

中国化学会第十八届全国有机分析及生物分析学术研讨会

应用探针电喷雾串联质谱快速区分裸蒴中微量同分异构体

刘洁, 夏兵, 丁立生, 周燕*

中国科学院成都生物研究所, 成都 610041

目的: 对裸蒴中微量同分异构体进行快速的区分。

方法: 通过探针电喷雾串联质谱以及质谱裂解曲线对裸蒴中微量的同分异构化合物进行检测。

结果: 建立了一种快速可靠的区别微量同分异构体的方法。

结论: 结合探针电喷雾质谱以及质谱裂解曲线对天然产物中微量同分异构成分的检测与区分具有应用价值。

关键词: 探针电喷雾; 裂解曲线; 同分异构体

A strategy to rapidly discrimination of trace isometric lignan compounds from *Gymnotheca Chinensis* by probe electrospray ionization tandem mass spectrum

LIU Jie, XIA Bing, DING Li-Sheng, ZHOU Yan

Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041

Abstract: Objective: To rapidly discrimination of trace isometric lignan compounds from *Gymnotheca Chinensis*. **Method:** Analysis of the trace isometric lignan compounds by probe electrospray ionization tandem mass spectrum (PESI-MS/MS) and breakdown curves. **Results:** This report provided a rapid and reliable method for identification of trace amounts of isomeric lignans. **Conclusion:** Application of PESI and breakdown curves should have value in mass spectrometry studies of isomeric natural products compounds.

Key words: probe electrospray ionization (PESI); breakdown curves; isomers

探针电喷雾 (Probe Electrospray Ionization, PESI) 质谱是现代原位分析质谱的一种, 最早于 2007 年由 Kenzo Hiraoka 等人^[1]提出, 该技术使用了一根能够上下移动的探针, 在探针移动到最底端的时候与样品表面接触, 样品溶液被粘附在探针的表面形成一层极薄的液膜, 在探针移行到最高位置的时候, 其尖端恰与质谱的离子入口处于同一水平线上, 这时候探针被加上高压电场, 探针上的液膜由于受到高压电场的作用而发生电喷雾而被电离。此种原位分析质谱具有抗阻塞, 耐盐, 抗复杂基质等优点而被受到关注^[1,2]。我们通过研制的探针电喷雾质谱实现了对微量成分的检测, 同时结合裂解曲线成功的建立了一种快速区分微量同分异构体的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

木脂素标准品 1-6 (图 1) 由我们实验室分离得到, 并通过核磁质谱以及单晶等手段鉴定^[3]; 甲醇为色谱纯 (美国 Fisher 公司); Xevo TQ MS 质谱仪并配置 PESI 离子源。

1.2 质谱条件

探针电喷雾离子源, 正离子检测模式, 探针电压设置为 2.5 KV; 质谱每一帧扫描时间设为 0.2 s, 探针在最高点和最低点的停留时间分别设置为 0.2 s 和 0.1 s; 二级质谱碰撞气为氩气, 碰撞能量从 15 eV 到 30 eV 每 5eV 设置一点。

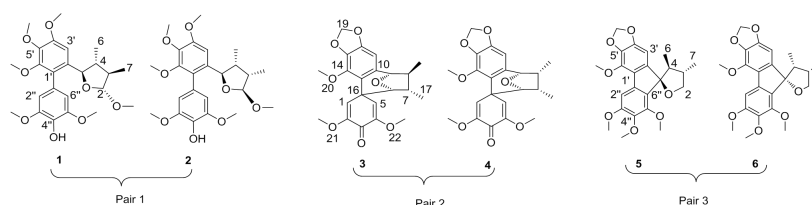


图 1 木脂素标准品 1-6 的化学结构

2 实验结果

通过 PESI-MS 实现了对裸蒴中三对微量同分异构体的检测, 得到其加氢, 加钠以及加钾的准分子离子峰。在不同能量下对其一级准分子离子峰进行裂解, 分别得到其 $[M+H]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 和 $[M+K]^+$ 的裂解曲线。其中 $[M+H]^+$ 裂解曲线的差别不大, 而 $[M+Na]^+$ 和 $[M+K]^+$ 的裂解曲线其差异则十分明显 (见图 2)。其中化合物 1 的 $[M+Na]^+$ 的裂解途径见框架 1。

