

ガスクロマトグラフー原子発光検出器による覚せい剤に含まれる不純物分析

新井 健司*, 倉嶋 直樹*, 武藤 辰雄*

Analysis of Impurities in Methamphetamine by Gas Chromatography-Atomic Emission Detector

Kenji ARAI*, Naoki KURASHIMA* and Tatsuo MUTO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Profiling analyses of methamphetamine were performed by means of a Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (GC-FID), and characteristic chromatograms regarding carbon were obtained. A comparison by GC-AED of chromatograms for carbon with those for nitrogen will yield the molecular compositions of impurities in methamphetamine, which cannot be done by GC-FID. This suggests that the combination of GC-AED and GC-MS could be a useful tool for the analysis of impurities in methamphetamine and for particular characterization of methamphetamine.

1. 緒 言

近年、押収した覚せい剤に含まれる不純物を解析し、覚せい剤の個体識別を行ったり、その原料や合成法を特定することにより、その供給源や流通ルートを解明しようとする「プロファイリング」の研究が行われている。

我が国において、乱用が問題となっている覚せい剤のメタンフェタミンについては、小林ら¹⁾により詳しく報告されており、この報告で覚せい剤に含まれる有機不純物のガスクロマトグラムのパターンは、6種類に類別されること等が示されている。これは検出器に水素炎イオン化検出器 (FID) を使用したガスクロマトグラフィーによるものであるが、FID は炭素元素を含むほぼすべての有機化合物を高感度に検出することが可能であるものの、炭素元素以外の化学組成を反映した応答は示さない。

一方、本研究で使用する原子発光検出器 (AED) は、プラズマ中で原子が励起した際に発する、それぞれの元素特有の波長光を検出することにより、様々な元素を選択的に検出することが可能である。また、各元素のクロマトグラムにおけるピーク強度は、化合物に含まれる元素の原子数に比例した応答を示すことから、FID にはない化合物の同定能力を有すると言える。

メタンフェタミンの前駆物質は炭素、窒素、水素及び酸素元素から構成されることから、覚せい剤に含まれる不純物も、炭素、窒素、水素及び酸素元素からなる化合物と考えられる。

そこで、本研究では、AED を用いたガスクロマトグラフィーにより、メタンフェタミンに含まれる有機不純物を炭素、窒素及び酸素元素ごとに分析することで、より精密なプロファイリングが可能であるかどうかを検討したので報告する。

2. 実 験

2. 1 試 料

大日本製薬製ヒロポン (塩酸メタンフェタミン)

押収塩酸メタンフェタミン : 8 種類

2. 2 装置及び条件

2. 2. 1 装 置

ガスクロマトグラフ : 6890A (Agilent 製)

原子発光検出器 : G-2350A (Agilent 製)

2. 2. 2 条件

分離カラム : DB-5 (30m × 0.32mm × 1.0μm)

注入口温度 : 250℃

検出器温度 : 300℃

注入法 : スプリットレス ページ時間 1min

 ページ流量 50ml/min

注入量 : 1μl

オープン温度 : 50℃ (1min) - 10℃/min - 300℃ (15min)

キャリアガス : ヘリウム

内標準物質 : n-デカン (C₁₀)

 n-ナノデカン (C₁₉)

*財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

n-ヘキサコサン (C₂₆)

各元素の検出波長：炭素 193nm

窒素 174nm

酸素 171nm

炭素及び窒素元素は同時に検出を行った。

なお、内標準物質 C₁₀, C₁₉, C₂₆ の保持時間を 9.2 分, 20.8 分, 26.9 分 (それぞれ±0.5 分以下) となるようにキャリアガスの圧力調整をした。

2. 3 実験方法

2. 3. 1 試料の調製

覚せい剤試料 50mg を 0.1M リン酸緩衝液 (pH7.0) 0.8ml に溶解し, 10%炭酸ナトリウム溶液 0.2ml を加えアルカリ性とした後, C₁₀, C₁₉, C₂₆ をそれぞれ 0.01mg/ml の割合で含有する酢酸エチル 0.5ml を加えた。10 分間振とう抽出し, 遠心分離後, 上層の有機溶媒層を分取し, 分析試料溶液とした。

