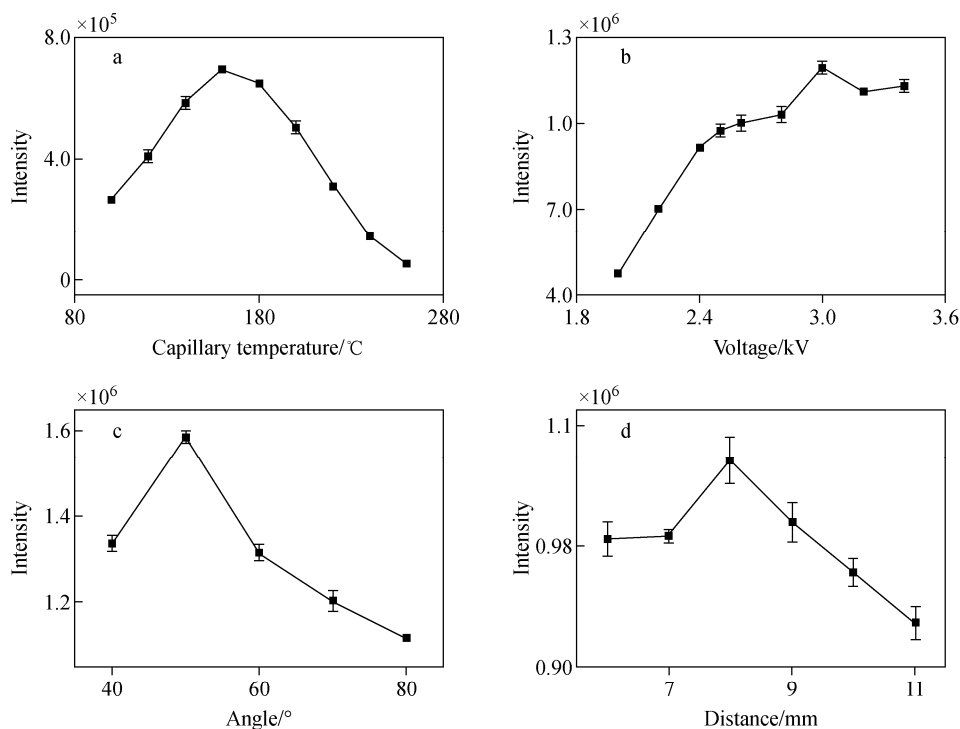
2.2 水自由基阳离子与甲醇相互作用的条件优化

以甲醇为实验样品,对毛细管温度、两通道出口端之间的角度、电晕放电电离电压、针尖到质谱入口的距离等条件进行优化。毛细管温度的优化结果示于图 4a。当温度低于 160°C 时, m/z 50 峰的信号强度逐渐增强;当温度高于 160°C 时,目标离子信号强度随温度升高呈下降趋势。因此,设置毛细管最佳温度为 160°C 。放电电压的优化结果示于图 4b。在放电电压为 $2\sim 2.5\text{ kV}$ 时,随着电压升高, m/z 50 离子

信号强度升高较显著; 2.5 kV 后变化不明显。因此,后续实验将放电电压设置为 2.5 kV 。样品通道与电离通道的角度会影响 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 与样品反应的效率,因此,探究了不同角度对目标信号强度的影响,结果示于图 4c,两通道之间角度保持 50° 时, $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 与样品相互作用的效果最佳。针尖到质谱入口距离的优化结果示于图 4d,最佳距离为 8 mm 。

2.3 不同浓度甲醇及乙醇的定量检测

以不同浓度的甲醇及乙醇溶液作为分析对象,绘制标准曲线,计算得到的检出限(LOD)分别为 0.011 、 0.004 mg/L ,定量限(LOQ)分别为 0.038 、 0.014 mg/L 。不同浓度的甲醇($0.1\sim 1\,000\text{ mg/L}$)与 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 相互作用得到的目标离子强度标准曲线示于图 5a,相关系数为 $0.990\,4$,线性关系良好。基于 m/z 64 绘制的标准曲线示于图 5b,结果表明,在 $0.1\sim 2\,000\text{ mg/L}$ 范围内,乙醇与 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 相互作用生成复合物 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 64)的信号强度与乙醇浓度具有较好的线性关系,相关系数为 $0.991\,1$ 。



