

一种快速鉴定 NIST 谱库外化合物的技术与应用

关阳, 王林燕, 王博

(浙江中医药大学 中医药科学院, 浙江 杭州 310053)

摘要: 以防风挥发油作为示例, 通过气相色谱-四级杆飞行时间质谱联用仪 (GC-Q/TOF MS) 的标准 EI 电离源模式进行样品采集, 首先鉴定出 NIST 库内收录的化合物信息。然后采用低能量电离源 (Lower energy) 模式, 针对在 NIST 库中未能匹配成功的未知化合物进行深入分析, 确定其分子离子峰, 推断出分子式, 进一步通过二级质谱测定, 得到碎片离子信息, 结合 Chemspider 数据库, 预测 NIST 库外未知物的化学结构。经上述方法, 从防风挥发油中共鉴定出 84 种化学成分。本研究为 GC-Q/TOF MS 进行未知物全面鉴定提供了新思路, 尤其是 Lower energy 和 MS/MS 联用模式适用于 NIST 库外化合物的准确、快速鉴定。

关键词: NIST 库外化合物鉴定;气相色谱-四级杆飞行时间质谱联用仪;可变能量电离源;二级质谱;防风挥发油

A technique and its application of rapid identification of unknown compounds outside the NIST library

Guan Yang¹, Wang Linyan¹, Wang Bo¹

(1. Academy of Chinese Medical Sciences, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China)

Abstract: Taking volatile oil of *Saposhnikovia divaricate* as an example, the samples were firstly analyzed under standard EI ionization source mode of gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (GC-Q/TOF MS), and the compounds included in NIST library were identified. Furthermore, the lower energy ionization source (lower energy) mode of GC-Q/TOF MS was utilized to analyze the unknown compounds which could not be included in NIST library. The molecular ion peaks of these unknown compounds were determined and their molecular formula were inferred through the above process. And then, the secondary mass spectra were acquired to obtain the fragment ion information so as to identify the chemical structures of these unknown compounds combined with Chemspider database. A total of 84 chemical components were identified from the volatile oil of *Saposhnikovia divaricate*. This research provided a new idea for the comprehensive identification of unknowns. In particular, the

combination of lower energy and MS² mode of GC-Q/TOF MS could be applied to the accurate and rapid identification of compounds outside the NIST library.

Keywords: identification of unknown compounds outside the NIST library; gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry; variable energy ionization source; MS²; volatile oil of *Saposhnikovia divaricate*

1 引言

GC-Q/TOF MS 相较常规的 GC-MS 具有更高的准确度和分辨率,其定性能力有所提高^[1], 可为化合物鉴定、定量提供全谱、高分辨率的精确质量数据。但传统气质联用仪使用 70 eV 标准 EI 电离源,收集碎片离子信息与 NIST 库比对^[2],故适用于鉴定 NIST 谱库收录的化合物,无法鉴定出 NIST 谱库外的化合物。若需进一步鉴定 NIST 谱库外的化合物,首先需借助“软电离源”获取化合物的分子离子峰,确定相对分子量。目前常见的做法是用化学电离源 (CI) 代替 EI 源以获取分子离子峰^[3],但是离子源之间的切换费时费力,对应的质谱仪器参数也需要不断调整。本文将采取低能量电子电离源 (Lower energy) 模式,在不切换离子源的情况下实现“软电离”,获得化合物的分子离子峰;同时使用 MS/MS 采集方式,分析分子离子峰的二级碎片,可以更好的探索未知样品^[4],得到全面完整的结构信息,极大弥补了 GC-MS 在结构鉴定中的局限和不足。本文以防风挥发油作为示例,重点展示新技术对 NIST 谱库外化合物的结构鉴定。

2 仪器与试药

2.1 仪器

Agilent 7250 GC-Q/TOF MS (安捷伦科技公司,美国),移液器 (Eppendorf 公司,德国);高速离心机 (Eppendorf 公司,德国)

2.2 试药

乙酸乙酯 (HPLC 级, Scharlau, 批号: 19329712)

防风饮片 (浙江中医药大学中药饮片厂, 批号: 200901)

3 方法与步骤

3.1 防风挥发油提取及供试品溶液制备

取防风粉末 (40 目) 约 300 g, 置 5 L 的圆底烧瓶中, 加蒸馏水 2400 mL, 浸泡 12 h, 按照中国药典 2020 年版四部通则挥发油测定法甲法蒸馏得到挥发油。以乙酸乙酯溶解,

12000 rpm 离心 15 min, 取上清液装入进样瓶。

3.2 色谱-质谱条件

色谱条件: DB-5MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm, 安捷伦公司, 美国)。进样口温度: 250 °C; 程序升温过程: 起始温度为 55 °C, 以 6 °C/min 升温至 250 °C, 维持 5 min; 载气: 氦气, 纯度 99.999%, 流速 1.0 mL/min; 进样量: 1 μL; 分流比: 20:1。