2. 3. 2 測定

2.3.1 で調製した試料を 2.2.2 の条件で測定し, 炭素, 窒素及び酸素元素のそれぞれのガスクロマトグラムを得た。

3. 結果及び考察

3. 1 炭素, 窒素及び酸素元素のガスクロマトグラム

Fig.1 に, メタンフェタミンから抽出した不純物の炭素, 窒素及び酸素元素のガスクロマトグラムの一例を示す。

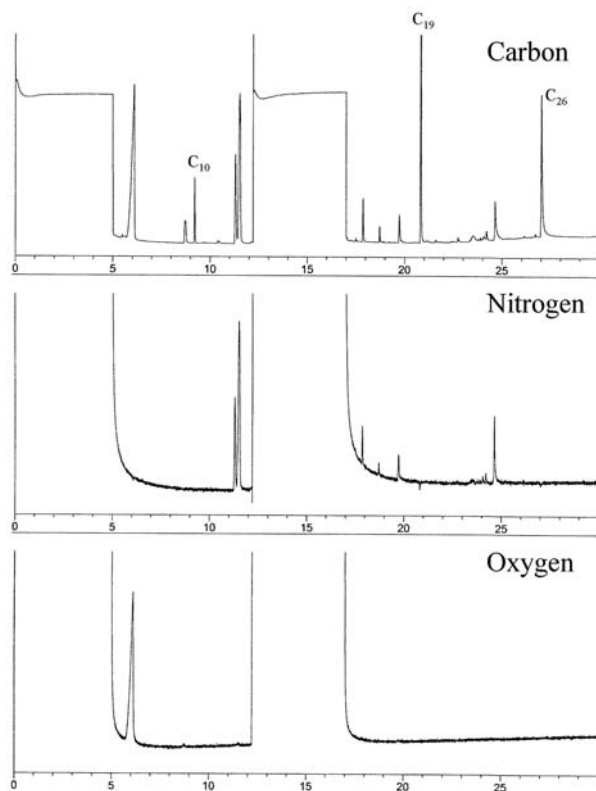


Fig. 1 Chromatograms of C, N, and O for an impurity compound of a methamphetamine sample

0.0–5.0 分, 12.2–17.0 分は, 大量の溶媒やメタンフェタミンがプラズマ発生装置へ流入することを防ぐために, ヘリウムを逆流させて排気を行うため, このような形状となる。また, 炭素元素のガスクロマトグラムにおける内標準物質 C₁₀, C₁₉, C₂₆ のピークは, 内標準物質が炭化水素であるため, 窒素及び酸素元素のガスクロマトグラムには, 検出されていない。

各元素のガスクロマトグラムを比較すると, 炭素元素のガスクロマトグラムで, 5.9 分のピークは, 窒素元素のガスクロマトグラムでは検出されないが, 酸素元素のガスクロマトグラムでは検出されている。これは, 5.9 分のピーク成分が炭素及び酸素元素を含むが, 窒素元素を含まないことを示している。

3. 2 炭素元素のガスクロマトグラム

Fig.2 に, 各試料の炭素元素のガスクロマトグラムを示す。試料 H については, 多数のピークが検出された。これは, 試料 H に不純物が多く含まれていることを示している。試料 A 及び B のガスクロマトグラムには 11.3 分に, 試料 E のガスクロマトグラムには 12.0 分に, 試料 A 及び D のガスクロマトグラムには 24.6 分に, それぞれ特徴的なピークが検出された。その他のガスクロマトグラムについては, 試料ごとにピーク強度が異なり, 明確な違いが確認できた。

3. 3 窒素元素のガスクロマトグラム

Fig.3 に, 各試料の窒素元素のガスクロマトグラムを示す。試料 H については, 炭素元素のガスクロマトグラムと同様, 多数のピークが検出された。これは, 試料 H に不純物が多く含まれ, 窒素元素を含む不純物が多いことを示している。試料 A 及び B のガスクロマトグラムには 11.3 分に, 試料 A 及び D のガスクロマトグラムには 24.6 分に, それぞれ特徴的なピークが検出された。

