

## 研究报告

## 单糖衍生物的电喷雾质谱裂解规律研究

孙学军<sup>1</sup> 孙志伟<sup>2</sup> 卢宝军<sup>1</sup> 盛筱<sup>1</sup> 尤进茂<sup>\*1,2</sup><sup>1</sup> (曲阜师范大学化学科学学院, 生命有机分析重点实验室, 曲阜 273165)<sup>2</sup> (中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

**摘要** 以 1-(2-萘基)-3-甲基-5-吡唑啉酮 (NMP) 作单糖标识剂, 经在线串联的 LC-ESHMS 建立了单糖衍生物的电喷雾质谱裂解方法。衍生物在质谱裂解中糖类化合物特有的规范信息。借助糖类化合物在 ESHMS 条件下表现出的分子离子峰  $m/z [M+H]^+$ , 及在 ESHMS/MS 条件下呈现出的特征碎片离子峰  $m/z 473$ , 可有效地确定出单糖类化合物的组成。尽管一些脂肪醛和芳香醛也能同时被标识, 然而在质谱条件下不产生  $m/z 473$  的特征碎片离子峰, 且它们的洗脱远在糖类组分之后, 因此不干扰糖类化合物的分离和结构确定。通过建立的 LC-ESHMS 方法, 对水解蜂花粉中的单糖进行了分析。结果表明: 水解的蜂花粉中含甘露糖 (Man)、半乳糖醛酸 (GalUA)、葡萄糖醛酸 (GlcUA)、鼠李糖 (Rha)、葡萄糖 (Glc)、半乳糖 (Gal)、阿拉伯糖 (Ara)、木糖 (Xyl) 和岩藻糖 (Fuc)。本方法为环境样品中单糖类化合物的确定提供了准确、可靠的技术手段。

**关键词** 高效液相色谱-质谱, 柱前衍生, 单糖, 1-(2-萘基)-3-甲基-5-吡唑啉酮

## 1 引言

糖广泛分布于自然界, 是生物体内重要的营养物质, 对调节生物体内各项生理和生物功能起着重要作用, 尤其寡糖和多糖的结构特征与生理功能的关系备受关注。糖在紫外区无吸收, 采用常规方法检测较为困难。利用示差折光检测时, 灵敏度低且不利于梯度洗脱<sup>[1]</sup>。尽管糖类组分可直接用于 LC-MS 进行分析, 但由于离子化效率低, 直接对其分离和结构鉴定难度较大<sup>[2,3]</sup>。糖类物质的标识多采用还原氨化法<sup>[4,5]</sup>, 过程繁琐, 耗时长, 有时导致不稳定基团如唾液酸残基的解离, 致使测定结果发生偏差。1989 年 Honda 首次用 1-萘基-3-甲基-5-吡唑啉酮 (PMP) 对还原性单糖 LC 分析<sup>[6]</sup>, 之后该方法扩展为 ESHMS 标识分析, 给出满意的分子离子峰信息<sup>[2]</sup>。但对 PMP 与还原性糖标识物的 MS/MS 给出的信息不足。邓永智等<sup>[7]</sup>用 GC-MS 方法分析了海水小球藻中超声水解后的 8 种单糖。

本实验在 PMP 的基础上, 合成了 1-(2-萘基)-3-甲基-5-吡唑啉酮 (NMP), 并用其标记还原性单糖进行高效液相色谱-质谱分析, 通过解析 MS 和 MS/MS 信息, 就 NMP 与还原性单糖的缩合反应阐述了合理的机理。实验结果表明: NMP 标识的还原性单糖给出稳定的分子离子峰  $m/z [M+H]^+$  和特征碎片离子峰  $m/z 473.0$ 。尽管芳香醛和脂肪醛也能同时被标识, 但它们不产生特征碎片离子峰  $m/z 473.0$ , 故不干扰质谱鉴定。对实际水解花粉进行单糖分析发现了 9 种还原性单糖。所建立的方法可望在医药、食品、生命科学等领域获得广泛应用。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

1100 series LC/MSD Trap 高效液相色谱-质谱联用仪 (Agilent 公司), 配备四元梯度泵, 在线真空脱气机, 100 位自动进样器, DAD 检测器, 电喷雾电离源 (ESI Source), 离子阱 (SL)。

1-(2-萘基)-3-甲基-5-吡唑啉酮 (NMP) (自制); 单糖标准品: 葡萄糖 (Glc)、半乳糖 (Gal)、木糖 (Xyl)、甘露糖 (Man)、鼠李糖 (Rha) (国药集团化学试剂公司); 葡萄糖醛酸 (GlcUA)、半乳糖醛酸

