

鸦片质量水平鉴定——吗啡的质谱测定

车宗伶 高美华 李 青

(福建省测试技术研究所)

[摘要]本文叙述了吗啡纯品的制备和质谱鉴定方法,并描述了吗啡的质谱特性,如 EI 谱、CI 谱及亚稳离子联动扫描等。

一般鸦片中含有二十多种生物碱,其主要成份为吗啡,约含 20% 左右,鸦片的质量通常以所含吗啡的多少论定。实际工作中,可能会遇到鸦片经过吗啡的提取再以次充好等情况,需要化学分析工作者判别真伪。本工作的目的就在于配合常规分析方法(如气相色谱法、薄层色谱法),进行吗啡的质谱测定,有助于在缺少标样的条件下进行鉴别。

由于吗啡分子内有一个五环系统,结构坚固,在通常 EI 离子源中,易得到强的分子离子峰(m/z 285),且为基峰,碎片较少,所以实际应用中可方便地鉴别吗啡的存在。若有标样对比,即可进行定量测定。

本工作进行了吗啡标样的提纯、鉴定,假吗啡的鉴别,以及为常规方法——薄层色谱法分析吗啡提供了可靠依据。

实 验 部 分

一、薄层色谱:硅胶 G 板(0.3mm 厚),展开剂为苯:二氧六环:乙醇:氨水=50:40:5:5

二、GC/MS: 仪器 Finnigan MAT 8230 GC/MS/DS

EI 源: 70eV, 温度 200℃;

CI 源: 200eV, CH_4 反应气;

GC 条件: SE-54 毛细管柱,柱温 120~260℃(升温速率 10℃/分)。

结 果 与 讨 论

一、薄层色谱

1988 年 9 月 6 日收

由薄层分析结果(图 1)可见,在 R_f 0.2 附近为吗啡,标样实验结果斑点清晰,但在待测样品的结果中,发现在 R_f 0.2 附近斑点模糊,而且在上方有一个较大斑点与鸦片中已知生物碱数据不符。所以作者将这两个邻近的斑点都取下来,处理后待质谱鉴定。

二、质谱分析

1. 盐酸吗啡的 EI 谱

由于标样来源困难,本实验采取医用盐酸吗啡作为标样,但由它的 EI 谱(图 2)可见,除吗啡分子峰 m/z 285 及其它几个主要碎片峰 m/z 268、242、215、162 等以外,尚有显著的 m/z 293 峰,据估计此是可待因混杂所致,根据吗啡含酚羟基可溶于氢氧化钠水溶液而可待因及罂粟碱则不溶的原理,可将吗啡中的可待因除去^[1]。经处理后的盐酸吗啡,其 EI 谱如图 3 所示。