质谱条件:

Standard 模式: EI 源电压: 70 eV; 离子源温度: 200 °C; GC-MS 接口温度: 250 °C; 数据扫描方式: TOF-Scan 全扫描, 一级质谱质量扫描范围 m/z 30~500, 采集速率 5 spectrum/s; 溶剂延迟: 3.5 min。

Lower energy 模式: EI 源电压分别为 10 eV, 12 eV 和 15 eV; 离子源温度: 200 °C; GC-MS 接口温度: 250 °C; 数据扫描方式: TOF-scan 全扫描, 一级质谱质量扫描范围 m/z 30~500, 采集速率 5 spectrum/s; 溶剂延迟: 3.5 min。

MS/MS 模式: EI 源电压: 70 eV; 离子源温度: 200 °C; GC-MS 接口温度: 250 °C; Precursor 分别为 220.1820 和 244.1822, 二级质谱质量扫描范围 m/z 30~300, 采集速率 5 spectrum/s; 碰撞能量 (CE): 20 V; 溶剂延迟: 3.5 min。

3.3 数据分析

一级质谱数据由 unknown analysis 和 MassHunter Qualitative Analysis 软件完成; 二级质谱数据通过 MassHunter Qualitative Analysis 和 Molecular Structure Correlator (MSC) 软件分析。通过 NIST 14 和 Chemspider 谱库检索数据。采用峰面积归一化法计算各化合物的相对百分比含量。

4 结果与讨论

4.1 标准 EI 电离源结合 NIST 谱库分析鉴定防风中挥发油成分

挥发油总离子流图见图 1。将采集的数据导入 Unknown analysis 软件, 首先进行解卷积处理, 减少共流出的干扰。与 NIST 14 标准质谱图库进行匹配, 再结合相关文献和人工图谱解析, 共鉴定出防风挥发油成分 82 种, 其相对含量约占总挥发油含量的 80%, 分析结果见表 1。

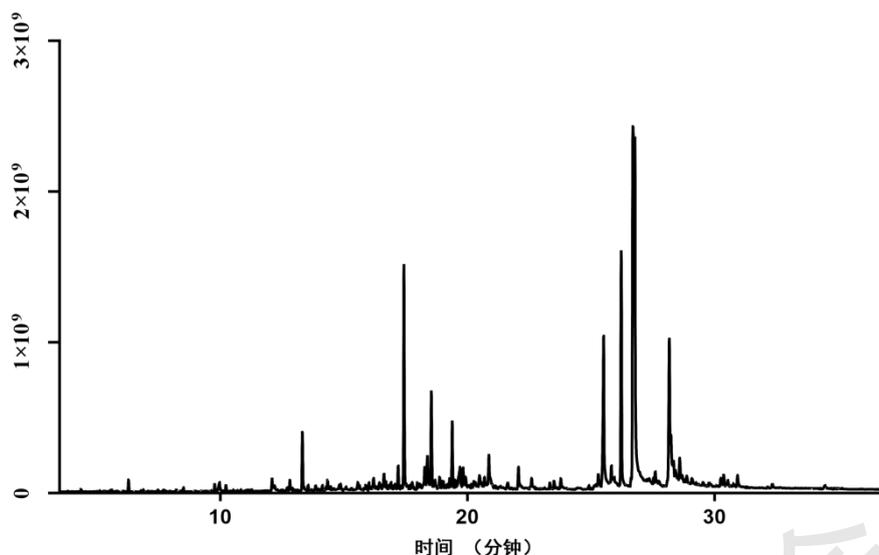


图1 防风挥发油总离子流图

由表1可知,防风挥发油中的成分主要有烃类化合物19种,醛酮类18种,醇类17种,酸类16种,酯类8种,以及其他类化合物。

表1 在NIST谱库内鉴定得到的防风挥发油化学成分

序号	保留时间	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对百分含量	Cas
1	3.8333	1-Hexanol (正己醇)	C ₆ H ₁₄ O	102.1045	0.01	111-27-3
2	4.3703	Heptanal (庚醛)	C ₇ H ₁₄ O	114.1045	0.06	111-71-7
3	5.1190	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl (1-乙基丁基-过氧化氢)	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.0994	0.01	24254-56-6
4	5.3666	2-Heptenal, (Z) - (E-2-庚 烯醛)	C ₇ H ₁₂ O	112.0888	0.01	57266-86-1
5	5.5881	1-Hexene, 3-methyl- (3-甲基 -1-己烯)	C ₇ H ₁₄	98.1096	0.03	3404-61-3
6	5.6025	Hexanoic acid (己酸)	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.0837	0.03	142-62-1
7	5.7856	1-Octen-3-ol (1-辛烯-3-醇)	C ₈ H ₁₆ O	128.1201	0.01	3391-86-4
8	6.2857	Octanal (正辛醛)	C ₈ H ₁₆ O	128.1201	0.3	124-13-0
9	6.7881	Benzene, 1-methyl-3- (1-methylethyl) (P-伞花 烃)	C ₁₀ H ₁₄	134.1096	0.01	535-77-3