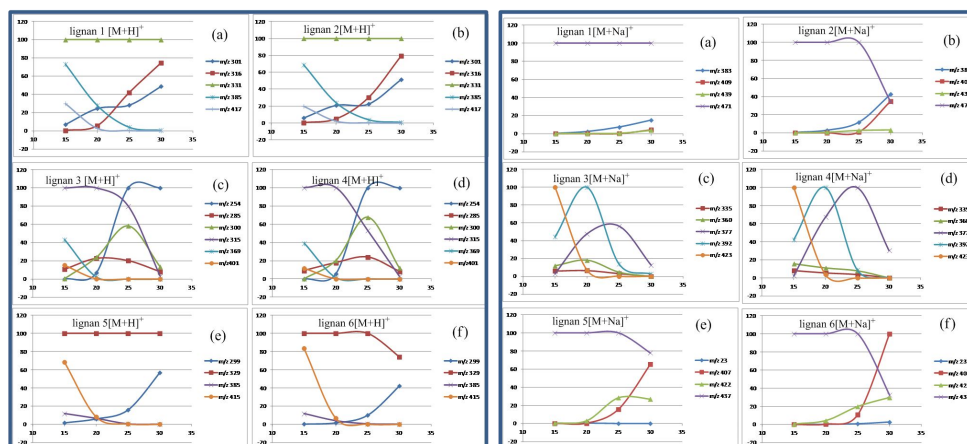
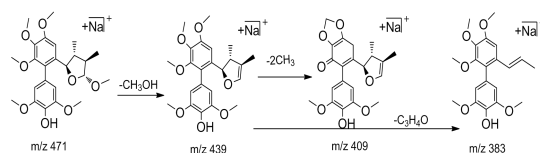


图 2 化合物 1-6 的 $[M+H]^+$ (左) 和 $[M+Na]^+$ 的裂解曲线



Scheme 1. 化合物 1 的 $[M+Na]^+$ 的裂解途径

3 讨论

我们以 PESI-MS/MS 作为实验仪器, 通过比较裂解曲线, 成功地区分了裸蒴中三对微量同分异构体的结构。与普通的 ESI 相比, PESI 在微量成分的检测中更占优势, 其样品消耗量少且十分快速, 未来在天然产物的微量成分的检测与鉴定中有一定的应用价值。

参考文献

- [1] Kenzo Hiraoka, Kentaro Nishidate, Kunihiro Mori, et al. Development of probe electrospray using a solid needle [J]. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 2007, 21(18), 3139–3144.
- [2] Kentaro Yoshimura, Lee Chuin Chen, Daiki Asakawa, et al. Physical properties of the probe electrospray ionization (PESI) needle applied to the biological samples [J]. *Journal of Mass Spectrometry*. 2009, 44(6), 978–985.
- [3] He Dahai, Ding Lisheng, Xu Hongxi, et al. Gymnothelignans A – O: Conformation and Absolute Configuration Analyses of Lignans Bearing Tetrahydrofuran from *Gymnotheca chinensis* [J]. *The Journal of Organic Chemistry*. 2012, 77(19), 8435-8443.

摘要: 探针电喷雾离子化 (Probe Electrospray Ionization, PESI) 是 2007 年 Kenzo Hiraoka 等人提出的一种原位离子化技术。该技术使用了一根能够上下移动的探针, 在探针移动到最底端的时候与样品表面接触, 样品溶液被粘附在探针的表面形成一层极薄的液膜, 在探针移行到最高位置的时候, 其尖端恰与质谱的离子入口处于同一水平线上, 这时候探针被加上高压电场, 探针上的液膜由于受到高压电场的作用而发生电喷雾而被电离。

首先, PESI 技术它以一根金属导电的针代替了 ESI 的毛细管, 从而巧妙的规避了普通质谱 ESI 离子源易堵塞的问题; 且在 PESI 技术中, 由于电喷雾是发生在探针尖端很小的表面上, 使得喷雾出来的液滴体积相当微小, 因此对基质的耐受性能非常好, 而且灵敏度也得到了极大的提高; 同时样品是通过粘附在探针表面的方式上样, 而探针表面粘附的样品量是极其微量的, 因而很适宜对微量成分的检测, 对微小的组织样品也可以进行分析。其次, 由于该离子化方法本质上是电喷雾离子化, 因而不仅能够分析小分子化合物, 还能够很好的分析蛋白质、多肽、多糖、脂质等生物大分子, 分析对象普适性好。此外, PESI 技术也是一种大气压环境下的离子化技术, 因此无需将样品置于真空当中, 使样品能够保持在原始状态进行分析, 获取到样品的更为真实的信息。

本研究中, 我们旨在通过探针电喷雾串联质谱 (PESI-MS/MS) 建立一种简单可靠且快速的用于区分裸蒴中三对微量同分异构体的方法。首先通过 PESI 实现了对微量成分的检测, 但是由于此三对化合物的结构仅仅在一些集团的构想上有差别, 所以需要对每个化合物的加氢、加钠以及加钾正离子峰做裂解曲线来区分这些异构体。裂解曲线可提供碎片裂解机制的信息, 如解释裂解的途径并区分异构体。但是裂解曲线的得到需要多个串联质谱数据的结果,

通常是耗时且不适用于微量成分分析的。所以通过 PESI-MS/MS，我们成功的区分了这六个化合物。实验结果表明，PESI-MS/MS 可用于快速区分鉴定异构体，其在天然产物化合物的区别和鉴定中有着潜在的巨大应用。