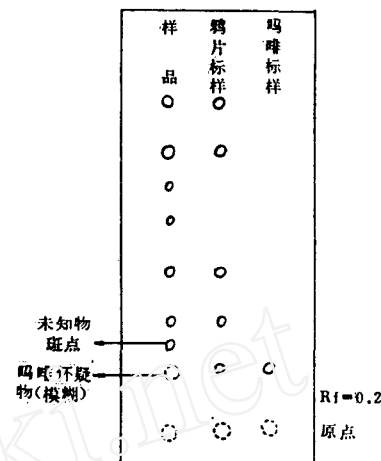


图 1 薄层色谱图

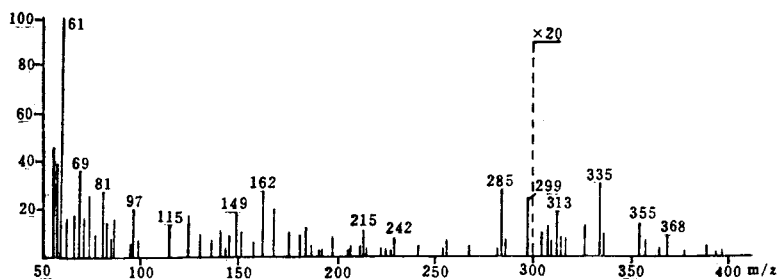


图 2 医用盐酸吗啡的 EI 谱

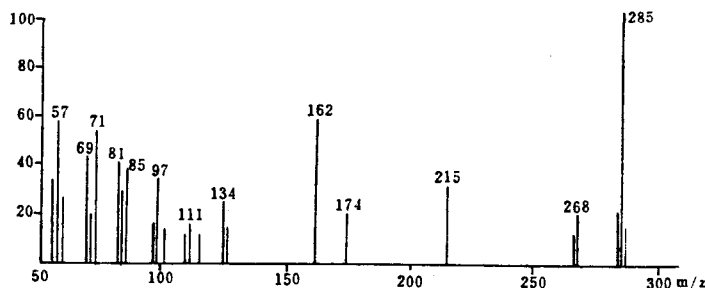
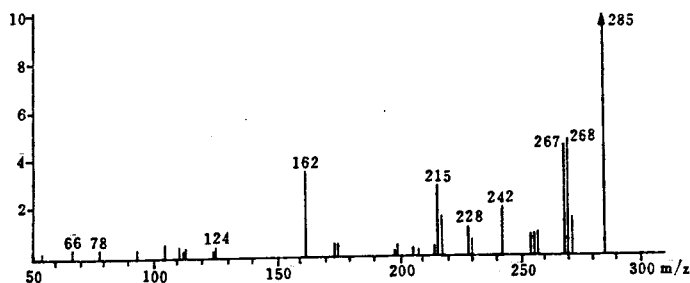
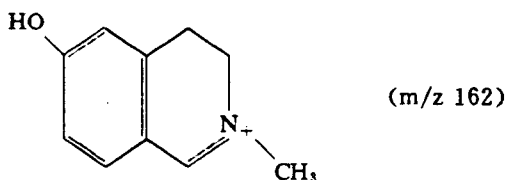


图 3 经处理后吗啡的 EI 谱

2. 吗啡的亚稳谱——B/E 联动扫描谱:

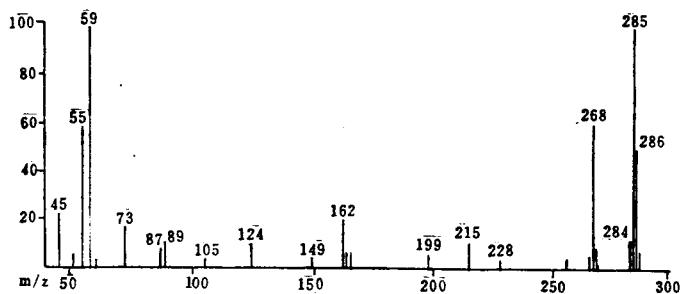
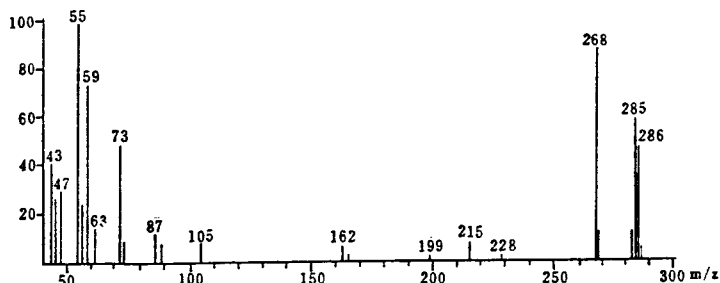
图4 分子离子 m/z 285 的亚稳扫描谱

由图4可见,分子离子 m/z 285 的子离子主要是 m/z 268、242、215、162 等。其裂解机理详见文献^[2],这里不作赘述。总之,分子离子经 $C_9 \sim C_{11}$ 之间断裂后失去 C_6 -羟基得 $M-17$ 离子即 m/z 268,而 C_{10} -位的苄基氢原子转移到 C_{11} -自由基上,然后原含 C_6 -羟基的环进行 RDA 裂解则可得 m/z 215。至于 m/z 162 则可能由分子离子中 $C_9 \sim C_{10}$ 之间断裂后由上述环上转移两个氢原子使此环芳香化,同时 $C_{12} \sim C_{13}$ 键断开,最后得到异喹啉离子。



3. 吗啡的化学电离谱

以 CH_4 为反应气体,气压分别为 2×10^{-5} 托及 5×10^{-5} 托(离子源高真空表读数)时,进行了吗啡的化学电离(CI)质谱测定。由图5、图6可见,当 CH_4 气压较低时准分子离子峰($M+H$)比分子离子峰要弱一些,而当气压升高时情况则相反。由此可知 CI 谱中 M^+ 和 $[M+H]^+$ 的生成是一个竞争反应,与反应气体的压力甚为密切。至于碎片峰 m/z 268、215、162 则与 EI 时相同,而质量比分子峰大

