

# 羰基化合物腈衍生物的高分辨质谱碎裂行为

李利荣<sup>1</sup>, 李晓熙<sup>2</sup>, 刘殿甲<sup>1</sup>, 吴宇峰<sup>1</sup>, 关玉春<sup>1</sup>, 张肇元<sup>1</sup>

(1. 天津市生态环境监测中心, 天津 300191; 2. 南开大学人工智能学院, 天津 300350)

**摘要:**采用高效液相色谱-电喷雾-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(HPLC-ESI-Q-Orbitrap MS)分析25种醛酮类羰基化合物(CC)与2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生后生成的腈衍生物的质谱裂解规律。以平行反应监测(PRM)方式获得母离子和碎片离子信息,并建立质谱库;以全扫描/数据依赖二级子离子扫描(Full MS/dd-MS<sup>2</sup>)方式获得的母离子峰面积进行定量,以保留时间、母离子和子离子精确质量数进行定性筛查。在ESI<sup>-</sup>模式下,CC-DNPH衍生物形成[M-H]<sup>-</sup>准分子离子,并进一步碎裂形成m/z 76、122、181、163、152等碎片离子,根据碎片离子精确质量数确定化合物结构并解析质谱裂解规律,同时比较了饱和脂肪醛、不饱和脂肪醛、芳香醛、酮等化合物的裂解特征。应用本方法筛查分析天津市5个环境空气样品,其中24种现有标物对应目标物为阳性,平均浓度在0.006~4.45 μg/m<sup>3</sup>之间,根据裂解规律、母离子和子离子精确质量,扩展筛查出其他12种可能存在的羰基化合物,其半定量浓度在0.007~4.18 μg/m<sup>3</sup>之间。本研究可为小分子化合物的质谱裂解规律研究提供借鉴。

**关键词:**高效液相色谱-电喷雾-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(HPLC-ESI-Q-Orbitrap MS);羰基化合物腈衍生物;结构解析

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2021)03-0261-10

doi:10.7538/zpxb.2020.0054

## Structure Identification of 2,4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives of Carbonyl Compound by High Resolution Mass Spectrometry

LI Li-rong<sup>1</sup>, LI Xiao-xi<sup>2</sup>, LIU Dian-jia<sup>1</sup>, WU Yu-feng<sup>1</sup>,

GUAN Yu-chun<sup>1</sup>, ZHANG Zhao-yuan<sup>1</sup>

(1. Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China;

2. Collage of Artificial Intelligence, Nankai University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** The structures and fragmentation pathways of 25 kinds of 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compound (CC-DNPH) were studied by high performance liquid chromatography-electrospray ionization-quadrupole-Orbitrap-high resolution mass spectrometry (HPLC-ESI-Q-Orbitrap MS). The information of parent ions and fragment ions for establishing the screening database was obtained at parallel reaction monitoring (PRM) mode. Full MS/dd-MS<sup>2</sup> mode was used to obtain peak area of the

收稿日期:2020-05-10;修回日期:2020-12-01

基金项目:国家环境保护标准制修订项目(2016-12)资助

作者简介:李利荣(1972—),女(汉族),河北人,正高级工程师,从事环境持久性和新型有机污染物监测研究。

E-mail: lirong\_li1@163.com

通信作者:关玉春(1969—),女(汉族),天津人,正高级工程师,从事环境监测研究。E-mail: temcgye@sina.com

parent ions for quantitation, and retention time and accurate mass of parent ions and daughter ions were used for screening. At ESI<sup>-</sup> mode, CC-DNPH formed quasi-molecular ions (QMI) of  $[M-H]^-$ , and further disintegrated into fragment ions of  $m/z$  76, 122, 181, 163, 105, 152, etc. According to the accurate mass of fragment ions, the structures of the fragments were identified and the detailed fragmentation paths were studied. The fragmentation characteristics of saturated fatty aldehydes, unsaturated fatty aldehydes, aromatic aldehydes and ketones were compared. The results of 5 ambient air samples of Tianjin showed that 24 of 25 target CC-DNPHs and 12 extra CC-DNPHs were screened out positive. The 24 targets' concentrations are 0.006-4.45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and the extra 12 CC-DNPHs' concentrations are 0.007-4.18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . This study provides a valuable basis for further study on the fragmentation schemes of small molecular compounds by mass spectrometry.

**Key words:** high performance liquid chromatography-electrospray ionization-quadrupole Orbitrap-high resolution mass spectrometry (HPLC-ESI-Q-Orbitrap MS); 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compound (CC-DNPH); structures identification