10	6.8784	D-Limonene ((+)-柠檬烯)	C ₁₀ H ₁₆	136.1252	0.04	5989-27-5
11	7.0602	3-Octen-2-one (3-辛烯-2-酮)	C ₈ H ₁₄ O	126.1045	0.01	1669-44-9
12	7.4751	2-Octenal, (E) - (反-2-辛烯醛)	C ₈ H ₁₄ O	126.1045	0.06	2548-87-0
13	7.6809	Heptanoic acid (庚酸)	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.0994	0.03	111-14-8
14	7.7199	1-Octanol (辛醇)	C ₈ H ₁₈ O	130.1358	0.05	111-87-5
15	8.2271	2-Nonanone (2-壬酮)	C ₉ H ₁₈ O	142.1358	0.06	821-55-6
16	8.4044	Cyclohexanol,2-methyl-5-(1-methylethenyl) -, (1.alpha.,2.alpha.,5.beta.) - (新二氢香芹酚)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.1358	0.02	18675-33-7
17	8.5044	Nonanal (壬醛)	C ₉ H ₁₈ O	142.1358	0.11	124-19-6
18	9.0076	4,6-Decadiene (4,6-癸二烯)	C ₁₀ H ₁₈	138.1409	0.02	55682-65-0
19	9.7718	2-Nonenal, (E) - (反式-2-壬醛)	C ₉ H ₁₆ O	140.1201	0.2	18829-56-6
20	9.9670	Octanoic acid (辛酸)	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.1150	0.47	124-07-2
21	10.5341	.alpha.-Terpineol(α-松油醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.1358	0.03	98-55-5
22	10.8211	Decanal (癸醛)	C ₁₀ H ₂₀ O	156.1514	0.03	112-31-2
23	11.0195	2,4-Nonadienal, (E,E) - ((E,E) -2,4-壬二烯醛)	C ₉ H ₁₄ O	138.1045	0.03	5910-87-2
24	11.1217	1-Dodecen-3-yne (1-十二烯-3-炔)	C ₁₂ H ₂₀	164.1565	0.06	74744-36-8
25	11.2155	Fenchyl acetate (1,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-醇乙酸酯)	C ₁₂ H ₂₀ O	196.1463	0.03	13851-11-1
26	11.6089	3-Decen-2-one (3-癸烯-2-酮)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.1358	0.02	10519-33-2

		Benzene,1-methoxy-4-methy				
27	11.7150	l-2- (1-methylethyl) - (2- 异丙基-1-甲氧基-4-甲基 苯)	C ₁₁ H ₁₆ O	164.1201	0.01	31574-44- 4
28	12.0912	2-Decenal (2-癸烯醛)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.1358	0.38	3913-81-3
29	12.2112	1-Tridecyne (1-十三炔)	C ₁₃ H ₂₄	180.1878	0.21	26186-02- 7
		Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol,1, 7,7-trimethyl-,acetate, (1S-endo) - (左旋乙酸冰 片酯)	C ₁₂ H ₂₀ O 2	196.1463	0.10	5655-61-8
31	12.8161	2,4-Decadienal, (2,4-癸二烯 醛)	C ₁₀ H ₁₆ O	152.1201	0.36	25152-84- 5
32	13.1024	1,14-Tetradecanediol (1,4- 十四烷二醇)	C ₁₄ H ₃₀ O 2	230.2246	0.02	19812-64- 7
33	13.8570	Lilac aldehyde D (丁香醛)	C ₁₀ H ₁₆ O 2	168.1150	0.14	53447-47- 5
34	14.2861	n-Decanoic acid (正癸酸)	C ₁₀ H ₂₀ O 2	172.1463	0.10	334-48-5
35	14.3427	10-Undecenal (10-十一烯 醛)	C ₁₁ H ₂₀ O	168.1514	0.30	112-45-8
36	14.5780	2-Octenal, 2-butyl- (2-丁基 -2-辛烯醛)	C ₁₂ H ₂₂ O	182.1671	0.06	13019-16- 4
37	15.0858	trans-2-Decenoic acid (反式 -2-癸烯酸)	C ₁₀ H ₁₈ O 2	170.1307	0.05	334-49-6
38	15.3005	Cyclododecanol (环十二醇) (3R,3aR,7R,8aS)	C ₁₂ H ₂₄ O	184.1827	0.05	1724-39-6
39	15.5682	-3,8,8-Trimethyl-6-methylen eoctahydro-1H-3a,7-methan	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.30	79120-98- 2

