

GCMS 法检测尿液中阿托品、东莨菪碱和山莨菪碱

GCMS-533

摘要： 本文使用岛津气相色谱 - 质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了尿液中阿托品、东莨菪碱和山莨菪碱三种莨菪烷类生物碱的定性筛查方法。取尿液参照《法庭科学 生物检材中东莨菪碱、山莨菪碱和阿托品检验 气相色谱 - 质谱法和液相色谱 - 质谱法》征求意见稿，采用液液萃取法提取后，上机分析。结果表明，对照溶液连续进样 6 次，峰面积相对标准偏差 RSD 均小于 5%，重复性良好；平均回收率在 66.11~106.62% 之间。本方法可为尿液中莨菪烷类生物碱提供快速定性筛查做参考。

关键词： 气相色谱 - 质谱联用仪 尿液 阿托品 东莨菪碱 山莨菪碱

技术特色：

- ❖ 以保留时间结合目标物标准质谱图对阿托品、东莨菪碱和山莨菪碱定性验证，结果准确。
- ❖ 可有效应对《法庭科学 生物检材中阿托品、东莨菪碱和山莨菪碱检验 气相色谱 - 质谱法和液相色谱 - 质谱法》

阿托品为阻断 M 胆碱受体的抗胆碱药，能解除平滑肌的痉挛，临床用于有机磷农药中毒解毒剂。东莨菪碱及山莨菪碱作用与阿托品类似，对呼吸中枢具兴奋作用，但对大脑皮质有明显的抑制作用，临床用作镇静药，有机磷农药解毒剂等。这些莨菪烷类生物碱使用时无明确量化，且存在个体差异，过量使用易造成中毒甚至死亡。《法庭科学 生物检材中阿托品、东莨菪碱和山莨菪碱检验 气相色谱 - 质谱和液相色谱 - 质谱法》意见稿中规定了生物基质中阿托品、东

莨菪碱和山莨菪碱的气相色谱 - 质谱 (GC-MS) 筛选方法。

本文参照意见稿液液萃取法对尿液中的三种生物碱进行提取，结合 GCMS-QP2020 NX 建立了三种莨菪烷类生物碱的筛查方法。该方法操作简单，实用性强，可快速准确地定性尿液中的阿托品、东莨菪碱和山莨菪碱，对于公安机关查明涉案生物碱，案情分析及后续侦破工作具有重要意义。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱 - 质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色 谱 柱 : SH-I-5Sil MS, 30 m×0.25 mmID×0.25 μm

柱 温 程 序 : 150°C (3 min)_10°C /min_280°C (10 min)