液相色谱-大气压电离-离子阱质谱(HPLC-API-IT-MS)最早用来进行化合物结构解析, Michal 等<sup>[1]</sup>总结并解释了 HPLC-API-MS<sup>n</sup> 技术分析带有典型基团的小分子化合物的基本碎裂规律。电喷雾离子源(ESI)技术的发展成功解决了 HPLC 和 MS 联用的接口问题,使 HPLC-MS 逐渐发展为成熟的技术。该技术不仅适用于分析各种有机小分子化合物,还可以使生物聚合物、蛋白质等不耐热、极性大和高分子质量的化合物电离并转移到气相,从而将其应用于分子生物学、医学和植物代谢组学<sup>[2-4]</sup>等领域。Daniel 等<sup>[5]</sup>研究了在 ESI 正、负离子模式下,某些典型合成产物和天然产物最常见的碎裂规律。2000 年,俄罗斯科学家 Makarov 等<sup>[6-7]</sup>根据静电场轨道阱技术提出了 Orbitrap 作为一种新型质量分析器,其质量精度  $<1 \times 10^{-6}$ ,大幅提高了未知物确证的准确度。近年来,采用电喷雾电离质谱(ESI-MS)结合碰撞池(HCD)或其他碎裂方法促进化合物裂解进行结构解析的报道显著增加<sup>[5]</sup>。

醛酮类羰基化合物(CC)是空气中一类重要的环境污染物,是形成空气中多种自由基、有机酸、臭氧、过氧酰基硝酸酯(PAN)和二次有机气溶胶(SOA)等污染的重要前体物,是光化学烟雾的主要成分<sup>[8-13]</sup>。测定环境介质中 CC 的方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、气相

色谱法(GC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)和分光光度法(SP)等,而液相色谱-质谱法(LC-MS 或 LC-MS/MS)在定性方面的优势大大提高了 CC 检测的准确性。Kolliker 等<sup>[14-16]</sup>在大气压化学电离源(APCI)负离子模式下,通过离子阱质谱法分析了部分羰基化合物脞衍生物(CC-DNPH)的碎片结构,但受限于当时仪器精度水平,部分碎片可能存在解析偏差。目前,Orbitrap 高分辨质谱优异的质量精度和超高分辨率为 CC-DNPH 的碎裂机理研究提供了可靠的基础。

本文拟利用高效液相色谱-电喷雾-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(HPLC-ESI-Q-Orbitrap MS)对 25 种 CC-DNPH 的结构进行解析,系统研究 CC-DNPH 的质谱碎裂规律,建立快速筛查数据库,并将其用于环境空气样品的筛查及定量分析。根据裂解规律、母离子和子离子精确质量,扩展筛查其他可能存在的羰基化合物,希望为环境多种介质中 CC 筛查检测提供方法参考,为环境安全监测、预警和执法提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与装置

Ultimate 3000-Q Exactive Focus 超高效液相色谱-电喷雾-四极杆/静电场轨道阱高分

辨质谱仪:美国 Thermo Fisher 公司产品; Milli-Q 超纯水系统:美国 Millipore 公司产品; Cleanert DNPH-Silica 醛酮气体采样管(200 mg/3 mL)及臭氧去除管(240 mg/3 mL):天津艾杰尔飞诺美公司产品;0.22  $\mu\text{m}$  尼龙水相针式滤膜:美国 Supelco 公司产品。

## 1.2 材料与样品

25 种 CC-DNPH 标准溶液(15 mg/L):美国 ChemTek 公司产品;2,4-二硝基苯肼(DNPH):纯度 99.5%,百灵威公司产品;乙腈:色谱纯,德国 Merck 公司产品;超纯水:经 Milli-Q 超纯水系统纯化制得。

## 1.3 分析条件

**1.3.1 色谱条件** Thermo Accucore RP-MS 色谱柱(2.1 mm  $\times$  100 mm  $\times$  2.6  $\mu\text{m}$ );柱温 40  $^{\circ}\text{C}$ ;流动相:A 为 1 mmol/mol 乙酸铵-水溶液,B 为乙腈;梯度洗脱程序:0~5 min(50%B),8~15 min(50%~60%B),15~20 min(60%~70%B),20~24 min(70%~80%B),24~25 min(80%~95%B),25~28 min(95%B),28~28.1 min(95%~50%B),28.1~30 min(50%B);流速 0.3 mL/min;进样量 10  $\mu\text{L}$ 。

**1.3.2 质谱条件** HESI 电离源,负离子模式;毛细管温度 325  $^{\circ}\text{C}$ ;离子源加热温度 350  $^{\circ}\text{C}$ ;喷雾电压 2 800 V;透镜电压 60 V;一级质谱 Full MS 和平行反应监测(PRM)参数:分辨率

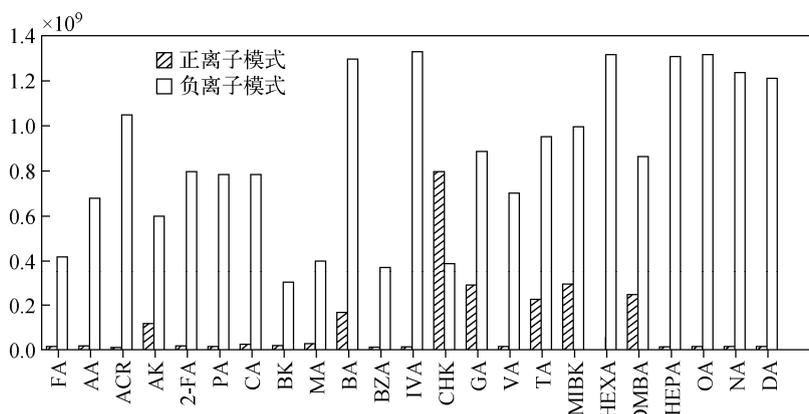
70 000,最大容量(AGC target)  $1 \times 10^6$ ,最大驻留时间(maximum IT) 100 ms,质量扫描范围  $m/z$  50~600;二级质谱 dd-MS<sup>2</sup> 参数:分辨率 17 500,归一化碰撞能量(NCE)  $(45 \pm 20)$  V,最大容量  $2 \times 10^5$ ,最大驻留时间 60 ms,动态排除 8.0 s。