		oazulene ((+) -B-柏木萜 烯)					
		Benzene,1,4-dimethoxy-2-methyl-5-isopropyl- (1,4-二甲 氧基-2-甲基-5- (1-甲基乙 基) -苯)	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194.1307	0.12	14753-08-3	
40	15.6318						
		Cyclopentanol,1,2-dimethyl-3- (1-methylethenyl) -, [1R- (1.alpha.,2.alpha.,3.alpha.)] - (1,2-二甲基-3- (1-甲基乙 烯基) 环戊醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.1358	0.11	4028-60-8	
41	16.0136						
		(3aR,4R,8R,8aS) -3a,4,8a-Trimethyl-7-methylnedecahydro-4,8-methanoazulene-rel- (β-坝巴烷)	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.45	72346-55-5	
42	16.1980						
		(1R,4R,4aS,8aR) -4,7-Dimethyl-1- (prop-1-en-2-yl) -1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene (紫穗槐二烯)	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.37	92692-39-2	
43	16.4335						
		Undecylenic acid (10-十一 烯酸)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184.1463	0.37	112-38-9	
44	16.4649						
		cis-5-Decen-1-yl acetate ((Z) -5-癸烯-1-醇乙酸酯)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198.1620	0.24	67446-07-5	
45	16.6956						
		.gamma.-Muurolene (γ-依兰 油烯)	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.12	30021-74-0	
46	16.8258						
		(-) -Aristolene (马兜铃烯)	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.24	6831-16-9	
47	16.8969						
		Naphthalene,decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.18	17066-67-0	
48	17.0639						

		(1-methylethenyl) -, [4aR-(4a.alpha.,7.alpha.,8a.beta.)]- (β-芹子烯)					
49	17.2994	.alpha.-Muurolene(α-依兰油烯)	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.13	10208-80-7	
50	17.4288	Isocaryophyllene(异丁香烯)	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	6.74	118-65-0	
51	17.6893	1,3-Benzodioxole,4-methoxy-6-(2-propenyl) - (肉豆蔻醚)	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192.0786	0.13	607-91-0	
52	17.7687	<i>trans</i> -Calamenene (菖蒲烯)	C ₁₅ H ₂₂	202.1722	0.27	73209-42-4	
53	17.7690	Naphthalene,1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl) -, [1S-(1.alpha.,4a.beta.,8a.alpha.)]- (β-杜松烯)	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.03	523-47-7	
54	17.9729	Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-ene,2,6,6,9-tetramethyl-, (1R,2S,7R,8R) - (长叶蕨烯)	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.20	5989-08-2	
55	18.0351	Naphthalene,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8adimethyl-7-(1-methylethenyl) -, [1R-(1.alpha.,7.beta.,8a.alpha.)] - (巴伦西亚橘烯)	C ₁₅ H ₂₄	204.1878	0.10	4630-07-3	
56	18.0845	<i>cis</i> -5-Dodecenoic acid(顺-5-十二碳烯酸)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198.1620	0.13	2430-94-6	
57	18.3655	4-Isopropyl-6-methyl-1-methylene-1,2,3,4-Tetrahydronap	C ₁₅ H ₂₀	200.1565	0.59	50277-34-4	

		hthalene (1,2,3,4-四氢-6-甲基-1-亚甲基-4-异丙基萘)				
58	18.3790	Dodecanoic acid (月桂酸) ((4aS,8S,8aR)) -8-Isopropyl-5-methyl-3,4,4a	C ₁₂ H ₂₄ O 2	200.1776	1.07	143-07-7
59	18.5369	,7,8,8a-hexahydronaphthalen -2-yl) methanol (14羟基-α- 依兰油烯) 2 (3H)	C ₁₅ H ₂₄ O	220.1827	2.75	135118-51 -3
60	18.6817	-Furanone,5-heptyldihydro- (桃醛) 1H-Cycloprop[e]azulen-7-ol, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184.1463	0.28	104-67-6
61	18.8723	methylene-[1ar- (1a.alpha.,4a.alpha.,7.beta., 7a.beta.,7b.alpha.)]- (桉油 烯醇) 2- ((2R,4aR,8aS))	C ₁₅ H ₂₄ O	220.1827	0.31	6750-60-3
62	19.0114	-4a-Methyl-8-methylenedeca hydronaphthalen-2-yl) prop-2-en-1-ol (木香醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	220.1827	0.31	515-20-8
63	19.7051	Apiol (洋芹脑)	C ₁₂ H ₁₄ O 4	222.0892	1.32	523-80-8
64	20.3238	.tau.-Cadinol (T-杜松醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222.1984	0.12	5937-11-1
65	20.5720	.alpha.-Calacorene (α-白菖 考烯)	C ₁₅ H ₂₀	200.1565	0.14	21391-99- 1
66	20.8678	Lanceol, cis (澳白檀醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	220.1827	1.46	10067-28- 4