2007-11-11 收稿; 2008-04-14 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 20075016) 资助项目

\* E-mail: jnyou6304@163.com

(GaUA),阿拉伯糖(Ara)(Fluka公司);岩藻糖(Fuc)(Sigma公司);光谱纯乙腈(Merck公司);氨水等均均为分析纯,纯水由 Milli-Q超纯水系统制备。

## 2.2 实验方法

**2.2.1 NMP的制备** 称取 萘胍盐酸盐 25 g,加 300 mL水加热微沸溶解,再加 NaOH(20%,*m/m*)溶液中和至强碱性,抽滤所得固体,水洗至中性,抽干后真空干燥,得 萘胍 22 g。向 500 mL三颈烧瓶中加入 萘胍 19 g,加 100 mL无水乙醇,水浴加热至 55 °C,电磁搅拌溶解。保温 55 °C,滴加 16.5 mL乙酰乙酸乙酯,滴加完毕恒温反应 2 h后,升温至 80 °C回流 7 h。反应液减压浓缩至干,所得固体用甲醇重结晶 3次,得淡黄色晶体 18.3 g,产率:68%。m. p. 195.6~197.1 °C。测定值:C 74.97, H 5.40, N 12.48, O 7.13;理论值:C 74.98, H 5.39, N 12.49, O 7.13; IR (KBr), 3121.4( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 3055.20( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1722.1( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1562.1(ph-H); 1511.6(ph-H); 1469.44( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1390.7, 1363.8( $\nu_{\text{C-H}}$ )。MS:  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , *m/z*: 225。

**2.2.2 标准溶液的配制** 准确称量标准品葡萄糖、半乳糖、甘露糖各 0.0180 g;阿拉伯糖、木糖各 0.0150 g;鼠李糖、岩藻糖各 0.0164 g;葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸各 0.0212 g。用水溶解并定容至 10 mL(各单糖浓度为 0.01 mol/L)。准确称量 1-(2-萘基)-3-甲基-5-吡唑啉酮(NMP)0.112 g,用乙腈定容至 10 mL,浓度为 0.05 mol/L。

**2.2.3 花粉多糖的水解与衍生** 称取研细、干燥的油菜花粉 20.0 g,加去离子水 200 mL于 90 °C超声波浸提 1 h,抽滤,取上层清液减压浓缩。加 3倍体积的 95%乙醇,静置 24 h,高速离心得沉淀物,加水溶解,用  $\text{CHCl}_3$ :正丁醇(4:1, V/V)萃取 3次,上层清液减压浓缩至干燥得花粉粗多糖。称取花粉粗多糖 0.02 g,加 2 mol/L 三氟乙酸(TFA) 2 mL,封口后于 110 °C水解 2 h,放冷后氮气吹干,加 2 mL水溶解并定容至 5 mL。

向 2 mL安瓿瓶中依次加入 200  $\mu\text{L}$  0.05 mol/L NMP乙腈溶液,20  $\mu\text{L}$ 单糖标准品混合液(各单糖浓度为 0.01 mol/L),20  $\mu\text{L}$  17%氨水,封口后于 70 °C水浴中反应 35 min,取出放冷后氮气吹干,加 2 mL  $V(\text{乙腈})/V(\text{H}_2\text{O})=4:1$ 混合溶液超声溶解,进样 10  $\mu\text{L}$ 分析。

## 2.3 液质条件

Hypersil ODS-2色谱柱(200 mm  $\times$  4.6 mm  $\times$  5  $\mu\text{m}$ ,大连依立特公司)。流动相 A: 30%乙腈(含 20 mmol/L  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , pH 5.0); B: 60%乙腈。洗脱程序: 0 min, 100% A; 50 min, 55% A。流速为 1.0 mL/min,进样量 10  $\mu\text{L}$ ,柱温 30 °C。检测波长为 254 nm。质谱条件:电喷雾电离源(ESI Source),正离子模式全扫描(Auto MS/MS),喷雾压力 241.15 kPa,干燥气流量为 9 L/min,干燥气温度 350 °C,毛细管电压 3.5 kV。

## 3 结果与讨论

### 3.1 单糖组分的标识机理

衍生化反应机理见图 1。实验所合成的标识剂 NMP分子中包含一个吡唑啉酮,在吡唑环中含一个  $\text{C}=\text{N}$  双键,形成一个包含  $\text{C}=\text{N}$  双键在内的  $\alpha,\beta$ -不饱和的酮。其中的  $\alpha$ -碳原子在碱性环境下失去  $\text{H}^+$ 转变为亲核试剂(图 1A);亲核试剂 A 进攻糖的半缩醛经过度态 B 后失 1个  $\text{H}_2\text{O}$ 形成中间体 C;中间体 C的分子骨架中包含一个  $\alpha,\beta$ -不饱和的酮,其中的双键属亲电子的,与亲核试剂 A 产生 1,4-Michael加成反应,产生中间体 D;中间体 D接受一个  $\text{H}^+$ 经过程 E 形成最终产物 F。