**1.3.3 数据处理** 采用 Trace Finder 3.3 软件处理数据。一级母离子精确相对分子质量参数:峰强度阈值 10 000,信噪比阈值 5.0,质荷比允许偏差  $5.00 \times 10^{-6}$ ,保留时间允许偏移 30 s;二级子离子参数:最少匹配数 1 个,峰强度阈值 5 000,质荷比允许偏差  $5.00 \times 10^{-6}$ 。定量方法:基于目标分析物的一级母离子峰面积,外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱条件的优化

**2.1.1 离子模式的选择** 实验比较了 ESI 正、负离子模式下 Full MS-ddMS<sup>2</sup> 的准分子离子峰及其碎片离子。结果发现,在负离子模式下,25 种 CC-DNPH 生成了高响应值的准分子离子峰  $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ ;而在正离子模式下,虽然存在明显的  $[\text{M}+\text{H}]^{+}$  峰,但各目标物的响应值均较低。正、负离子模式下,300  $\mu\text{g/L}$  标准溶液中各化合物的母离子(准分子离子峰)响应值示于图 1。可见,负离子模式更适用于 CC-DNPH 的检测。



注:FA. 甲醛-DNPH;AA. 乙醛-DNPH;ACR. 丙烯醛-DNPH;AK. 丙酮-DNPH;2-FA. 糠醛-DNPH;PA. 丙醛-DNPH;CA. 丁烯醛-DNPH;BK. 丁酮-DNPH;MA. 甲基丙烯醛-DNPH;BA. 丁醛-DNPH;BZA. 苯甲醛-DNPH;IVA. 异戊醛-DNPH;CHK. 环己酮-DNPH;GA. 戊二醛-DNPH;VA. 戊醛-DNPH;TA. 甲基苯甲醛-DNPH;MIBK. 甲基异丁基酮-DNPH;HEXA. 己醛-DNPH;DMBA. 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH;HEPA. 庚醛-DNPH;OA. 辛醛-DNPH;NA. 壬醛-DNPH;DA. 癸醛-DNPH

图 1 正、负离子模式下,CC-DNPH 准分子离子响应丰度

Fig. 1 QMIs abundance of CC-DNPHs at positive and negative ion modes

**2.1.2 不同碰撞能量对碎片生成的影响** 本实验检测了在负离子模式下, NCE 均值分别为 20、30、40、45、50、60、80 V 时, 25 种目标物的母离子和子离子响应。结果表明, 在相同的碰撞能量下, 饱和脂肪醛的母离子峰响应均低于碎片离子, 更容易碎裂, 其他醛酮类(如芳香醛、不饱和脂肪醛以及酮类)母离子的响应均较高, 要达到相当的碎裂程度, 则需要更大的碰撞能量; 同一种物质在不同的碰撞能量下,  $[M-H]^-$  及其碎片离子的相对响应变化较大, 能量越大,  $[M-H]^-$  离子峰丰度越小。在 NCE 均值  $> 30$  V 时, 甲醛和戊二醛的母离子全部碎裂; NCE 均值  $> 50$  V 时, 有将近一半化合物的母离子全部碎裂; NCE  $> 70$  V 时, 只有对-甲基苯甲醛、糠醛、壬醛和癸醛可见响应非常低的母离子, 其他全部碎裂。因此, 本研究选择甲醛和戊二醛 NCE 均值为 30 V, 其他醛酮类 NCE 均值为 45 V 对化合物进行二级质谱分析。