窒素元素のガスクロマトグラムは, 炭素元素ガスクロマトグラム同様, 明確な違いが認められた。

3. 4 酸素元素のガスクロマトグラム

Fig.4 に, 各試料の酸素元素のガスクロマトグラムを示す。各試料で, 5.9 分にピークが検出されるものの, その他のピークについては, 強度は弱く検出が困難であった。

これは, AED が炭素及び窒素元素に比べ酸素元素の検出感度が低いためである。従って, 以降の考察は炭素及び窒素元素のガスクロマトグラムについて行った。

3. 5 炭素及び窒素元素のガスクロマトグラムの比較

Fig.2 に示した, 各試料の炭素元素のガスクロマトグラムにおいて, いずれの試料からも検出された 5.9 分及び 8.7 分のピーク並びに試料 E の 12.0 分のピークは, Fig.3 の窒素元素のガスクロマトグラムでは検出されなかった。従って, これらピーク成分は, 窒素元素を含まない不純物であることを示している。

また, 試料 A の 19.7 分と 24.6 分のピークは, 炭素元素のガスクロマトグラムでは, 両ピークの強度はあまり差はないように見えるが, 窒素元素のガスクロマトグラムでは, 24.6 分のピークが明らかに大きい。即ち, 炭素元素のガスクロマトグラムでの両ピークの強度比と窒素元素のガスクロマトグラムでの両ピークの強度比は, 異なっている。そこで, これらのピークにつ