### 3.2 色谱分离

实验发现,在 ODS-2柱上采用乙腈梯度,选用 20 mmol/L  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 5.0)作为缓冲盐可获得满意分离(其中 Glc和 Gal共洗脱)。9种单糖衍生物的色谱分离见图 2。

### 3.3 LC-ESI-MS对单标记的 NMP糖衍生物的质谱解析(对中间体 C的质谱确定)

由图 1的标记过程可知,形成糖的最终产物 F时,需经中间体 C。由于实际标记过程试剂 NMP往往过量,当直接对最终产物进行 LC-MS分析时,单标记的中间体 C存在。然而,当最终产物在碱性条件下(pH 9.0)放置 24 h后,由于水解作用,无双标记的 NMP糖的衍生物(F)丢失一分子的 NMP转变为少

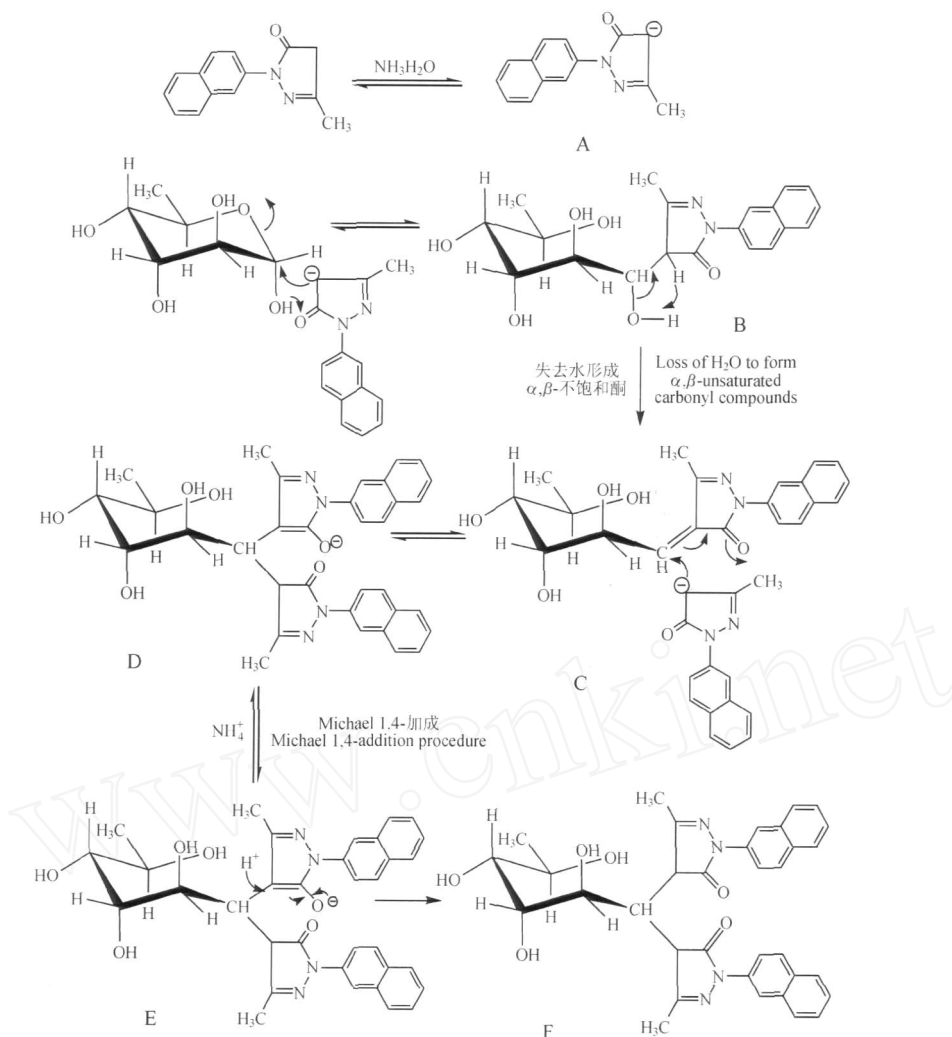


图 1 1-(2-萘基)-3-甲基-5-吡唑啉酮 (NMP)与还原性单糖衍生反应概况图

Fig 1 Derivatization scheme of 1-(2-naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolone (NMP) with reductive monosaccharide