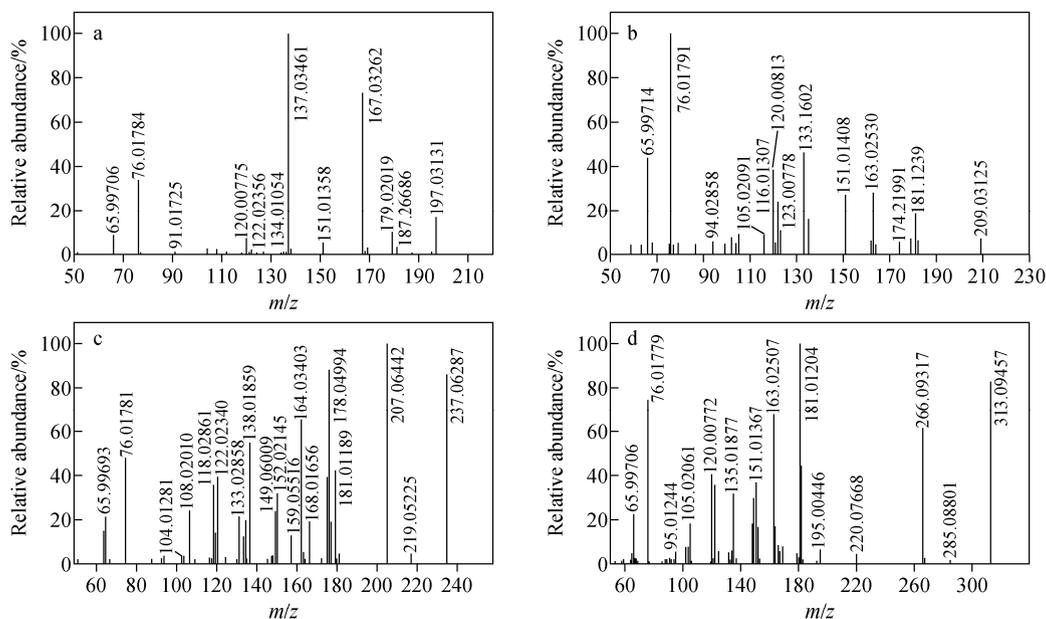
## 2.2 化合物母离子和子离子信息

对 25 种浓度为 150  $\mu\text{g/L}$  的 CC-DNPH 混合标准溶液, 以 PRM 方式获得目标物的保留时间、母离子和碎片离子精确质量数等, 建立快速筛查数据库, 具体信息列于附表 1(请登录《质谱学报》官网 <http://www.jmss.com.cn> 下载)。

在优化的色谱条件下, 25 种目标物中只有对-甲基苯甲醛和间-甲基苯甲醛共流出, 其他均可达到至少 50% 分离度, 可以获得准确的目标物信息。25 种目标物母离子及其子离子的质量准确度误差均小于  $5 \times 10^{-6}$ , 表明目标物的质量准确度良好, 可以满足化合物结构解析及筛查需求。典型的 CC-DNPH 二级质谱图示于图 2。

## 2.3 CC-DNPH 结构解析

通过分析 2,4-DNPH 和 25 种 CC-DNPH 母离子及其二级碎片离子, 饱和脂肪醛与非饱和脂肪醛、脂肪醛与芳香醛、单羰基醛与二羰基醛及呋喃甲醛碎片离子存在较大差异, 而  $m/z$  76  $[C_5H_2N]$  碎片离子存在于所有目标物二级质谱图中, 且分子质量越小的化合物,  $m/z$  76 相对响应越高。如饱和脂肪醛中, 甲醛相对响应最高的碎片离子为  $m/z$  76, 乙醛、丙醛和丁醛为  $m/z$  122, 其他为  $m/z$  152。2,4-DNPH 裂解碎片较独特, 基峰为  $m/z$  137, 峰高其次为  $m/z$  167, 相对响应约为 70%, 这两个离子在 25 种 CC-DNPH 碎片中均未发现, 表明 2,4-DNPH 裂解路径与 CC-DNPH 不同。甲醛与其他醛类的碎裂离子相差较大, 如相对响应较高的  $m/z$  133 碎片离子只存在甲醛中,  $m/z$  120 的相对响应在甲醛碎片离子中较高, 而在其他



注: a. 2,4-硝基苯肼; b. 甲醛-DNPH; c. 丙酮-DNPH; d. 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH

图 2 负离子模式下, 典型的 CC-DNPHs 二级质谱图

Fig. 2 MS/MS spectra of typical CC-DNPHs at negative mode

化合物离子碎片中较低。25种CC-DNPH除了响应高的碎片离子,还有响应不高但具有明显中性丢失及特征碎片脱落的离子,如中性丢失 $18\text{ u}[\text{H}_2\text{O}]$ (丁醛、己醛和庚醛和酮);具有相同脱落的特征碎片,如 $30\text{ u}[\text{NO}]$ (除甲醛、丙烯醛和甲基丙烯醛外的脂肪醛和酮)、 $31\text{ u}[\text{HNO}]$ (丙烯醛、丁烯醛和丙烯醛)、 $45\text{ u}[\text{CH}_3 + \text{NO}]$ (丁烯醛、甲基丙烯醛和己醛)、 $46\text{ u}[\text{H}_2\text{N}_2\text{O}]$ (甲醛、乙醛和丙烯醛等)、 $47\text{ u}[\text{HNO}_2]$ (甲醛、丙烯醛和丙酮等)、 $59\text{ u}[\text{HN}_3\text{O}]$ (丙酮、丙烯醛和丁酮等)、 $60\text{ u}[\text{N}_2\text{O}_2]$ (丙烯醛、丙酮和丁醛等)、 $65\text{ u}[\text{H}_3\text{NO}_3]$ (丙烯醛和丁烯醛)、 $76\text{ u}[\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_2]$ (甲醛和DNPH)、 $77\text{ u}[\text{HN}_2\text{O}_3]$ (丙烯醛、丁烯醛和甲基丙烯醛等)、 $78\text{ u}[\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3]$ (丁烯醛、丁酮和丁醛等)、 $93\text{ u}[\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3]$ (苯甲醛和2,5-二甲基苯甲醛)、 $165\text{ u}[\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3]$ (丙酮、丙烯醛、丁烯醛等)等。