注:a. 毛细管温度;b. 放电电压;c. 电离通道与样品通道的夹角;d. 放电针尖与质谱入口的距离

图 4 实验条件优化

Fig. 4 Optimization of experimental conditions

2.4 实际酒类产品中甲醇及乙醇的检测

将本方法用于定量检测不同酒类(1种啤酒和2种白酒)中甲醇和乙醇的含量,未检出酒类产品中含有甲醇,因此以乙醇作为分析对象验证方法的可行性。啤酒A、白酒B和白酒C的指纹图谱示于图6,3种不同酒类样品中均可检测到目标离子峰 m/z 64、65,与乙醇标准品的目标峰一致,表明酒类产品中的乙醇可以与水自由基阳离子相互作用生成 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 64)。3种酒精饮料中的乙醇含量分别为0.086 4、0.315 2和0.441 4 g/mL。其中,啤酒A中乙醇含量显著低于白酒,白酒

B中乙醇含量低于白酒C。

根据白酒实际度数,可计算出白酒B(度数为 40°)、白酒C(度数为 56°)中理论乙醇含量分别为0.315 6、0.441 8 g/mL。结果表明,采用基于水自由基阳离子方法检测酒中乙醇含量与理论酒精度数高度吻合,准确度高达99.5%以上。

采用本方法对啤酒和白酒实际样品中的乙醇进行加标回收实验,结果列于表1。啤酒A与白酒B的回收率分别为116.06%、116.01%,表明采用常压质谱法检测实际样品中乙醇含量的结果较准确。

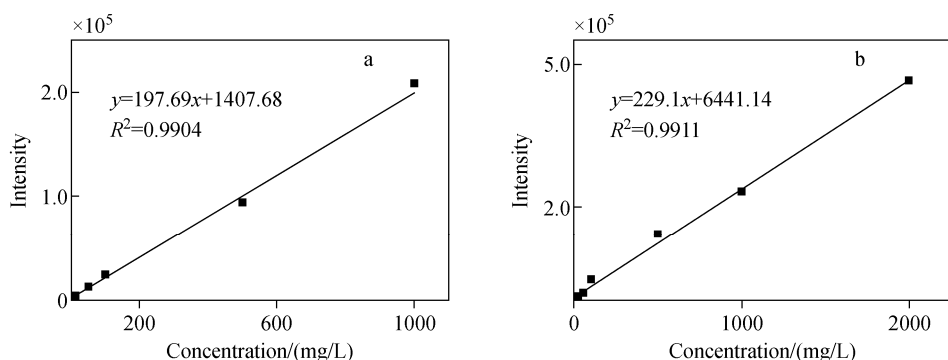
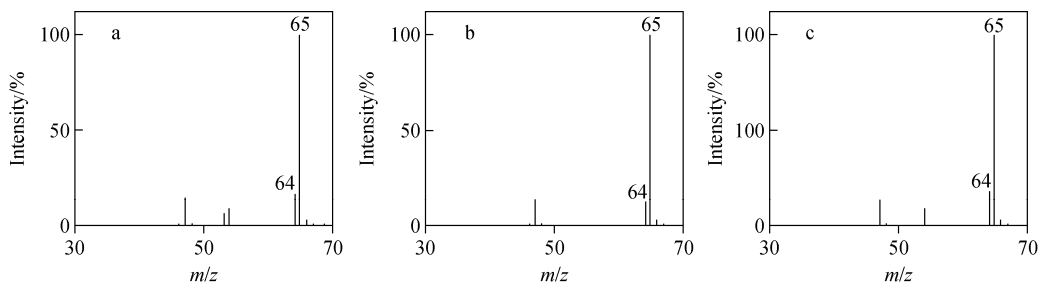


图5 甲醇(a)和乙醇(b)的标准曲线

Fig. 5 Standard curves of methanol (a) and ethanol (b)