量的中间体 C (见图 3), 中间体 C 由于丢失一分子的 NMP 与双标记物 F 相比具有更高的亲水性, 在 LC 条件下优先被洗脱 (水解后的 LC 分离图略)。以单标记的岩藻糖为例的质谱裂解 (mono-NMP-fucose, ES/MS 及 ES/MS/MS) 见图 4。

单标记岩藻糖衍生物的 MS 中呈现出强烈分子离子峰  $m/z$  371. 2  $[M + H]^+$ ; 特征碎片离子峰有:  $m/z$  352. 9、335. 1、291. 1、267. 1 和 237. 1。它们的归属分别:  $m/z$  352. 9 为  $[MH - H_2O]^+$ ;  $m/z$  335. 1 为  $[MH - 2H_2O]^+$ ; 碎片离子峰  $m/z$  291. 1 是糖链中的  $C_4-C_5$  键断裂后丢失 2 个  $H_2O$  的结果, 可表达为  $m/z$   $[MH - CH_3CHOH - 2H_2O]^+$ ; 碎片离子  $m/z$  267. 0 是  $C_2-C_3$  键断裂的结果; 碎片离子峰  $m/z$  237. 1 是糖链中  $C_1-C_2$  键断裂的结果。  $m/z$  225. 1 离子来自于母体环 NMP (质谱裂解过程见图 3)。上

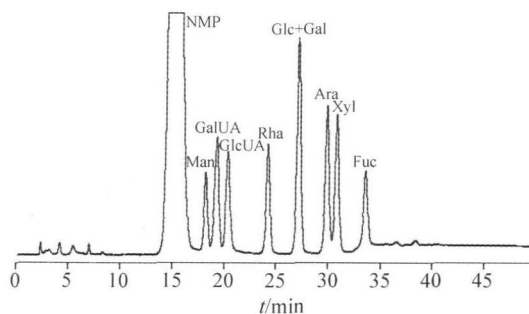


图 2 标准单糖衍生物的色谱分离图 (注射量 100 pmol)

Fig 2 Chromatogram of nine mono-saccharide derivatives (injection amount: 100 pmol)

Man 甘露糖 (mannose); GalUA. 半乳糖醛酸 (galacturonic acid); GlcUA. 葡萄糖醛酸 (glucuronic acid); Rha 鼠李糖 (rhamnose); Glc + Gal 葡萄糖 (glucose) + 半乳糖 (galactose); Ara 阿拉伯糖 (arabinose); Xyl 木糖 (xylose); Fuc 岩藻糖 (fucose)。

述质谱分析表明:分子离子  $m/z$  371.0  $[M + H]^+$  的产生证明中间体 C 的存在,质谱数据又验证了图 1 所示反应机理。单 NMP 标记衍生物的 MS 和 MS/MS 数据见表 1。