此外, $m/z$  163碎片结构解析结果与文献<sup>[14-16]</sup>报道的 $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ (精确质量数为 $m/z$  163.038 18)不同,为 $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2$ (精确质量数为 $m/z$  163.025 60)。某些中性丢失、裂解机理与文献<sup>[17]</sup>报道不同,如25种目标物和DNPH质谱碎片中均未见 $m/z$  17 $[\text{NH}_3]$ 的中性丢失碎片,表明未发生完整的费舍尔吡啶反应。所有化合物 $m/z$  181碎片离子相对响应均高于 $m/z$  182,近一半化合物质谱图中未发现明显的 $m/z$  182碎片离子。根据25种 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 碎片精确质量数及其在二级质谱图中的相对响应,推测主要碎片离子可能的结构及碎裂过程,示于图3。

**2.3.1 2,4-二硝基苯肼裂解规律** 2,4-DNPH的特征二级碎片离子为 $m/z$  137、167、179、138等,在其他CC-DNPH中的响应都较低,甚至检测不到,其可能的裂解规律示于图4。

**2.3.2 饱和脂肪醛裂解规律** 甲醛分子质量相对较小,在相同的碎裂电压下,碎片碎裂程度相对较高,主要碎片离子的分子质量也较小,基峰为 $m/z$  76,其次为 $m/z$  133。特征碎片 $m/z$  133 $[\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_2]^-$ 可能的裂解规律示于图5。其他饱和脂肪醛遵循 $[\text{M}-\text{H}]^- \rightarrow m/z$  182 $\rightarrow m/z$  152 $\rightarrow m/z$  122和 $[\text{M}-\text{H}]^- \rightarrow [\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^- \rightarrow m/z$  179 $\rightarrow m/z$  163的裂解规律,响

应最高的特征离子主要为 $m/z$  152、122、163等,大于等于5个碳的醛的脘衍生物分子质量越大, $m/z$  152相对丰度越高,分子质量越小, $m/z$  122丰度越高。大多数具有丢失30、60 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ 、165、59和78 u碎片,大于4个碳的醛的衍生物均带有18 u中性丢失。

由于直链和支链醛或酮发生化学反应的活性不同,探究它们的碎裂规律具有重要意义,但直链和支链醛或酮的物理化学性质相似,容易发生共流出。由于供研究的直链、支链目标物数量较少,需要进一步研究更多结构以获得丰富的信息。本研究涉及到的直链和支链醛为戊醛/异戊醛、丁烯醛/甲基丙烯醛,在优化的色谱条件下均能实现分离。戊烷和异戊醛具有非常相似的裂解规律。甲基丙烯醛和丁烯醛碎片差异较大,虽然二者基峰均为准分子离子峰,但甲基丙烯醛具有相对响应约50%的 $m/z$  79 $[\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2]^-$ 峰,而丁烯醛没有,这可能是由于甲基丙烯基和2个N从母离子上碎裂下来后,发生了分子重排而生成环状结构;丁烯醛有较高丰度的 $m/z$  181碎片,相对响应约70%,而甲基丙烯醛 $m/z$  181碎片峰的丰度则低于 $m/z$  79和163,约为40%。根据丁烯醛和甲基丙烯醛 $m/z$  205 $[\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3]^-$ 碎片的精确质量数60,推断碎片丢失不应为 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ ,而是 $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}]$ ,丁醛存在类似的裂解规律。

**2.3.3 不饱和醛裂解规律** 不饱和醛包括丙烯醛、丁烯醛、甲基丙烯醛等3种脂肪醛和以糠醛为代表的呋喃醛。在碰撞能量45 V下,丙烯醛和糠醛的母离子响应均较高,一般为基峰,说明在相同的碰撞能量下不饱和醛比饱和醛更难碎裂。碎片离子中, $m/z$  152和122比 $m/z$  163、181、76、179丰度低,表明存在 $[\text{M}-\text{H}]^- \rightarrow m/z$  182 $\rightarrow m/z$  152 $\rightarrow m/z$  122、 $[\text{M}-\text{H}]^- \rightarrow [\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^- \rightarrow m/z$  179 $\rightarrow m/z$  163以及 $[\text{M}-\text{H}]^- \rightarrow m/z$  181的裂解路径,且 $[\text{M}-\text{H}]^- \rightarrow m/z$  122的碎裂发生相对较少。不饱和醛均未发现18和30 u的碎片丢失。糠醛只表现47 u的碎片丢失,其他3种醛存在31和47 u的碎片丢失。此外,丙烯醛还存在46、60、65和77 u的碎片丢失,丁烯醛和甲基丙烯醛均存在45和165 u的碎片丢失,甲基