注:a. 啤酒A;b. 白酒B;c. 白酒C

图6 不同酒类产品的质谱图

Fig. 6 Mass spectra of different wine products

表1 实际样品检测结果

Table 1 Results of actual samples

样品 Sample	平均值 Average value/ (mg/L)	标准偏差 SD/(mg/L)	精密度 RSD/ %(n=3)	检出限 LOD/ (mg/L)	回收率 Recovery/%
啤酒A	864	47.88	5.54	0.004	116.06
白酒B	3152	90.97	6.13		116.01

3 结论

本文基于常压电晕放电电离质谱技术,开发了一种快速检测甲醇和乙醇含量的方法。通过电晕放电电离空气中的水蒸气制备大量的水自由基阳离子,并使其与甲醇和乙醇发生复合反应,实现了甲醇和乙醇的直接快速定性与定量分析。采用该方法快速筛查3种酒类产品中的甲醇、乙醇含量,结果表明,在样品中未检测出甲醇,乙醇的检测结果与产品所标酒精度数高度吻合。该方法操作简单、经济环保、无需样品前处理,对含水复杂体系中甲醇和乙醇的定量检测具有指导意义。该方法同样适用于其他醇类化合物的检测,有望为食品领域等复杂体系中醇类化合物的快速分析检测提供技术支持。

参考文献:

- [1] 李中贤,赵灿方,刘小培,王俊伟,余学军. 气相色谱内标法测定葡萄酒中的甲醇含量[J]. 河南科学,2018,36(11):1 723-1 728.
LI Zhongxian, ZHAO Canfang, LIU Xiaopei, WANG Junwei, YU Xuejun. Determination of methanol content in wine by gas chromatography internal standard method[J]. Henan Science, 2018, 36(11): 1 723-1 728(in Chinese).
- [2] BARCELOUX D G, BOND G R, KRENZELOK E P, COOPER H, VALE J A. American academy of clinical toxicology practice guidelines on the treatment of methanol poisoning[J]. J Toxicol Clin Toxicol, 2002, 40: 415-446.
- [3] MANNING L, KOWALSKA A. Illicit alcohol: public health risk of methanol poisoning and policy mitigation strategies[J]. Foods, 2021, 10: 1 625.
- [4] 陈能慧,蔡润梅. 高效液相色谱间接紫外检测法测定甲醇和乙醇含量[J]. 商品与质量,2019(44):182.
CHEN Nenghui, CAI Runmei. Determination of methanol and ethanol content by high performance liquid chromatography indirect ultraviolet detection method[J]. Goods and Quality, 2019(44): 182(in Chinese).
- [5] 刘洪琼,陈旭. 气相色谱法测定白酒中甲醇内标法与外标法对比分析研究[J]. 酿酒,2021(6):48.
LIU Hongqiong, CHEN Xu. Comparative analysis of internal standard method and external standard method for determination of methanol in liquor by gas chromatography[J]. Brewing, 2021(6): 48(in Chinese).
- [6] 杨嘉伟. 气质联用仪检测烟用香精中甲醇,仲丁醇及香豆素黄樟素的分析[J]. 化工设计通讯,2020,46(5):1-2.
YANG Jiawei. Analysis of methanol, sec-butanol and coumarin safrole in tobacco flavor by GC-MS[J]. Chemical Design Communication, 2020, 46(5): 1-2(in Chinese).
- [7] 元学奎,王欣欣,杨华. 毛细管色谱法测定白酒中的甲醇、乙酸乙酯、乳酸乙酯和正丙醇[J]. 食品科技,2014,39(2):276-278.
QI Xuekui, WANG Xinxin, YANG Hua. Determination of methanol, ethyl acetate, ethyl lactate and *n*-propanol in liquor by capillary chromatography[J]. Food Science and Technology, 2014, 39(2): 276-278(in Chinese).
- [8] ELLIS D I, MUHAMADALI H, XU Y, ECCLES R, GOODALL I, GOODACRE R. Rapid through-container detection of fake spirits and methanol quantification with handheld Raman spectroscopy[J]. Analyst, 2018, 144: 324-330.
- [9] 贾偶然. 酒精中甲醇含量检测方法[J]. 现代食品,2016(23):65-67.
JIA Ouran. Detection method of methanol content in alcohol[J]. Modern Food, 2016(23): 65-67(in Chinese).
- [10] 王开宇,张露月,都芸,王雪梅,吴帅. 密度瓶法测量白酒中酒精度的不确定度评定[J]. 酿酒科技,2019(7):104-109.
WANG Kaiyu, ZHANG Luyue, DU Yun, WANG Xuemei, WU Shuai. Uncertainty evaluation of alcohol content in liquor by density bottle method[J]. Liquor-making Science and Technology, 2019(7): 104-109(in Chinese).
- [11] 虞精明,谢勤美,杨凤华. 酒中乙醇含量检测方法[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(9):1 930-1 932.
YU Jingming, XIE Qinmei, YANG Fenghua. Detection method of ethanol content in wine[J]. China Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(9): 1 930-1 932(in Chinese).
- [12] CHARAPITSA S V, KAVALENKA A, KULEVICH N V, MAKOED N M, MAZANIK A, SYTOVA S N, ZAYATS N, KOTOV Y N.