67	22.0668	Tetradecanoic acid (肉豆蔻酸)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.2089	1.02	544-63-8
68	23.7793	Pentadecanoic acid(十五酸)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242.2246	0.46	1002-84-2
69	24.9169	Hexadecanoic acid, methyl ester (棕榈酸甲酯)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.2559	0.14	112-39-0
70	25.2066	17-Octadecynoic acid (17-十八炔酸)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.2402	0.10	34450-18-5
71	25.2959	Palmitoleic acid (棕榈油酸)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.2246	0.50	373-49-9
72	25.5089	<i>n</i> -Hexadecanoic acid (棕榈酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.2402	6.38	57-10-3
73	25.8228	Doconexent (二十二碳六烯酸)	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	328.2402	0.55	6217-54-5
74	25.9333	Falcarinol (镰叶芹醇)	C ₁₇ H ₂₄ O	244.1827	0.35	21852-80-2
75	26.2228	Panaxynone (镰叶芹酮)	C ₁₇ H ₂₂ O	242.1671	7.67	4117-11-7
76	26.6149	1,6,10,14-Hexadecatetraen-3-ol, 3,7,11,15-tetramethyl-, (E,E) - (香叶基芳樟醇) (S,Z)	C ₂₀ H ₃₄ O	290.2610	0.24	1113-21-9
77	26.6624	-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diy n-3-ol (人参炔醇)	C ₁₇ H ₂₄ O	244.1827	32.58	81203-57-8
78	27.5950	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z) -, methyl ester (亚油酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.2559	0.44	112-63-0
79	27.6858	11-Octadecenoic acid, methyl ester(11-十八烯酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.2715	0.13	52380-33-3

80	28.1699	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z) - (亚油酸)	C ₁₈ H ₃₂ O 2	280.2402	5.98	60-33-3
81	30.7675	3-Phenylpropyl cinnamate, (E)-(肉桂酸 3-苯基丙酯)	C ₁₈ H ₁₈ O 2	266.1307	0.13	290311-72 -7
82	32.1544	Cinnamyl cinnamate (桂酸 桂酯)	C ₁₈ H ₁₆ O 2	264.1150	0.03	122-69-0

4.2 NIST 谱库中未检索出的化合物峰的分析鉴定

经筛选, RT=19.529 和 RT=23.515 两个色谱峰, 在 TIC 图上的峰面积相对较高且分离度较好, 未得到 NIST 谱库内的匹配结果, 因此将它们作为待测未知物进一步检测与分析。

