

# 气相色谱-质谱法测定保健食品中的阿米曲替林和马普替林

孟娟, 邵兵, 吴国华, 薛颖

(北京市疾病预防控制中心, 北京 100013)

关键词: 气相色谱-质谱; 固相萃取; 阿米曲替林; 马普替林; 保健食品

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2004)03-0292-01

阿米曲替林(amitriptyline)是传统的三环类抗抑郁药, 马普替林(maprotiline)是四环类新一代抗抑郁药。一些生产商把它们加入到中成药和保健食品中以提高镇静、安神的功效, 但这些药物也有明显的毒副作用, 甚至致人死亡。对阿米曲替林和马普替林的分析方法常见的有液相色谱法、气相色谱法和气相色谱-质谱法, 但这些方法测定的样本基体主要是西药、血液、尿液等<sup>[1-5]</sup>, 对于保健食品中掺加阿米曲替林和马普替林的分析方法目前还未见报道。

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 阿米曲替林、马普替林(Sigma Co., 纯度大于99%); 甲醇、乙醇、甲苯均为色谱纯; 浓氨水为分析纯; Oasis MCX 固相萃取小柱(60 mg, 3 mL, Waters Co.)为混合型的固相萃取柱, 具有反相和阳离子交换功能; 超声波清洗仪; 酸度计; 离心机; 24位固相萃取仪(Waters Co.); 6890气相色谱-5973质谱联用仪(Agilent Co.)。

1.2 样品制备 将保健食品混匀, 准确称量1.0 g置于100 mL容量瓶中, 加蒸馏水20 mL溶解, 再加50 mL甲醇混匀, 超声提取1 h, 用甲醇定容至100 mL, 摇匀静置取上清液20 mL。用0.1 mol/L盐酸调pH为4.0, 在离心机上以5 000 r/min离心, 将上清液全部过柱。依次用3 mL甲醇、3 mL超纯水活化Oasis MCX柱, 将提取液以1 mL/min速度通过该柱, 再依次用1 mL 0.1 mol/L盐酸固化被测物, 用1 mL甲醇、1 mL水去除盐类物质, 用含5% (体积分数)氨水的25% (体积分数)甲醇水洗涤固相萃取柱以去除弱碱性杂质, 弃去洗涤液, 用5 mL含有2% (体积分数)氨水的乙醇溶液淋洗, 收集淋出液, 在微弱氮气流下吹至近干。用二氯甲烷500  $\mu$ L溶解, 上机测定。

1.3 气相色谱-质谱测定 色谱条件: HP-5MS 毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m)。程序升温: 初始温度100  $^{\circ}$ C, 以5  $^{\circ}$ C/min升温到300  $^{\circ}$ C(保持5 min)。载气He流速1.2 mL/min, 进样口温度280  $^{\circ}$ C, 不分流进样, 进样量1  $\mu$ L。质谱条件: 电子轰击(EI)离子源, 电子能量70 eV, 质量扫描范围 $m/z$  50 ~ 500, 接口温度230  $^{\circ}$ C, 倍增器电压120 V; NIST107 谱库。样品的定量测定采用选择离子模式以多点校正定量, 阿米曲替林的特征离子为 $m/z$  58, 202。马普替林的特征离子为 $m/z$  44, 203, 277。

## 2 结果与讨论

2.1 气相色谱-质谱测定结果 在加标样品提取物的气相色谱-质谱全扫描色谱图中, 保留时间为7.37 min的是阿米曲替林, 保留时间为8.96 min的是马普替林。在阿米曲替林的质谱图中, 基峰为 $m/z$  58, 相应于 $\text{CH}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的断裂; 在马普替林的质谱图中, 主要的峰为 $m/z$  44, 58, 70和277, 分别相应于 $\text{CH}_2=\text{NHCH}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 的断裂, 277为分子离子峰。

2.2 洗脱剂的选择 用乙醇氨溶液洗脱的样品比用甲醇氨溶液洗脱的样品的杂质少, 干扰小。应注意氨水的浓度, 放置时间长及开瓶次数多都会使氨挥发, 从而降低洗脱效果。建议氨水1个月更换一次。

2.3 固相萃取柱的选择和提取液pH对结果的影响 由于阿米曲替林和马普替林都属于叔胺, 其 $pK_a$ 分别为9.4和9.7, 因此采用了改性阳离子型的固相萃取柱; 对比了Oasis HLB柱的选择性效果, 发现HLB的选择性较差, 样品基质的干扰较大。固相萃取前将溶液pH调为3.0, 4.0, 5.0, 7.0, 9.5进行比较实验, 结果表明, 当pH为4.0时回收率最高。

2.4 线性范围及检测限 分别取1 mg/L的阿米曲替林和马普替林标准溶液2, 10, 50, 100, 200  $\mu$ L进样, 以目标物质的峰面积对质量浓度进行线性回归, 相关系数大于0.999, 说明本方法对目标物质在较大质量浓度范围内都具有较好的相关性。方法检测限分别为20  $\mu$ g/kg和100  $\mu$ g/kg ( $S/N=3$ )。

2.5 回收率和精密度 本文以减肥茶样品作为本底, 分别向样品中添加了2个浓度标准做加标回收实验。6次的平均回收率均大于86%, 其相对标准偏差均小于8.2%。

2.6 实际样品的测定 用上述方法对8种品牌的市场样品进行了分析, 未发现阳性样品。

## 参考文献:

- [1] Tanaka E, Terada M, Nakamura T, Misawa S, Wakasugi C. J Chromatogr B, 1997, 692: 405
- [2] Müller C, Vogt S, Goerke R, Kordon A, Weinmann W. Forensic Science International, 2000, 113: 415
- [3] Keller T, Zollinger U. Forensic Science International, 1997, 88: 117
- [4] Jasinska A, Starczewska B. J Pharmaceut Biomed, 2003, 31: 795
- [5] Kollroser M, Schober C. Ther Drug Monit, 2002, 24: 537