- Direct determination of volatile compounds in spirit drinks by gas chromatography[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(12): 2 950-2 956.
- [13] 张洪波, 宿德志, 何焰蓝. 用傅立叶变换拉曼光谱法测定乙醇浓度[J]. *分析测试技术与仪器*, 2007, 13(3): 190-193.
- ZHANG Hongbo, SU Dezhi, HE Yanlan. Determination of ethanol concentration by Fourier transform Raman spectroscopy[J]. *Analytical Testing Technology and Instruments*, 2007, 13(3): 190-193(in Chinese).
- [14] ARNOLD F, KRANKOWSKY D, MARIEN K. First mass spectrometric measurements of positive ions in the stratosphere[J]. *Nature*, 1977, 267: 30-32.
- [15] MIZUSE K, MIKAMI N, FUJII A. Infrared spectra and hydrogen-bonded network structures of large protonated water clusters $H^+(H_2O)_n$ ($n=20-200$)[J]. *Angew Chem*, 2010, 49(52): 10 119-10 122.
- [16] NARCISI R S, BAILEY A D. Mass spectrometric measurements of positive ions at altitudes from 64 to 112 kilometers[J]. *J Geophys Res*, 1965, 70(15): 3 687-3 700.
- [17] SMITH D, SPANEL P. Ions in the terrestrial atmosphere and in interstellar clouds[J]. *Mass Spectrom Rev*, 1995, 14(4/5): 255-278.
- [18] GARRETT B, DIXON D, CAMAIONI D M, CHIPMAN D, JOHNSON M, JONAH C, KIMMEL G, MILLER J, RESCIGNO T, ROSSKY P, XANTHEAS S, COLSON S, LAUFER A, RAY D, BARBARA P, BARTELS D, BECKER K, BOWEN K, BRADFORTH S, ZWIER T. Role of water in electron-initiated processes and radical chemistry: issues and scientific advances[J]. *Chemi Rev*, 2005, 105: 355-390.
- [19] SUN B, KUNITOMO S, IGARASHI C. Characteristics of ultraviolet light and radicals formed by pulsed discharge in water[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2006, 39(17): 3 814.
- [20] QIU L, PSIMOS M D, COOKS R G. Spontaneous oxidation of aromatic sulfones to sulfonic acids in microdroplets[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2022, 33(8): 1 362-1 367.
- [21] QIU L, COOKS R G. Simultaneous and spontaneous oxidation and reduction in microdroplets by the water radical cation/anion pair[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(41): e202210765.
- [22] WANG M, GAO X F, SU R, HE P, CHENG Y Y, LI K, MI D, ZHANG X, ZHANG X, CHEN H, COOKS R G. Abundant production of reactive water radical cations under ambient conditions[J]. *CCS Chem*, 2022, 4(4): 1 224-1 231.
- [23] ZHANG X, REN X, CHINGIN K, XU J, YAN X, CHEN H. Mass spectrometry distinguishing C=C location and *cis/trans* isomers: a strategy initiated by water radical cations[J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1 139: 146-154.
- [24] ZHANG X, REN X, ZHONG Y, CHINGIN K, CHEN H. Rapid and sensitive detection of acetone in exhaled breath through the ambient reaction with water radical cations[J]. *Analyst*, 2021, 146(16): 5 037-5 044.

(收稿日期:2023-08-18;修回日期:2023-09-17)