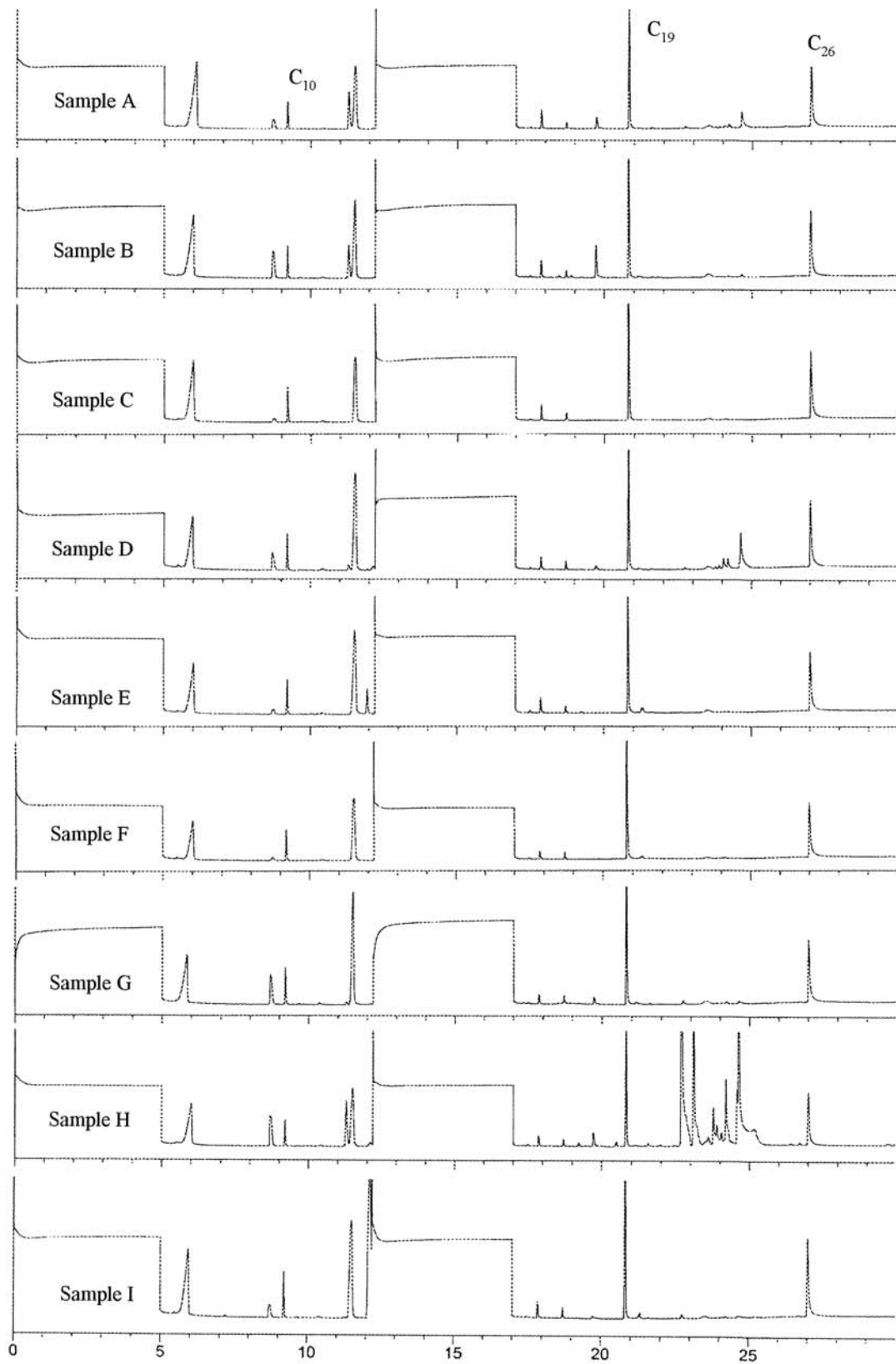


Fig. 2 Chromatograms of carbon, showing kinds and amounts of impurities, for various methamphetamine samples

