

麻黄中主要化合物的串联质谱研究

孟翔宇, 宋凤瑞, 刘志强*, 刘淑莹

(中国科学院长春应用化学研究所所长长春质谱中心, 长春 130022)

Studies on the Main Compounds in Ephedra by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry

MENG Xiang-yu, SONG Feng-rui, LIU Zhi-qiang*, LIU Shu-ying

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The major chemical constituents of Ephedra (ephedrine, pseudoephedrine, methylephedrine, norephedrine) were analyzed by electrospray ionization tandem mass spectrometry. Major chemical components, including Ephedrine, Pseudoephedrine, Methylephedrine, Norephedrine were studied. Using tandem mass spectrometry, useful fragments of Ephedrine, Pseudoephedrine, Methylephedrine, Norephedrine were obtained. The experimental results demonstrate that Ephedrine and Pseudoephedrine show the similar fragmentation in ESI-MS.

Key words: Ephedra; MSⁿ; Ephedrine

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-55-02

1 实验部分

1.1 样品与试剂

麻黄购自白城。麻黄碱、伪麻黄碱标准品购于中国药品生物鉴定所。所用试剂均为色谱纯。

1.2 仪器与实验条件

LCQTM型电喷雾多级串联质谱仪(Finnigan MAT., San Jose., CA, USA). 喷雾电压 5 kV, 毛细管温度 250 °C, 壳气(N₂) 40 arb, 辅助气(N₂) 0 arb, 荷质比范围 m/z 50~2 000。流动泵: 3 μ L/min。

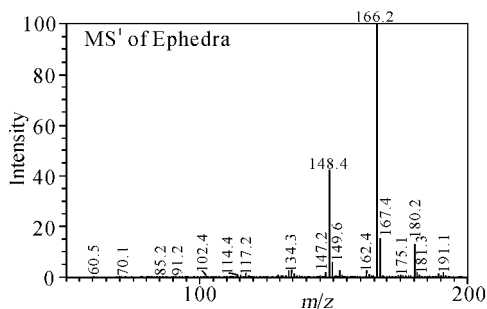


图 1 正离子模式下麻黄提取物全谱

Fig. 1 MS¹ of Ephedra

基金项目: 国家自然科学基金(20173057)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-SW-213-06)资助

作者简介: 孟翔宇(1979~), 男(汉族), 吉林人, 博士研究生, 从事天然药物化学与有机质谱学研究, E-mail: mslab11@ciac.jl.cn

* 通讯作者: 刘志强(1962~), 男(汉族), 吉林人, 研究员, 博士生导师, 从事天然药物化学和有机质谱学研究。

E-mail: liuzq@ciac.jl.cn

1.3 样品制备

精密称取麻黄碱和伪麻黄碱标准品适量, 配制 $\mu\text{g/mL}$ 甲醇溶液, 按上述质谱条件运行。

将干燥的麻黄粉过 60 目筛, 各取约 0.1 g 用甲醇在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下超声提取 30 min, 共提取 3 次, 合并定容于 100 mL 容量瓶中。按上述条件运行。

2 结果与讨论

图 1 是麻黄提取物的全谱, 图 2 分别是 m/z 148、 m/z 166 和 m/z 180 离子的串联质谱图。由图 1 可以看出在提取物中主要有 m/z 148 离子, 为去甲基麻黄碱和去甲基伪麻黄碱; m/z 166 离子为麻黄碱和伪麻黄碱; m/z 180 离子为甲基麻黄碱和甲基伪麻黄碱。以上异构体在质谱中难以区分。

由图 2 所给出的串联质谱规律可推断出 m/z 148、 m/z 166 和 m/z 180 离子碎裂机理, 见图 3。

m/z 148 离子串联后会失去 1 分子 H_2O 生成 m/z 133 离子或失去 $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 生成 m/z 117 离子。 m/z 166 离子失去 1 分子 H_2O 生成 m/z 148 离子, m/z 148 离子进一步失去 CH_3 生成 m/z 133 离子, 失去 2 CH_3 生成 m/z 117 离子, 失去 57 Da 生成 m/z 91 离子。 m/z 180 离子失去 1 分子 H_2O 生成 m/z 162 离子, m/z 162 离子失去 CH_3 生成 m/z 147 离子。

3 结论

本文在正离子模式下研究了麻黄提取物的质谱行为, 分别做了 m/z 148、 m/z 166、 m/z 180 离子的串联质谱, 上述离子分别对应去甲基麻黄碱、去甲基伪麻黄碱; 麻黄碱、伪麻黄碱; 甲基麻黄碱、甲基伪麻黄碱。通过对串联质谱图的研究, 给出了可能的碎裂机理。上述数据对通过质谱平台研究含麻黄中药及制剂有一定的参考价值。

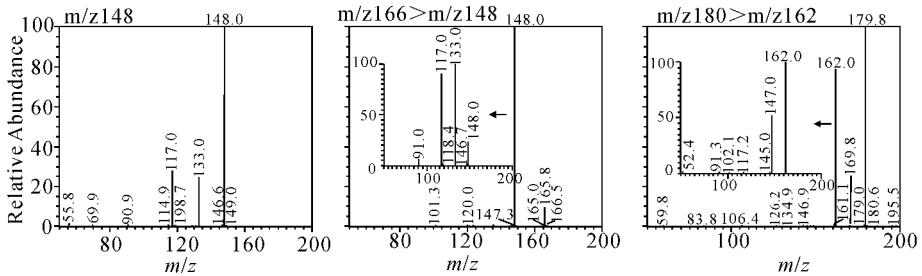


图 2 m/z 148、166、180 离子的串联质谱图

Fig. 2 MS^2 of m/z 148, 166 and 180

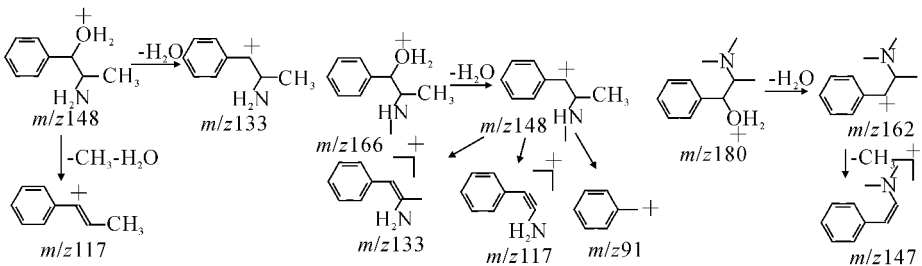


图 3 m/z 148、166 和 180 离子可能碎裂机理