进 样 口 温 度 : 250°C

离 子 化 方 式 : EI

流 速 控 制 方 式 : 色 谱 柱 流 量

离 子 源 温 度 : 230°C

柱 流 量 : 0.9 mL/min

色 谱 质 谱 接 口 温 度 : 280°C

进 样 方 式 : 分 流 进 样

采 集 模 式 : SCAN

分 流 比 : 10:1

扫 描 范 围 : 40~400 m/z

进 样 量 : 1 μL

检 测 器 电 压 : 调 谐 电 压 +0.1 kV

■ 样品前处理

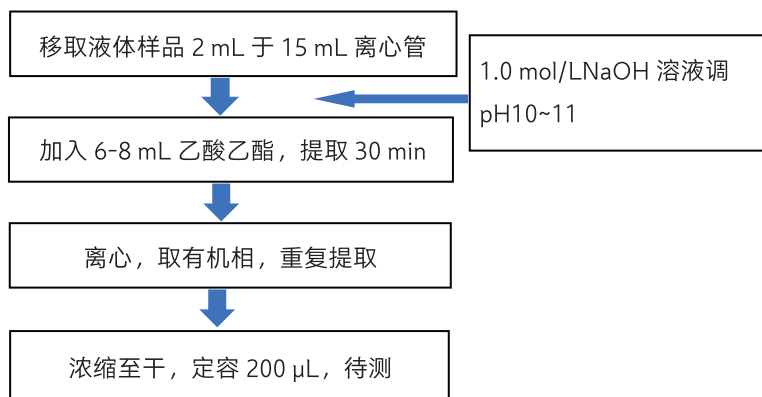


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液谱图

阿托品、东莨菪碱和山莨菪碱对照溶液谱图。

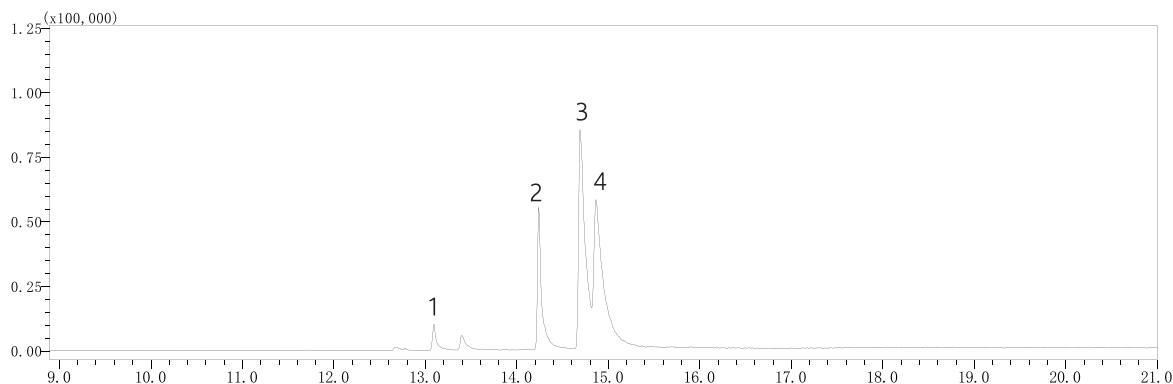


图 2 对照溶液色谱图 (阿托品 10 μg/mL, 东莨菪碱 20 μg/mL, 山莨菪碱 50 μg/mL)

莨菪烷类生物碱热不稳定, 阿托品、东莨菪碱、山莨菪碱采用 GCMS 测定时, 会生成脱水、脱甲醛的产物, 为提高测定准确性, 定性筛查检测时除了依据保留时间外, 还需根据特征离子及质谱图来综合判断, 具体的化合物信息见表 1。

表 1 阿托品、东莨菪碱、山莨菪碱信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	特征离子 (m/z)
1	阿托品	Atropine	51-55-8	13.190	289、140、124
2	东莨菪碱	Scopolamine	51-34-3	14.305	154、138、94
3	山莨菪碱 -1	Anisodamine	17659-49-3	14.835	261、140、94
4	山莨菪碱 -2	Anisodamine	17659-49-3	14.995	261、140、94

3.2 方法检出限

取基质空白样品，加入标准品，各组分添加浓度为阿托品：0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、东莨菪碱：0.2 $\mu\text{g/mL}$ ，山莨菪碱：2 $\mu\text{g/mL}$ ，按照前述处理进行操作，经GCMS测定。各化合物的质量色谱图见图4，以3倍信噪比计算方法检出限，检出限见表2。

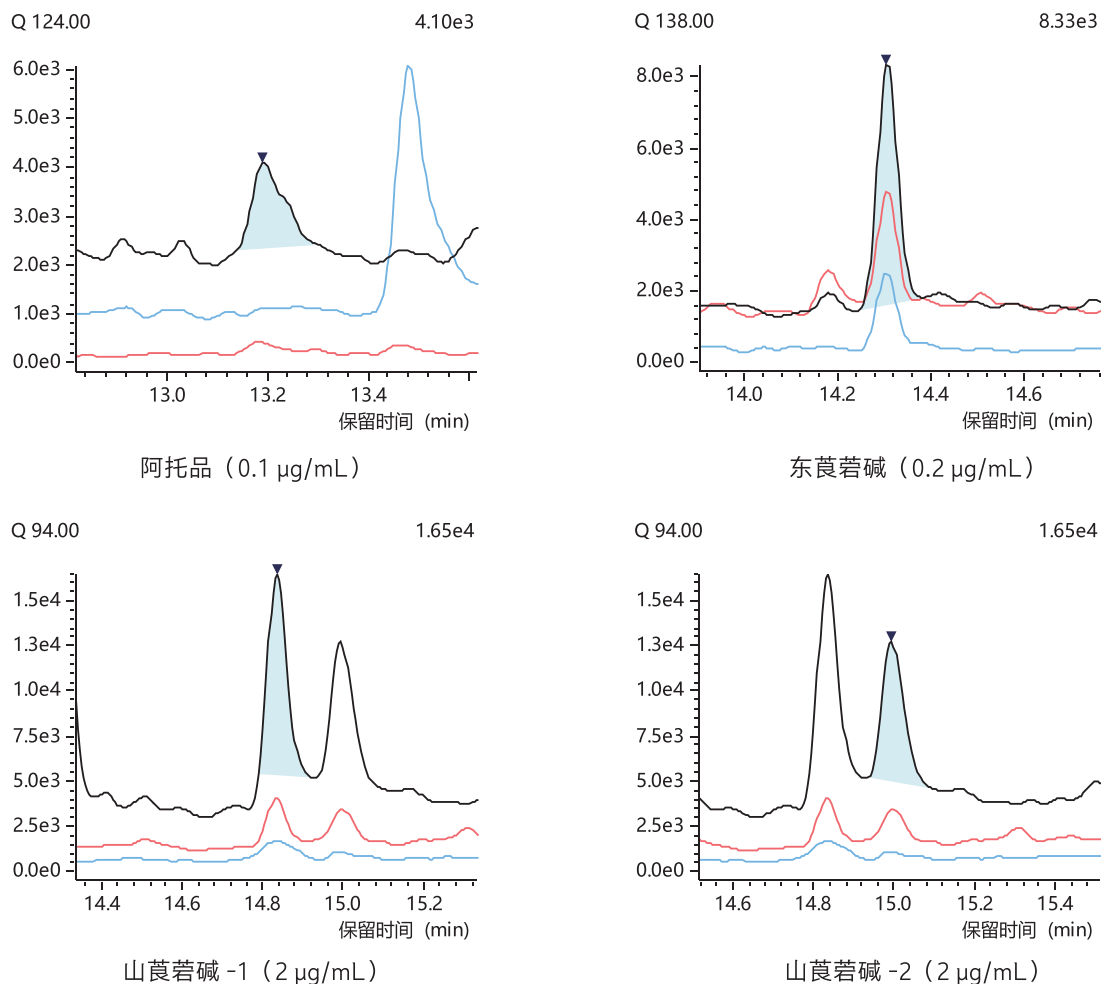


图4 各组分质量色谱图

表2 各组分信噪比和方法检出限 ($\mu\text{g/mL}$)