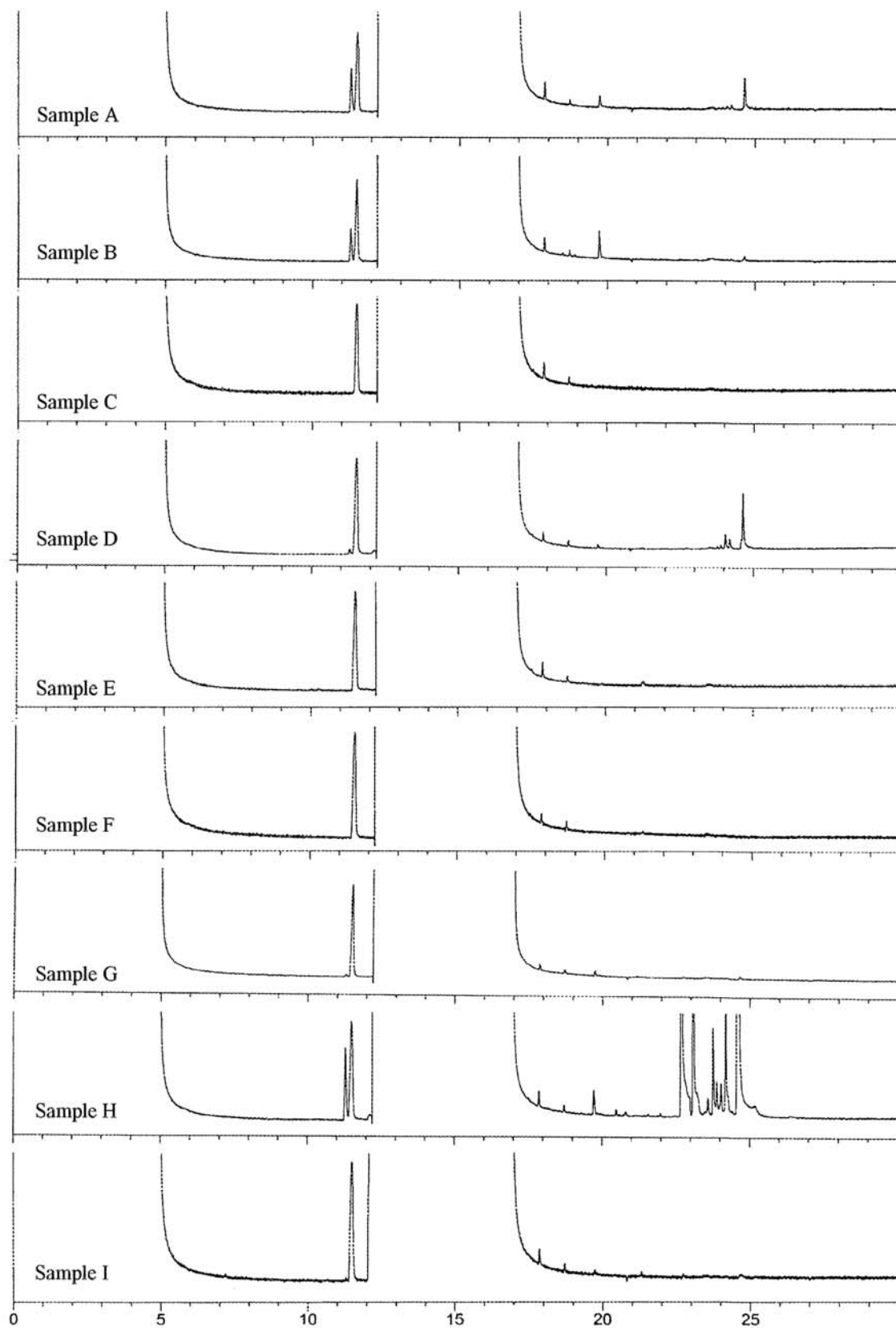


Fig. 3 Chromatograms of nitrogen, showing kinds and amounts of impurities, for various methamphetamine samples