(1) 采用低能量电离源模式确定未知物的分子离子峰

在 15eV, 12eV 和 10eV 三种不同的离子源电压下的碎片相对强度变化如图 2 所示。

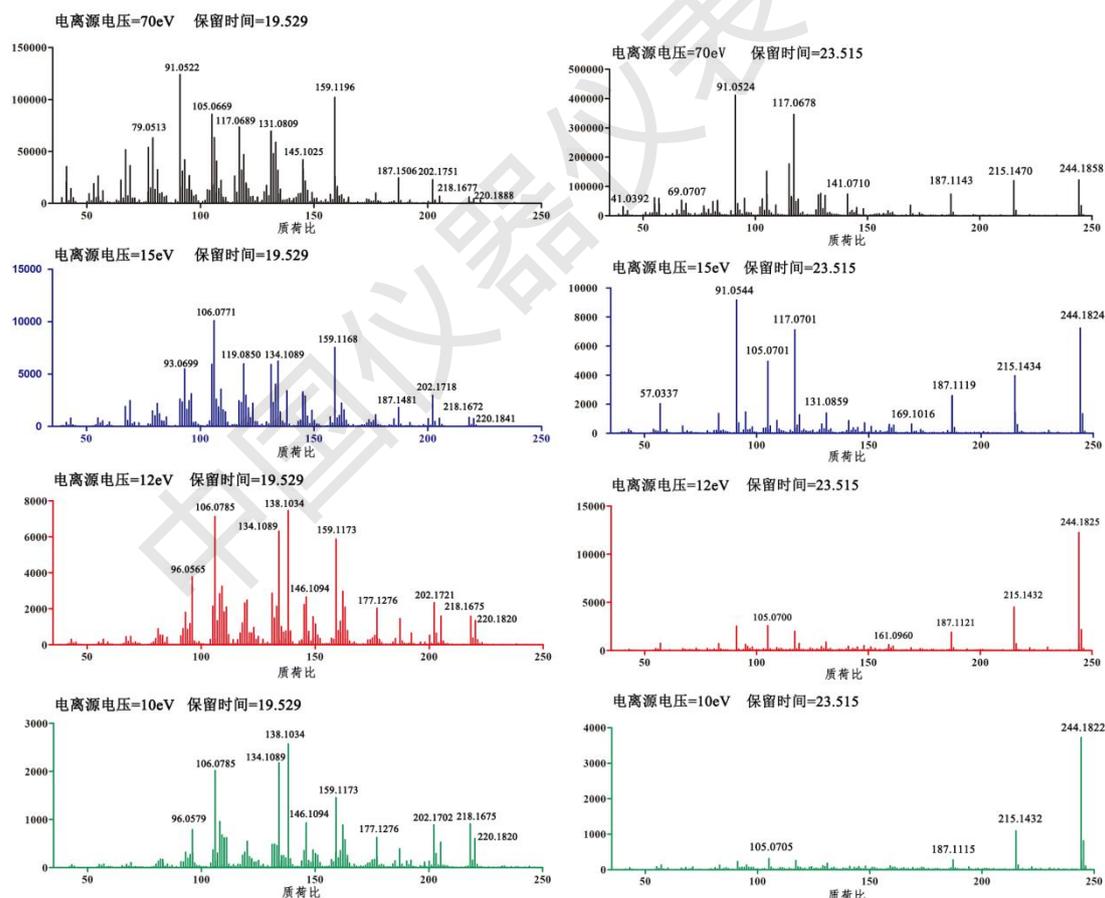


图 2 化合物不同离子源电压下的 TOF-Scan 质谱图

随着离子源电压降低, 不同质荷比的质谱峰相对强度发生显著变化。总体趋势为: 随着离子源电压降低, 碎片的绝对丰度显著下降, 但高质荷比的碎片相对丰度逐渐升高, 低质荷

比的碎片相对丰度逐渐降低。RT=19.529 的质谱图中， $m/z=220.1820$ 的质荷比相对较大，且随着离子源电压降低相对丰度显著升高，因此推断 $m/z=220.1820$ 为该保留时间下化合物的分子离子峰。同理，在 RT=23.515 的质谱图中，推断 $m/z=244.1822$ 为该保留时间下化合物的分子离子峰。 $m/z=244.1822$ 化合物在 12eV 和 10eV 离子源电压作用下，分子离子峰已占绝对优势，只在高质荷比位置产生少量碎片，表明此化合物的分子离子峰比较稳定。

(2) 未知物的分子式预测

综上，将 $m/z=220.1820$ 和 244.1822 作为母离子进行 Targeted MS/MS 分析，计算分子式，分别得到 RT=19.529， $m/z=220.1833$ 的化合物 1 (Cpd1)；RT=23.515， $m/z=244.1832$ 的化合物 2 (Cpd2)。具体鉴定结果如表 2 所示，MS/MS 图谱如图 3 所示。

表 2 未知物分子式鉴定结果表

化合物编号	分子式	理论分子量	测定的分子量	差值 (ppm)	同位素相对丰度	同位素质荷比	精确分子量匹配度	二级碎片匹配度	总分
1	C ₁₅ H ₂₄ O	220.1833	220.1827	-2.83	81.74	97.95	92.56	76.15	89.40
2	C ₁₇ H ₂₄ O	244.1832	244.1827	-1.93	99.85	99.93	99.01	95.45	98.33