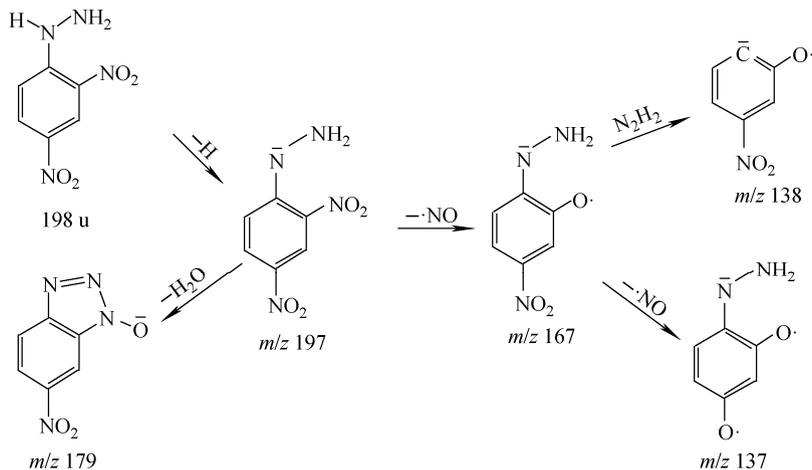
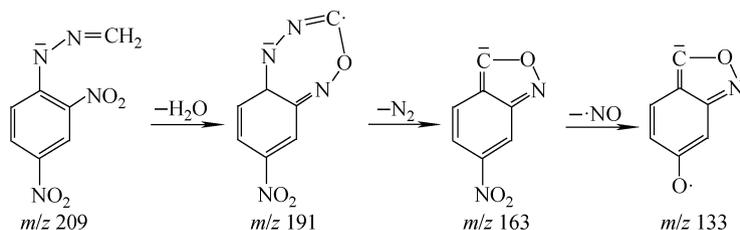


图4 2,4-DNPH 主要碎片离子结构及形成过程示意图

Fig. 4 Main fragment structures and fragmentation pathways of 2,4-DNPH

图5 甲醛-DNPH  $m/z$  133 碎片结构及形成过程示意图Fig. 5 Structure and fragmentation pathway of  $m/z$  133 of formaldehyde-DNPH

丙烯醛存在 77 u 的碎片丢失, 丁烯醛存在 46、65、78 u 的碎片丢失。

**2.3.4 芳香醛裂解规律** 本研究的芳香醛包括苯甲醛、甲基苯甲醛和 2,5-二甲基苯甲醛。芳香醛均含有较高丰度  $m/z$  181、163、76、120、122、151、135、105 以及 48 u [ $\text{H}_2\text{NO}_2$ ] 丢失的碎片。77、93 和 165 u 碎片丢失的离子在苯甲醛中有中等强度的相对响应。芳香醛均含有特征碎片  $m/z$  164 [ $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ ] $^-$ 、 $m/z$  104 [ $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}$ ] $^-$  及中性丢失 28 u [ $\text{N}_2$ ], 但相对响应均不足 10%。N<sub>2</sub> 丢失的可能裂解规律示于图 6。 $m/z$  121 碎片在苯甲醛中的相对响应约为 70%, 在甲基苯甲醛和 2,5-二甲基苯甲醛中的相对响应不足 10%。 $m/z$  148 仅存在于 2,5-二甲基苯甲醛碎片中, 其他两种化合物不含该碎片。

**2.3.5 酮裂解规律** 酮包括丙酮、丁酮、环己酮和甲基异丁基酮。所有酮-DNPH 的质谱图中均含有 [ $\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ ] $^-$  和 [ $\text{M}-\text{H}-\text{NO}$ ] $^-$

峰, 即均有 18 和 30 u 丢失碎片, 其中 30 u 丢失碎片响应较高, 但相同分子质量的醛  $m/z$  30 碎片响应则相对较低。酮-DNPH 与其同分异构体的醛-DNPH 相比, 酮-DNPH 有较高丰度的  $m/z$  122、152、178 峰, 缺少或虽含有但相对响应低于 5% 的  $m/z$  163 峰。丁酮、环己酮和甲基异丁基酮含有  $m/z$  76 和 181 碎片峰, 但相对响应均低于 10%。表明 [ $\text{M}-\text{H}$ ] $^- \rightarrow m/z$  182  $\rightarrow m/z$  152  $\rightarrow m/z$  122 和  $m/z$  178 的生成过程为主要裂解路径。丙酮、丁酮和甲基异丁基酮均存在  $m/z$  178 [ $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3$ ] $^-$  特征碎片。 $m/z$  178 可能发生的碎裂过程示于图 7。

**2.3.6 二醛和呋喃醛裂解规律** 二醛和呋喃醛包括戊二醛和糠醛(2-呋喃甲醛)。戊二醛结构稳定性较差, 在 NCE 平均值为 30 V 时, 戊二醛母离子的相对响应约为基峰  $m/z$  182 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4$ ] $^-$  的 75%; 当 CE 为 40 V 时, 不存在母离子, 质荷比最大的子离子为  $m/z$  279 [ $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_5$ ] $^-$  碎片, 其次为  $m/z$  163、122、152、