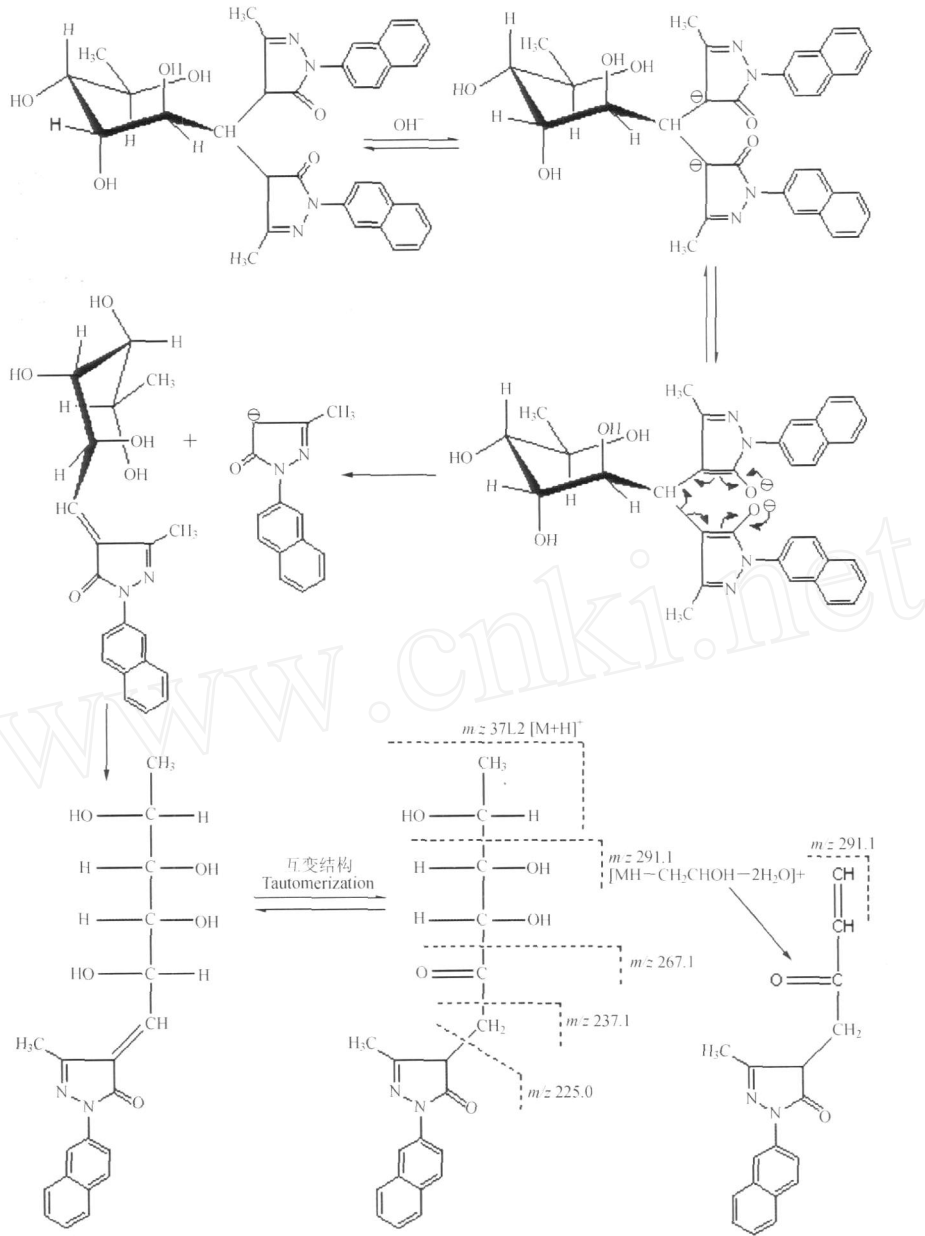


图 3 双标记糖类衍生物的降解过程及相应单标记衍生物的质谱裂解模式

Fig 3 Degradation procedure and MS cleavage mode of mono-NMP labeling derivative

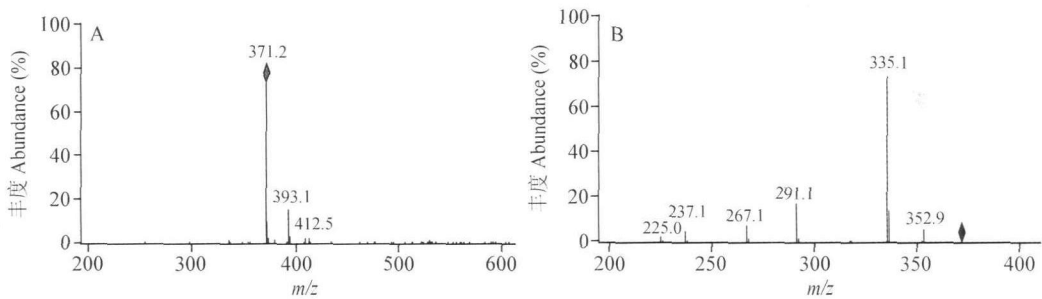


图 4 岩藻糖的质谱裂解的一级质谱 (A)和二级质谱 (B)图

Fig 4 Profile of ESHMS (A) and ESHMS/MS (B) spectra of the hydrolyzed mono-NMP-fucose

表 1 单 NMP 标记糖类衍生物的质谱数据

Table 1 MS and MS/MS data for the degraded mono-NMP-derivatives

单糖 Saccharides	NMP 单标记衍生物分子量 Molecular weight of mono-NMP-saccharides	NMP 单标记糖类衍生物的质谱数据 MS and MS/MS data for the degraded mono-NMP-saccharides							
		$[MH]^+$ (Mono-NMP)	$[MH - H_2O]^+$	$[MH - 2H_2O]^+$	MS/MS				
Man	386	387.2	368.9	350.9	321.0	291.1	267.1	237.2	225.0
GalUA	400	401.3	383.0	365.0	321.1	291.1	267.1	237.1	225.0
GlcUA	400	401.0	383.0	365.0	321.1	291.1	267.1	237.1	225.0
Rha	370	370.9	353.3	334.9	291.1	267.1	225.0		
Glc	386	387.0	369.2	350.9	321.1	291.1	267.1	237.1	225.0
Gal	386	387.0	369.2	350.9	321.1	291.1	267.1	237.1	225.0
Xyl	356	357.0	339.0	321.1	291.1	267.1	237.0	225.0	
Ara	356	357.0	339.0	321.1	291.1	267.2	225.0		
Fuc	370	371.2	352.8	335.1	291.1	267.2	225.0		