图5 吗啡的化学电离谱(2×10^{-5} 托)图6 吗啡的化学电离谱(5×10^{-5} 托)

的 m/z 296、314 则分别为 $[M+C_2H_5-18]^+$ 和 $[M+C_2H_5]^+$, 前者是后者的脱水峰。

需要说明的是, 由于鸦片生物碱中去甲那可汀及氢化吗啡二者的分子量均为 285, 是吗啡的异构体^[8], 用化学电离法可以鉴别。因为吗啡和去甲那可汀含一个羟基, 所以在它们的 CI 谱中有明显的 $[M+H-18]^+$ 即准分子离子的脱水峰, 而在氢化吗啡中则不含羟基, 所以脱水峰不明显, 相反地却有最强的准分子离子峰。由于缺少标样, 这方面的工作未能进行。

4. 吗啡怀疑物的 EI 谱

上述在薄层色谱中 R_f 0.2 附近有一模糊斑点, 怀疑是吗啡, 但不能确证, 经质谱测定 (结果见图 7), 在 EI 谱中 m/z 285 强度不大, 只相当于基峰的百分之十几, 而杂质峰较多, 显然不是纯吗啡, 由此可以推断, 原鸦片中吗啡含量很少。说明这种鸦片是次品, 或者是被提取了吗啡后的残渣。

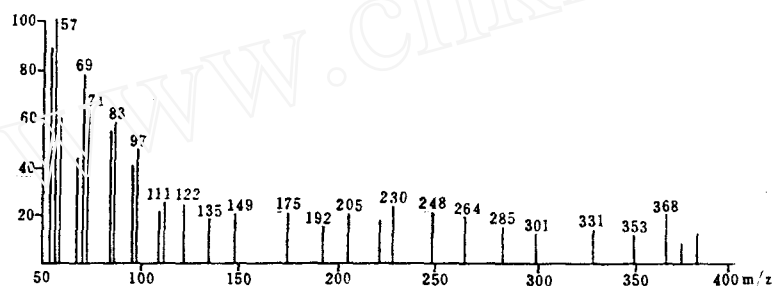


图 7 吗啡怀疑物的 EI 谱

5. 薄层谱中未知斑点的 GC 谱 (图 8)

作者将此未知斑点经过 GC/MS 分析, 得到图 8 所示的 GC 谱, 经联机检索得到未知物的组成主要是脂肪酸酯类物质, 与吗啡毫无联系, 这也可能是鸦片在生产提炼过程中的夹杂物或鸦片生产时原料中的组成物。

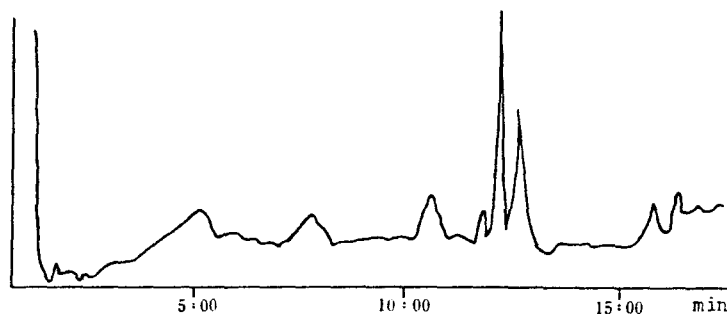


图 8 未知斑点的 GC 谱

本文经我所杨德辉所长审阅并提出有益的建议, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 刘志民编著,《现代毒物分析》,人民卫生出版社。
- [2] 丛浦珠,《质谱学在天然有机化学中的应用》,科学出版社。
- [3] Ray H. Liu et al, Org. Mass Spectrom, 20, 511(1985)

Mass Spectrometric Determination of Morphine in Opium

Che Zongling, Gao Meihua, Li Qing

(Fujian Institute of Testing Technology, Fuzhou)

Received 6, Sep. 1988

Abstract

This paper described the methods of preparation and determination for pure morphine by TLC & MS (mass spectrometric) techniques. The MS characteristic of morphine including EI, CI and B/E link scan spectra were demonstrated.