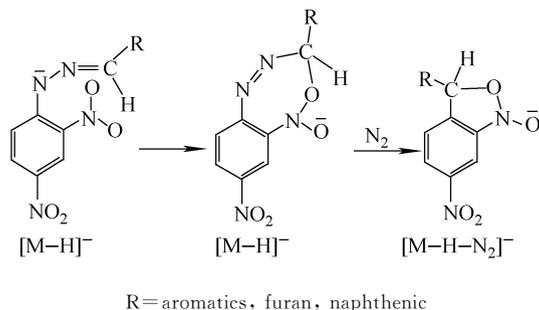


图6 芳香醛  $N_2$  中性碎片丢失过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of  $N_2$  neutral debris loss process of aromatic aldehydes

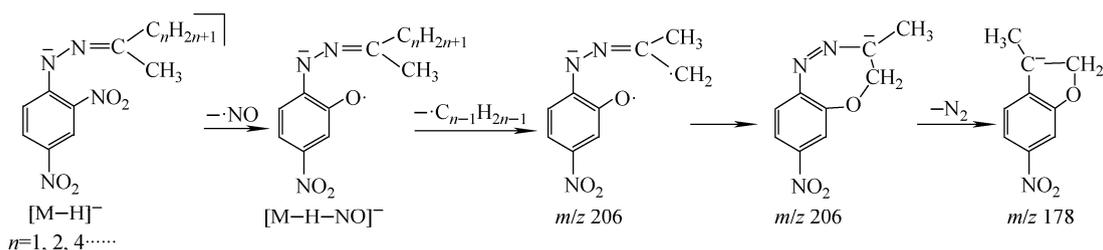


图7  $m/z$  178 碎片结构及形成过程示意图

Fig. 7 Structure and fragmentation pathway of  $m/z$  178

76、197、233 和 179 等碎片离子。 $m/z$  197 和 179 在其他 24 种目标物中均响应极低或未发现,而在 DNPH 中明显存在。

糠醛中仅发现 47 u[ $HNO_2$ ] 碎片离子,且相对响应约为 50%。 $m/z$  182 相对响应约为  $m/z$  181 的 80%,而其他 24 种目标物碎片中  $m/z$  182 相对响应均较低。糠醛碎片中主要碎片离子相对响应从高到低依次为  $m/z$  76、181、163、228、182、151 等,表明糠醛-DNPH 较易碎裂,主要碎裂路径为  $[M-H]^- \rightarrow [M-H-H_2O]^- \rightarrow m/z$  179  $\rightarrow m/z$  163、 $[M-H]^- \rightarrow m/z$  181  $\rightarrow m/z$  151 以及  $[M-H]^- \rightarrow m/z$  182。

## 2.4 实际样品分析

应用本方法分析分别于 2020 年 1 月 27 日、3 月 9 日、3 月 15 日、3 月 21 日、3 月 27 日在天津市市区采集的 5 个环境空气样品,针对 25 种羰基化合物进行定性和定量测定。结果表明,在 5 个实际样品中,除戊二醛外,其他 24 种目标物的平均浓度在  $0.006 \sim 4.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  之间。

对 5 个样品中 13 种其他可能存在的非靶标羰基化合物进行筛查,发现  $m/z$  152、122、

163 等主要碎片离子遵循与解析结果相似的裂解规律。根据结构相似化合物的响应因子,推测 12 种阳性化合物(4'-甲氧基苯乙酮筛查结果为阴性)的半定量浓度在  $0.007 \sim 4.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  之间,其中 2-壬酮浓度最高,其次为十二醛、十三醛和十一醛,均大于  $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。12 种阳性化合物的保留时间、精确质量数、子离子及半定量结果列于表 1。

## 3 结论

本研究利用超高效液相色谱-电喷雾-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法解析了 25 种 CC-DNPH 的质谱裂解规律,阐述了饱和脂肪醛、不饱和脂肪醛、芳香醛、二羰基醛和酮等 DNPH 衍生物在二级质谱中的裂解规律,并建立了可用于准确性的筛查质谱库。将本方法用于 5 种实际样品的检测,并扩展筛查了 13 种其他可能存在的羰基化合物,根据结构相似化合物的响应因子,推测了 12 种阳性化合物的半定量结果。本研究可为小分子极性化合物质谱裂解规律解析提供借鉴。

表 1 12 种阳性化合物的保留时间、精确质量数、子离子和半定量结果  
Table 1 Screening database of 12 positive CC-DNPHs