### 3.4 LC-ESI/MS 对双 NMP 标记的单糖类衍生物的质谱解析

采用电喷雾电离源对各单糖的双标记衍生物进行了质谱分析,衍生物均显示出强烈的分子离子峰  $m/z [M + H]^+$  和相应的特征碎片离子峰  $m/z 473.0$ 。以双 NMP 标记的甘露糖衍生物为例的质谱见图 5。分子离子峰为  $m/z 611.2 [M + H]^+$ ; 碎片离子峰有:  $m/z 592.9$ 、 $473.0$ 、 $386.9$  和  $225.0$ 。各碎片离子峰归属为:  $m/z 592.9$  为分子离子峰的失水峰  $[MH - H_2O]^+$ 。碎片离子  $m/z 386.9$  归属为分子离子丢失一分子 NMP 的结果,可表示为  $m/z [MH - NMP]^+$ 。

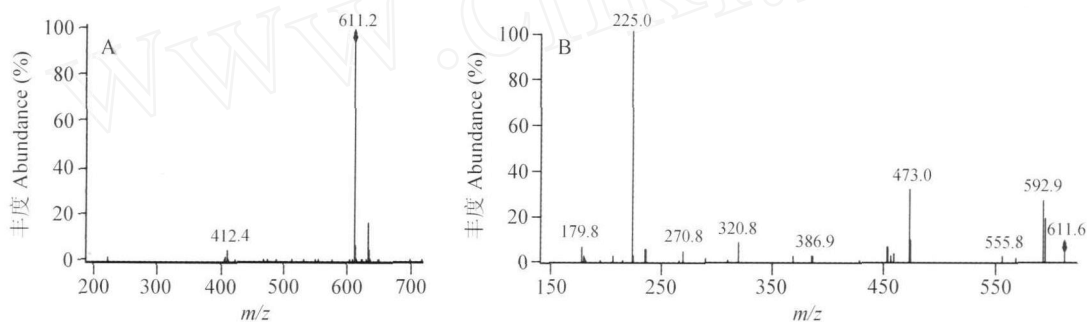


图 5 双 NMP 标记甘露糖衍生物的一级质谱 (A) 和二级质谱 (B) 图

Fig 5 MS spectrum of di-NMP-mannose derivative

碎片离子  $m/z 225.0$  峰为衍生物裂解掉的 NMP 部分,可表示为  $[NMP + H]^+$ 。特征碎片离子  $m/z 473.0 [NPD + H]^+$  为双标记衍生物分子中糖链的  $C_2 - C_3$  键断裂后失去一分子  $H_2O$  的结果,该  $m/z 473.0$  离子可表示为  $[MH - C_m H_{2m+1} O_m - H_2O]^+$  ( $m = n - 2$ ,  $n$  代表糖链分子中的碳原子数,此式适用中性糖包括戊糖、己糖和甘油醛)。由于糖结构的差异对于糖醛酸,此式需改写为  $m/z [MH - C_m H_{2m-1} O_{m+1} - H_2O]^+$  ( $m = n - 2$ ,  $n$  代表糖醛酸分子中的碳原子数); 对于去氧糖,需改写为  $m/z [MH - C_m H_{2m+1} O_{m-1} - H_2O]^+$  ( $m = n - 2$ ,  $n$  代表去氧糖分子中的碳原子数)。质谱分析表明:所有双标记的糖衍生物均表现出上述特征碎片离子峰  $m/z 473.0$ 。这一特征碎片离子能够稳定地产生,是由于裂解后碎片结构上存在 3 个高度交叉共轭的双键结构,体现出双标记糖类衍生物裂解后的质谱特征性,也是糖类衍生物质谱分析中稳定产生该离子的主要原因。9 种双标记单糖衍生物的质谱裂解数据见表 2。

尽管多数样品中包含一定量的脂肪醛和芳香醛,它们的存在有时也能被 NMP 所标识。然而质谱分析结果表明:所有脂肪醛和芳香醛的质谱裂解过程均不产生  $m/z 473$  的特征碎片离子峰。以正戊醛为例(质谱图略),质谱解析为:分子离子峰  $m/z 517.0 [M + H]^+$ ; 特征碎片峰为  $m/z 292.9 [MH - NMP]^+$  和  $m/z 225 [NMP + H]^+$ 。此外由于脂肪醛和芳香醛的衍生物具有较强的疏水性,在 LC 洗脱过程中远在糖衍生物之后,对糖类化合物的 LCMS 分离鉴定不产生任何干扰。