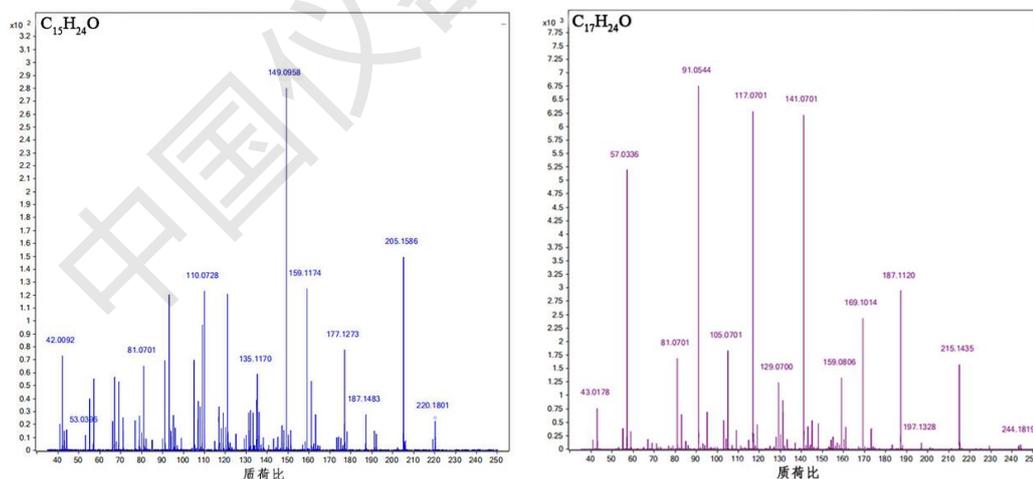


图 3 未知化合物 MS/MS 图

Cpd1 化合物分子式鉴定中，同位素丰度得分较低，可能受到共流出物质的干扰；二级碎片的得分也不高，但因二级碎片与结构相关性较大，所以二级碎片的匹配度进一步参考 MSC 匹配结果。Cpd2 化合物的各项得分均较高，提示此化合物的分子式鉴定结果可靠。

(3) 未知物的结构推断

将上述两个化合物的碎片离子信息导入 MSC 软件, 利用 Chemspider 数据库进行查找比对, Cpd1 和 Cpd2 鉴定结果如表 3 所示。

表 3 化合物结构式鉴定结果

化合物编号	化合物名称	MSC 得分	化合物结构
	(5E,7E,11S) -5,11-Dimethyl-5,7-tridecadien-1-yn-4-		
Cpd1	ol (5E,7E,11S) -5,11-二甲基-5,7-十四碳二烯-1-炔-4-醇	94.8	
	(6S,7E,9E) -7,9-Heptadecadiene-11,13-diyn-6-ol		
Cpd2	(6S,7E,9E) -7,9-十七碳二烯-11,13-炔-6-醇	96	

经查询, Chemspider 中检索出的 Cpd1 与 Cpd2 均未收录在 NIST14 库中。Cpd1 化合物质谱图中, $m/z=205.1586$ 相对丰度较高, 为丢失支链 CH_3 形成的碎片峰。 $m/z=149.0958$ 的基峰, 为共轭烯烃常见的烯丙裂解, 共轭链延长, 稳定性增强。 $m/z=110.0728$ 为烯烃化合物发生麦氏重排后的碎片, 双键位置发生变化。具体裂解途径如图 4 所示。

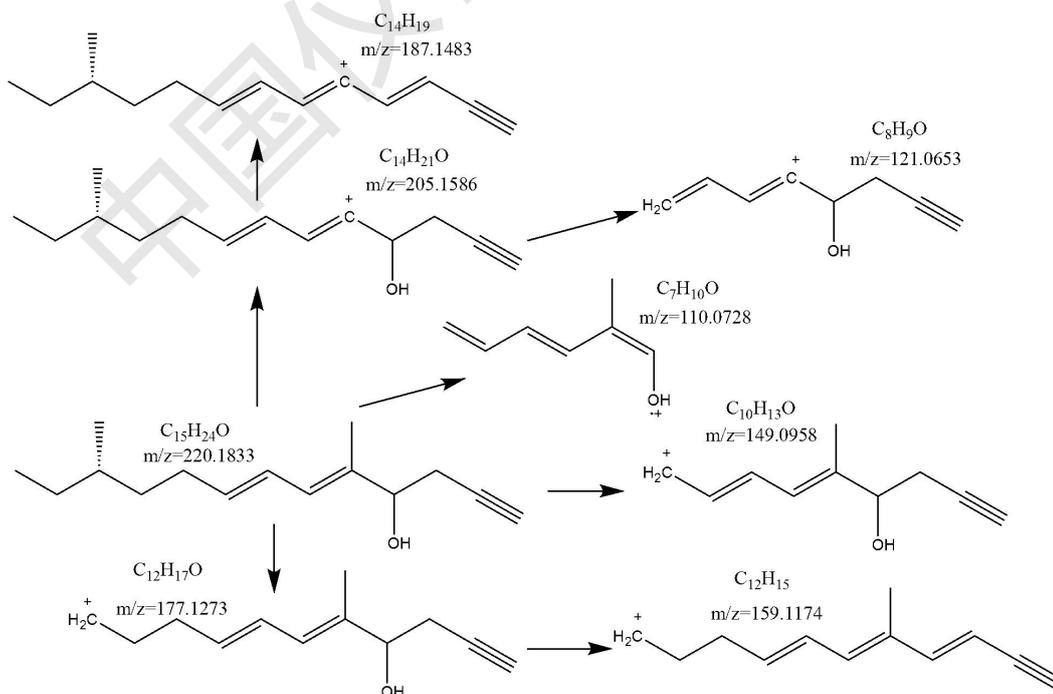


图 4 (5E,7E,11S) -5,11-二甲基-5,7-十四碳二烯-1-炔-4-醇裂解途径

Cpd2 化合物质谱图中 $m/z=215.1435$ 相对丰度较高,此质谱峰为共轭烯炔烃的烯丙裂解,所得碎片形成稳定的共轭多烯炔醇,故相对丰度高。其余碎片大多为双键的 α -裂解,或为羟基的脱水形成更长链的共轭体系。结合文献和碎片裂解规律,推断 Cpd2 为 (6S,7E,9E) -7,9-十七碳二烯-11,13-炔-6-醇,裂解方式如图 5 所示。