序号 No.	化合物名称 Compound	保留时间 $t_R$ /min	分子式 Molecular formula	母离子 Precursor ion			子离子 Product ion( $m/z$ )	半定量结果 Semiquantitative result/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$
				理论质量数 Theoretical mass ( $m/z$ )	实测质量数 Measured mass ( $m/z$ )	质量数偏差 Mass accuracy error/ $\times 10^{-6}$		
1	环戊酮-DNPH	17.02	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$	263.07858	263.07864	1.15	233.08059, 263.07858, 152.02274, 122.02420, 203.0826	0.091
2	水杨醛-DNPH	17.49	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$	301.05784	301.05853	2.29	182.02073, 301.05784, 122.02420, 163.02560, 118.02984	0.114
3,4	2/3-戊酮-DNPH	20.57	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	265.09423	265.09521	2.08	152.02274, 122.02420, 265.09423, 163.02560, 181.01236	0.376
		20.92	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	265.09423	265.09515	2.01	152.02274, 122.02420, 265.09423, 178.05097, 163.02560	0.259
5	2,3-丁二酮-DNPH	21.94	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_8$	445.08618	445.08621	0.07	182.02073, 122.02420, 163.02560, 152.02274, 76.01927	0.053
6	苯乙酮-DNPH	22.31	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$	299.07858	299.07986	2.38	299.07858, 254.05711, 181.01236, 138.01967, 122.02420	0.007
7	4-甲基-2-戊酮-DNPH	22.77	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	279.10988	277.11099	2.21	152.02274, 279.10988, 122.02420, 249.11189, 178.05097	0.415
8	2-己酮-DNPH	23.66	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	279.10988	277.11102	2.23	152.02274, 279.10988, 122.02420, 249.11189, 178.05097	0.170
9	2-壬酮-e-DNPH	26.80	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$	321.15683	321.15826	2.52	152.02274, 122.02420, 321.15683, 163.02560, 76.01927	4.18
10	十一醛-DNPH	27.30	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$	349.18813	349.18961	2.38	152.02274, 349.18813, 122.02420, 163.02560, 319.19014	1.19
11	十二醛-DNPH	27.77	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$	363.20378	363.20535	2.67	152.02274, 363.20378, 122.02420, 163.02560, 76.01927	2.91
12	十三醛-DNPH	27.97	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$	377.21943	377.22064	2.31	152.02274, 377.21943, 122.02420, 163.02560, 76.01927	2.01

## 参考文献:

- [1] HOLCAPEK M, JIRASKO R, LISA M. Basic rules for the interpretation of atmospheric pressure ionization mass spectra of small molecules [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1 217(25): 3 908-3 921.
- [2] FENN J B. Electrospray wings for molecular elephants (Nobel lecture) [J]. *Chem Int Ed*, 2003, 42(33): 3 871-3 894.
- [3] FENN J B, MANN M, MENG C K, WONG S F. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules[J]. *Science (New York N. Y.)*, 1989, 246(4 926): 64-71.
- [4] ERNST M, SILVA D B, SILVA R R, VENCIO R Z N, LOPES N P. Mass spectrometry in plant metabolomics strategies: from analytical platforms to data acquisition and processing[J]. *Nat Prod Rep*, 2014, 31(6): 784-806.
- [5] DEMARQUE D P, CROTTI A E M, VESSECHI R, LOPES J L C, LOPES N P. Fragmentation reactions using electrospray ionization mass spectrometry: an important tool for the structural elucidation and characterization of synthetic and natural products[J]. *Nat Prod Rep*, 2016, 33(3): 432-455.
- [6] MAKAROV A. Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high performance technique of mass analysis [J]. *Anal Chem*, 2000, 72(6): 1 156-1 162.
- [7] MAKAROV A, SCIGELOVA M J. Coupling liquid chromatography to Orbitrap mass spectrometry[J]. *Chromatogr A*, 2010, 1 217(25): 3 938-3 945.
- [8] LI J, CHEN J Y, JI Y M, WANG J X, LI G Y, AN T C. Solar light induced transformation mechanism of allyl alcohol to monocarbonyl and dicarbonyl compounds on different  $\text{TiO}_2$ : a combined experimental and theoretical investigation [J]. *Chemosphere*, 2019, 232(9): 287-295.
- [9] CARTER W P L, WINER A M, PITTS JR J N. Effect of peroxyacetyl nitrate on the initiation of photochemical smog[J]. *Sci Technol*, 1981, 15(7): 831-834.
- [10] GROSJEAN D, WILLIAMS E L, GROSJEAN E. Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27(55): 830-840.
- [11] GROSJEAN E, GROSJEAN D, FRASER M P, CASS G R. Air quality model evaluation data for organics. 2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles air [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(9): 2 687-2 703.
- [12] CARLIER P, HANNACHI H, MOUVIER G. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere-a review [J]. *Atmospheric Environment*, 1986, 20(11): 2 079-2 099.
- [13] ANDREINI B P, BARONI R, GALIMBERTI E, SESANA G. Aldehydes in the atmospheric environment: evaluation of human exposure in the north-west area of Milan, *Microchem [J]. Microchemical Journal*, 2000, 67(1): 11-19.
- [14] KOLLIKER S, OEHME M, DYE C. Structure elucidation of 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds in ambient air by HPLC/MS and multiple MS/MS using atmospheric chemical ionization in the negative ion mode[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(9): 1 979-1 985.
- [15] KOLLIKER S, OEHME M, MERZ L. "Unusual MS" fragmentation patterns of 2,4-dinitrophenylhydrazine and its propanone derivative [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001, 15(22): 2 117-2 126.
- [16] OCHS S D M, FASCIOTTI M, NETTO A D P. Analysis of 31 hydrazones of carbonyl compounds by RRLC-UV and RRLC-MS(/MS): a comparison of methods[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2015(6b): 1-11.
- [17] INMAN M, MOODY C J. Indole synthesis-something old, something new[J]. *Chem Sci*, 2013, 4(1): 29-41.