### 3.5 花粉多糖组成的质谱鉴定

所得花粉多糖水解物的色谱及质谱离子流图见图 6 (A 和 B)。结果表明:花粉多糖中除含有大量

表 2 双 NMP 标记单糖衍生物的质谱数据图

Table 2 MS and MS/MS data of double NMP labeled saccharide

单糖 Saccharides	双 NMP 标记 衍生物分子量 Molecular Weight of di-NMP-saccharides	双 NMP 标记衍生物 一级质谱数据 MS data of di-NMP [M + H] <sup>+</sup>	双 NMP 标记衍生物的二级质谱的特征峰 MS/MS data for the specific fragment ions of di-NMP-saccharides			
			[MH - H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	[MH - NMP] <sup>+</sup>	[NPDA + H] <sup>+</sup> *	[NMP + H] <sup>+</sup>
Man	610	611.2	592.9	386.9	473.0	225.0
GalUA	624	625.1	606.9	400.7	472.9	225.2
GlcUA	624	625.1	607.0	401.0	473.1	224.9
Rha	594	595.1	577.3	370.9	473.2	224.9
Glc + Gal	610	611.1	593.3	387.0	473.0	224.9
Ara	580	581.1	563.3	357.0	472.7	224.9
Xyl	580	581.1	562.8	356.5	473.0	224.9
Fuc	594	595.2	577.2	371.1	473.0	224.9

\*  $m/z$  473.0 [NPDA + H]<sup>+</sup>; [MH - C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>O<sub>m</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>; [MH - C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>O<sub>m+1</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>; [MH - C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>O<sub>m-1</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>; ( $m = n - 2$ ,  $n$  = 碳原子数 (the number of carbon atoms)).

的 Ara, Glc, Gal, GalUA 和 Xyl 外, 还含少量的 Man, Rha, Fuc, GlcUA, Lyx 和 GlyAld。分离后各糖衍生物的相对含量分别为: Man (2.98%), GalUA (17.69%), GlcUA (0.92%), Lyx (1.31%), Rha (1.25%), Glc + Gal (24.63%), Ara (35.02%), Xyl (9.62%), Fuc (0.88%) 和 GlyAld (5.7%) (峰面积归一化以 18 到 40 min 内流出的各组分计算)。Lyx 和 GlyAld 两组分经质谱确定为异木糖和甘油醛。所得异木糖的质谱数据为:  $m/z$  581 [M + H]<sup>+</sup>,  $m/z$  562.8 [MH - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 356.5 [MH - NMP]<sup>+</sup>,  $m/z$  225 [NMP + H]<sup>+</sup> 和  $m/z$  473 [MH - C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>O<sub>m</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> ( $m = n - 2$ ,  $n = 5$ , 为中性戊糖)。所得甘油醛的质谱数据为:  $m/z$  521 [M + H]<sup>+</sup>,  $m/z$  502.8 [MH - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 296.5 [MH - NMP]<sup>+</sup>,  $m/z$  225 [NMP + H]<sup>+</sup> 和  $m/z$  473 [MH - C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>O<sub>m</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> ( $m = n - 2$ ,  $n = 3$ , 为甘油醛)。

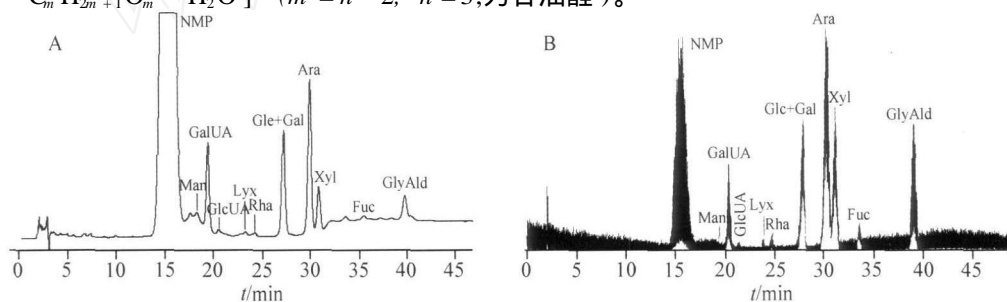


图 6 蜂花粉多糖水解液的色谱分离图 (A) 和质谱离子流图 (B)

Fig 6 Chromatogram (A) and MS ion current profile (B) for double-labeling saccharide derivatives obtained from the hydrolyzed bee pollen polysaccharide