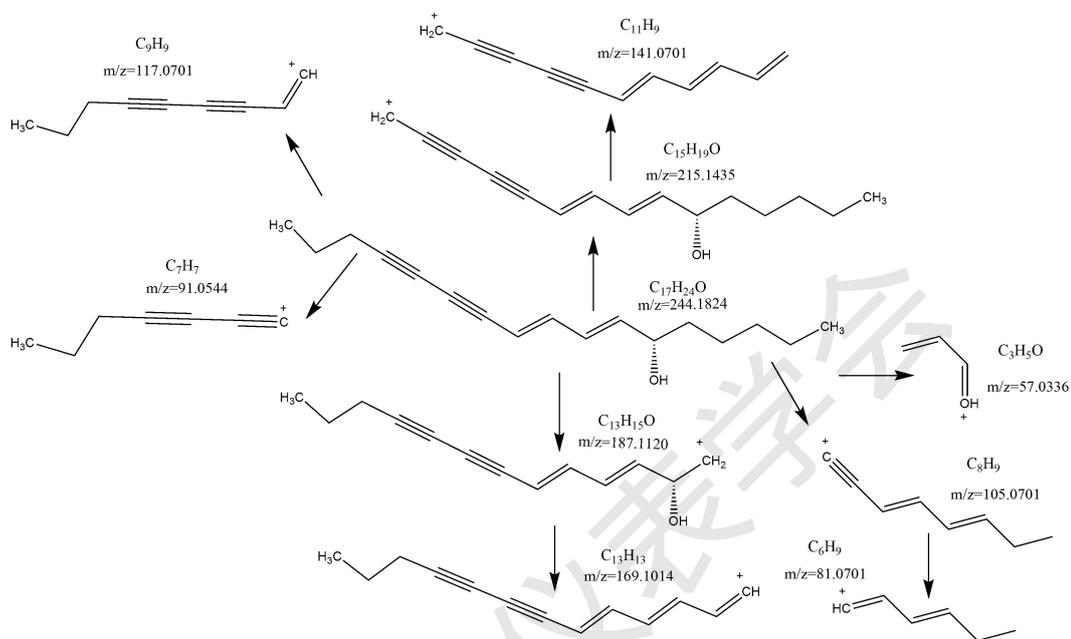


图 5 (6S,7E,9E) -7,9-十七碳二烯-11,13-炔-6-醇裂解途径

5 结论

本案例通过气相色谱-四级杆飞行时间质谱联用仪的不同电离源模式,快速鉴定了防风挥发油的成分,共鉴定出 84 种化学成分,其中有 2 种是 NIST 谱库外的化合物。常用的气质联用法鉴定化合物,即采用标准电离源(70 eV)与 NIST 谱库相结合,可以得到大量物质的鉴定结果;对于 NIST 谱库未收录的化合物,可利用 GC-Q/TOF MS 的 Lower energy 功能,在较低能量电离源模式下多次采集样品,明确化合物的分子离子峰,同时结合二级质谱分析碎片离子,综合推断未知化合物的结构。本研究拓展了气质联用技术在未知化合物鉴定中应用,打破了 EI 离子源“硬电离”的局限,无需切换其它电离源,方便快捷地获取化合物的分子离子信息,同时兼顾 NIST 谱库检索,实现高通量、高覆盖率的成分解析,为中药挥发油甚至各种未知物的全面快速鉴定提供重要思路和途径。

参考文献:

- [1] 司晓喜,朱瑞芝,刘志华,等. 气相色谱-飞行时间质谱快速鉴定和定量测定烟草中 43 种农药[J]. 分析测试学报, 2016, 35 (5) : 532-538.

- [2] Li C, Zheng M, Cao D, et al. Recognition of the molecular characterization and mechanisms of heterogeneously formed organic pollutants from metallurgical industries by FT-ICR-MS and GC/Q-TOF-MS[J]. J Hazard Mater, 2021, 406: 124603-124610.
- [3] Pace G, Seraglia R, Cacace F, et al. A new external EI/CI source-ion trap system devoted to the study of ion-molecule reactions. J Mass Spectrom, 2002, 37 (12) : 1200-1204.
- [4] 安捷伦科技公司. 安捷伦科技公司推出全新 GC/QTOF 系统, 用于更好地探索未知化学样品[J]. 分析化学, 2017, 45 (7) : 1030.

中国仪器仪表表学会