No.	化合物名称	信噪比 (S/N)	检出限
1	阿托品	7.2	0.0419
2	东莨菪碱	16.0	0.0375
3	山莨菪碱-1	53.8	0.111
4	山莨菪碱-2	44.1	0.136

3.4 方法回收率及重复性测试

取基质空白样品，添加标准品，制备对照溶液，各组分的加标浓度如下表 3 所示。对照溶液按照前述前处理进行操作，平行实验 3 次，以平均结果考察方法回收率。空白尿样品中未检出三种莨菪烷类生物碱，回收率范围在 66.11-106.62% 之间，RSD 在 4.06-7.64% 之间。加标样品谱图见图 5，详细结果见表 3。

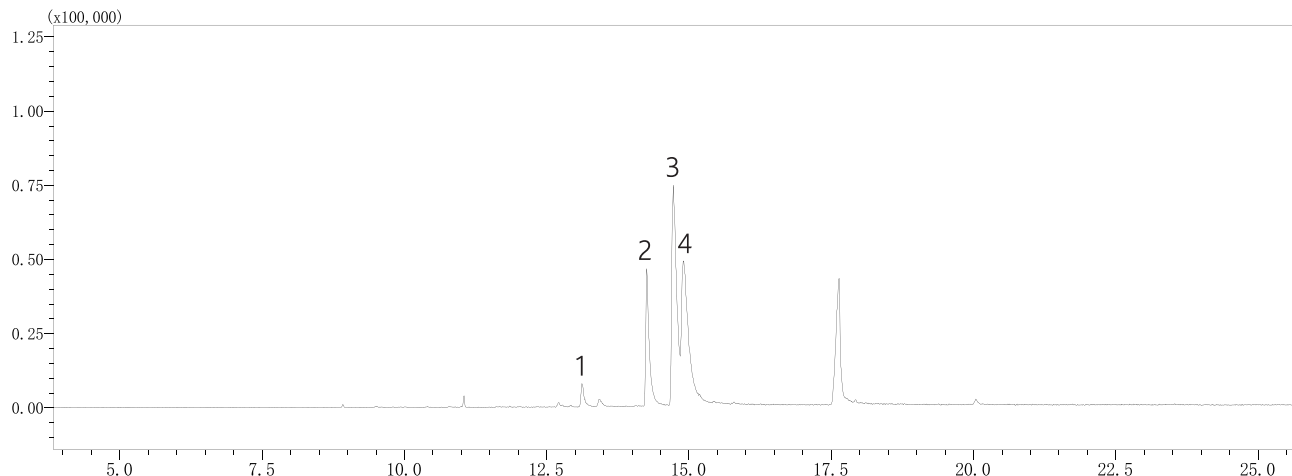


图 5 加标样品谱图

表 3 加标回收率测定结果

No.	化合物名称	样品含量 ($\mu\text{g/mL}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
				1	2	3		
1	阿托品	N.D.	10	81.27	93.04	86.46	86.9	6.78
2	东莨菪碱	N.D.	20	93.57	93.71	106.62	98.0	7.64
3	山莨菪碱 -1	N.D.	50	78.23	73.47	80.06	77.3	4.40
4	山莨菪碱 -2	N.D.	50	71.08	66.11	66.50	68.0	4.06

注：N.D. 表示未检出。

取某对照溶液，连续 6 次进样，考察仪器精密度，各组分的峰面积 RSD 均小于 5%，具体结果见表 4。

表 4 峰面积重复性结果

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD (%)
1	阿托品	121541	114243	112008	110646	109142	109180	4.16
2	东莨菪碱	46599	46639	44546	43513	42959	41074	4.91
3	山莨菪碱 -1	163545	156216	149437	151606	149693	147140	3.93
4	山莨菪碱 -2	156348	150253	149075	149660	143968	147349	2.72

■ 结论

本文使用岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX, 建立了尿液中阿托品、东莨菪碱、山莨菪碱定性分析方法。实验结果表明, 空白基质加标样品中阿托品浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、东莨菪碱浓度为 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 山莨菪碱浓度 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 各组分的信噪比均大于 3。对照溶液加标回收实验中, 加标浓度阿托品 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、东莨菪碱 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、山莨菪碱 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 回收率范围在 66.11-106.62% 之间, RSD 值在 4.06-7.64% 之间。实验结果表明: 该方法提取简单、结果准确, 可用于尿液中阿托品、东莨菪碱、山莨菪碱快速定性筛查。

岛津应用云