Lyx 异木糖 (lyxose); GlyAld: 甘油醛 (glyceraldehyde)。

## 4 结 论

采用 1-(2-萘基)-3-甲基-5-吡唑啉酮 (NMP) 作单糖的标识剂, 借助质谱手段阐述了单糖类化合物与 NMP 标识过程的反应机理, 由质谱数据推断出了 NMP 标识剂与单糖类化合物形成最终双标记物时, 要经过中间体 C 的过程。对双标记物的质谱解析表明: 糖类衍生物在所建立的质谱条件下呈现出高度专一性, 所有衍生物的质谱裂解规律性强, 借助分子离子峰和特征碎片离子峰  $m/z$  473.0 能够准确判断出单糖的存在。所建立的方法准确、可靠, 有望在医药、食品、生命科学等领域获得广泛应用。

## References

- 1 Wang Jing (王 静), Wang Qing (王 晴), Xiang Wen-Sheng (向文胜). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2001**, 29(2): 222 ~ 227
- 2 Honda S, Suzuki S, Taga A. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2003**, 30: 1689 ~ 1714
- 3 Suzuki-Sawada J, Umeda Y, Kondo A, Kato I. *Anal. Biochem.*, **1992**, 207: 203 ~ 207

- 4 Takahashi N. *J. Chromatogr A*, **1996**, 720: 217 ~ 225
- 5 Okamoto M, Takahashi K, Doi T, Takimoto Y. *Anal. Chem.*, **1997**, 69: 2919 ~ 2926
- 6 Honda S, Akao E, Suzuki S, Okuda M, Kakehi K, Nakamura J. *Anal. Biochem.*, **1989**, 180: 351 ~ 357
- 7 Deng Yong-Zhi (邓永智), Li Wen-Quan (李文权), Yuan Dong-Xing (袁东星). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(12): 1697 ~ 1701

## Cleavage Information of Mono-Saccharide Derivatives with Electrospray Mass Spectrometry

SUN Xue-Jun<sup>1</sup>, SUN Zhi-Wei<sup>2</sup>, HU Bao-Jun<sup>1</sup>, SHENG Xiao<sup>1</sup>, YOU Jin-Mao<sup>\*1,2</sup>

<sup>1</sup> (The Key Laboratory of Life-Oganic Analysis, College of Chemistry Science, Qufu Normal University, Qufu 273165)

<sup>2</sup> (Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001)

**Abstract** Studies on the MS cleavage information of mono-carbohydrate derivatives using the labeling reagent 1-(2-naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolone (NMP) coupled with liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry (LC-ESI/MS) are reported. Carbohydrate derivatives show sufficient ionization information under ESI/MS in positive-ion mode. An intense protonated molecular ion at  $m/z$   $[M + H]^+$  and characteristic fragment ion at  $m/z$  473.0 can be used for the accurately qualitative analysis of carbohydrates. No interferences for all aliphatic and aromatic aldehydes presented in natural environmental samples were observed due to the highly specific parent mass-to-charge ratio and the characteristic fragment ions. The results from ESI/MS experiments, especially involving the characteristic fragment ions for the accurately qualitative analysis of carbohydrate derivatives, were emphasized. The carbohydrates from the hydrolyzed rape bee pollen sample including mannose, galacturonic acid, glucuronic acid, rhamnose, glucose, galactose, xylose, arabinose and fucose can successfully be identified. It will be possible to develop a promising ESI/MS technique for carbohydrate analysis. The developed method for the identification of carbohydrate compositions is very accurate and reliable.

**Keywords** High performance liquid chromatography-mass spectrometry, pre-column derivatization, mono-saccharides, 1-(2-naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolone

(Received 11 November 2007; accepted 14 April 2008)

## 《中国科学院稀土研究五十年》

该书总结了中国科学院五十年稀土研究的历程和对国家稀土资源的研究与应用的重大作用。书中汇集了中国科学院围绕稀土地质、冶炼、分离、分析等方面所开展的大量卓有成效的工作,展示在稀土金属与合金、激光、发光、磁性等稀土功能材料方面取得的具有重大影响的成果,也体现中国科学院对稀土研究的布局和指导。该书一至十三章分述中国科学院在各学科领域稀土研究的成就,第十四章收集了数篇具有史料价值的文献,最后按年份将一些重要事件汇编在一起。

该书既反映了稀土研究的历史事实,又具有重要学术价值。可供从事地质、化学、物理、生物、冶金、材料等学科科研技术人员及大专院校相关专业师生参考。该书由中国科学院长春应用化学研究所倪嘉缵、洪广言编著,科学出版社出版,定价 66.00 元。