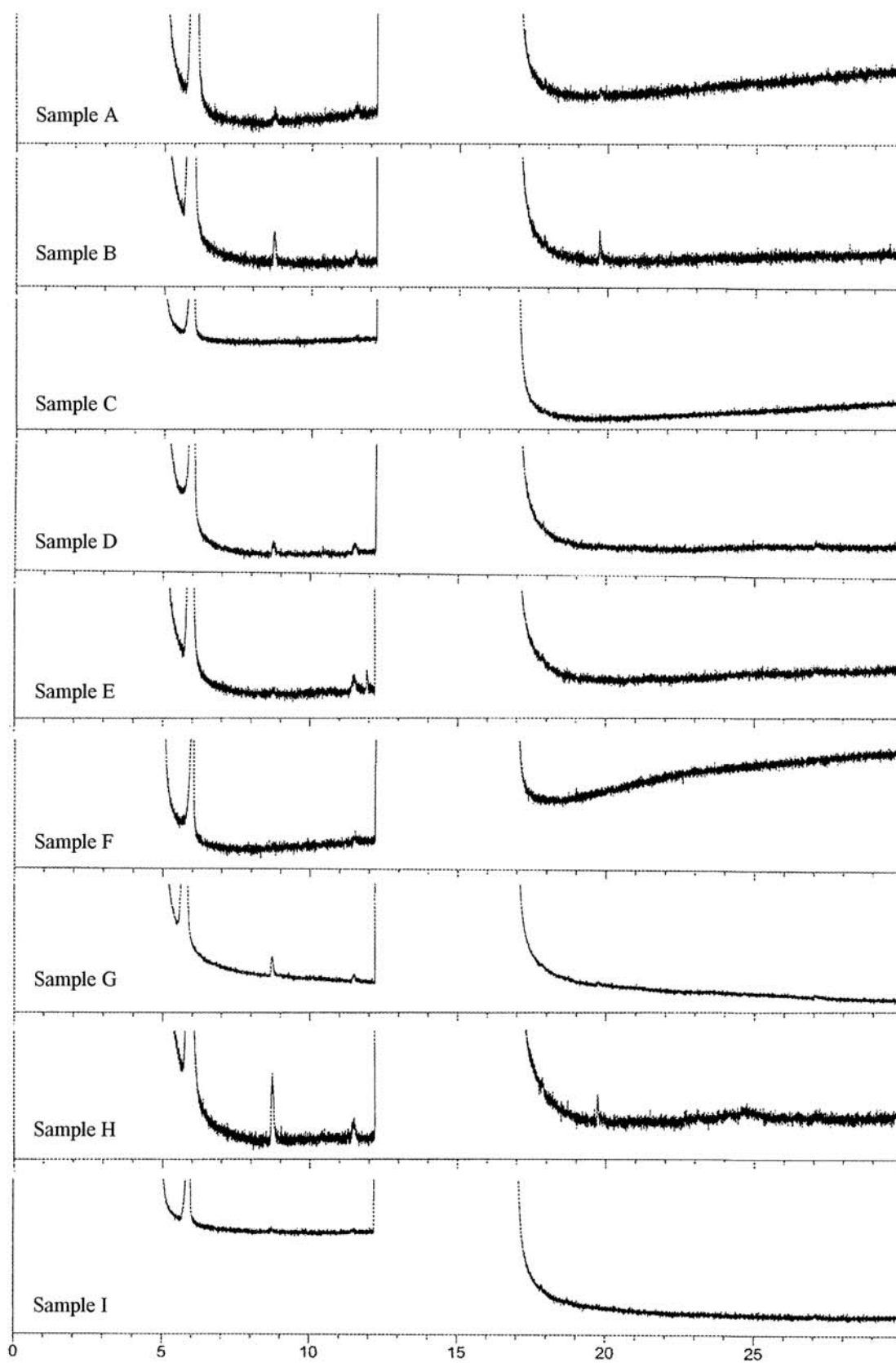


Fig. 4 Chromatograms of oxygen, showing kinds and amounts of impurities, for various methamphetamine samples

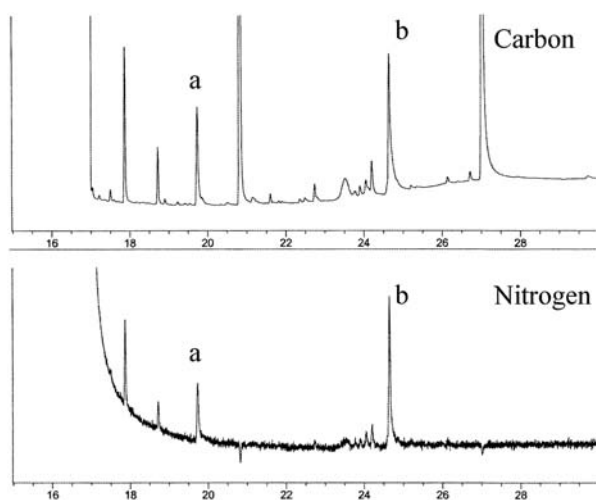


Fig. 5 Enlarged gas chromatograms of carbon and nitrogen

いて、詳細に比較を行うこととした。Fig.5 に、これらピークを拡大した炭素及び窒素元素のガスクロマトグラムを示す。なお、保持時間 19.7 分のピークを a、保持時間 24.6 分のピークを b とした。炭素及び窒素元素のガスクロマトグラムにおける、ピーク a 及び b のピーク面積比を Table 1 に示す。

ピーク強度は、ピーク a 及び b 成分に含まれる炭素及び窒素元素の原子数に比例することから、ピーク面積比の違いは、ピーク a 及び b 成分の炭素及び窒素の組成比が異なることを示す。

AED は化合物の構造に因らず、化合物に含まれる元素の原子数に比例した応答を示すことから、次に、カフェイン ($C_8H_{10}N_4O_2$) を組成の参照化合物として用い、ピーク a 及び b の炭素・窒素の組成比の推定を試みた。Table 2 にピーク a 及び b の炭素・窒素の組成比を算出した結果を示す。

このように AED を用いたことより、FID では得難い不純物の元素組成が、推測可能である。この結果をガスクロマトグラフ

Table 1 Ratios of peak areas of a and b

	Carbon	Nitrogen
A_b / A_a	2.1	2.6
(Ratio of peak areas)		

A_a, A_b : Area of peak a and b

Table 2 Estimated numbers of carbon and nitrogen atoms in the molecules of peak a and b compounds

	peak a compound	peak b compound
Carbon	11.9	9.5
Nitrogen	1.0	1.0

イー質量分析法 (GC-MS) と組み合わせることにより、不純物の解析に威力を発揮するものと考えられる。

4. 要 約

GC-AED による覚せい剤に含まれる不純物の分析を行った結果、炭素及び窒素元素のガスクロマトグラムでは、FID で得られるクロマトグラムと同様に、各試料のガスクロマトグラムに違いが観測された。また、炭素及び窒素のガスクロマトグラムを比較することにより、FID による分析では得難い不純物の元素組成が推測可能であり、この結果を GC-MS と組み合わせることにより、不純物の解析に威力を発揮するものと考えられる。

以上のことから、炭素及び窒素元素のガスクロマトグラムを比較することにより、より詳細な覚せい剤のプロファイリングが可能であると考えられる。

文 献

- 1) 小林寛也, 岩田祐子, 金森達之, 井上博之, 岸徹: 科学警察研究所報告法科学編, 53,1 (2000)