

## 表面増強ラマン散乱分光法を用いた薬物の同定

原 裕樹\*, 長谷部 貴之\*, 片田 徹\*

### Identification of illicit drugs using surface-enhanced-Raman-scattering spectroscopy

Yuki HARA\*, Takayuki HASEBE\* and Tetsu KATADA\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

Raman scattering spectroscopy is an excellent analytical method for identifying various substances. However, the method cannot easily distinguish between substances which show a similar Raman spectrum such as when measuring is conducted in an aqueous solution. Thus, we studied a modified identification method using surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy. This SERS method detects Raman scattering from substances absorbed on metal nanoparticles and can obtain a different spectrum from those obtained by conventional Raman scattering spectroscopy. The SERS method can thus distinguish substances which show similar Raman spectra in aqueous solutions. In this study we investigated whether or not three substances (ephedrine, methamphetamine and amphetamine) which have similar Raman spectrum waveforms in an aqueous solution can be distinguished by using the SERS spectroscopic method.

### 1. 緒 言

近年、合成カンナビノイド等の指定薬物を始め国内で規制される薬物の種類は年々増加しており、税関の水際取締りにおいて、これら薬物に対する検査が迅速・適正に行える装置が必要となっている。

そこで、薬物の種類の増加に対応する取締機器を検討するにあたり、探知対象薬物のデータベースの拡充が容易であり、非破壊検査が可能な、ラマン分光法を利用した検査装置について検討した。

ラマン分光法は、物質に光が照射された時に発生する散乱光のスペクトル（ラマンスペクトル）により、物質を同定する分析法である。ラマン分光法を利用した検査装置は、小型化が可能であり、可搬性に優れている。また、探知対象に追加したい物質のラマンスペクトルデータの取得により、データベースの拡充が可能であるため、規制される薬物の種類の増加に対応することが期待できるとともに非破壊検査が可能である。

一方、ラマン分光法を利用した検査装置は、ラマンスペクトルが類似した物質の識別を行うことは困難となっている。例えば、メタンフェタミン塩酸塩とアンフェタミン硫酸塩は、固体においてはラマンスペクトルの波形に明確な差異があるが、希薄な水溶液中においてはラマンスペクトルの波形が類似するといった問題がある。これは、希薄な水溶液中においては、固体と比較して密度が小さいため、ピークの半値幅が大きくなり、特定の分子振動

に由来するピークが観測されにくくなるからである。<sup>1)</sup>さらに、固体の場合にはメタンフェタミン塩酸塩、アンフェタミン硫酸塩として存在しているため塩の分子振動が観測されると考えられるが、水溶液中では水分子により分散され、メタンフェタミン塩基、アンフェタミン塩基として存在するため、塩の分子振動に由来するピークが観測されなくなると考えられる。

この問題を解決する可能性をもつ方法に、ラマン分光法の応用法の一種である表面増強ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering：以下、「SERS」という）分光法がある。

SERS 分光法は、物質を金属ナノ粒子に吸着させてから光を照射し、散乱光を測定する方法である。この方法により、散乱光と金属ナノ粒子表面の電磁波が相互作用するため、散乱光が増強される（SERS 効果）。<sup>2),3)</sup> SERS 効果には、金属ナノ粒子に吸着した物質の中で、吸着部位に由来するピークが特に強い効果を示すという性質があり、<sup>4),5)</sup> 現在、同効果を利用した高感度検出法が幅広い分野で研究・報告されている。<sup>6),7),8),9)</sup>

本研究では、SERS 分光法を利用した薬物の同定に関する調査を行い、ラマンスペクトルだけでは識別が困難な物質に対する識別の可能性を検討した。

\* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

## 2. 実 験

### 2.1 試料及び試薬

#### 2.1.1 試 料

アンフェタミン硫酸塩	(厚生労働省より交付されたもの)
メタンフェタミン塩酸塩	(厚生労働省より交付されたもの)
エフェドリン塩酸塩	(大日本製薬)

#### 2.1.2 試 薬

SERS 用銀ナノ粒子分散液	(アーカイラス)
凝集開始剤溶液	(アーカイラス)

### 2.2 分析装置及び測定条件

#### 2.2.1 分析装置

レーザーラマン分光光度計 : RMP-210 (日本分光)

#### 2.2.2 測定条件

レーザー波長	: 785 nm
照射時間	: 1 s
積算回数	: 10 times

### 2.3 実 験

#### 2.3.1 実験方法

ホールスライドガラス上で 1200 mM の試料溶液 1  $\mu$ l と SERS 用銀ナノ粒子分散液 18  $\mu$ l を混合した後に、凝集開始剤溶液 1  $\mu$ l を添加した。凝集開始剤溶液の添加後、60 秒後に測定を開始した。(銀ナノ粒子の凝集の状態を一定にするため。)

### 2.3.2 SERS 効果の確認

水溶液中において、類似するラマンスペクトルを示すアンフェタミン硫酸塩、メタンフェタミン塩酸塩、エフェドリン塩酸塩の 3 種の薬物について SERS スペクトルと通常のラマンスペクトル (1200 mM 水溶液を測定したもの) を比較し、識別に有効と思われる各々のピークを探索した。

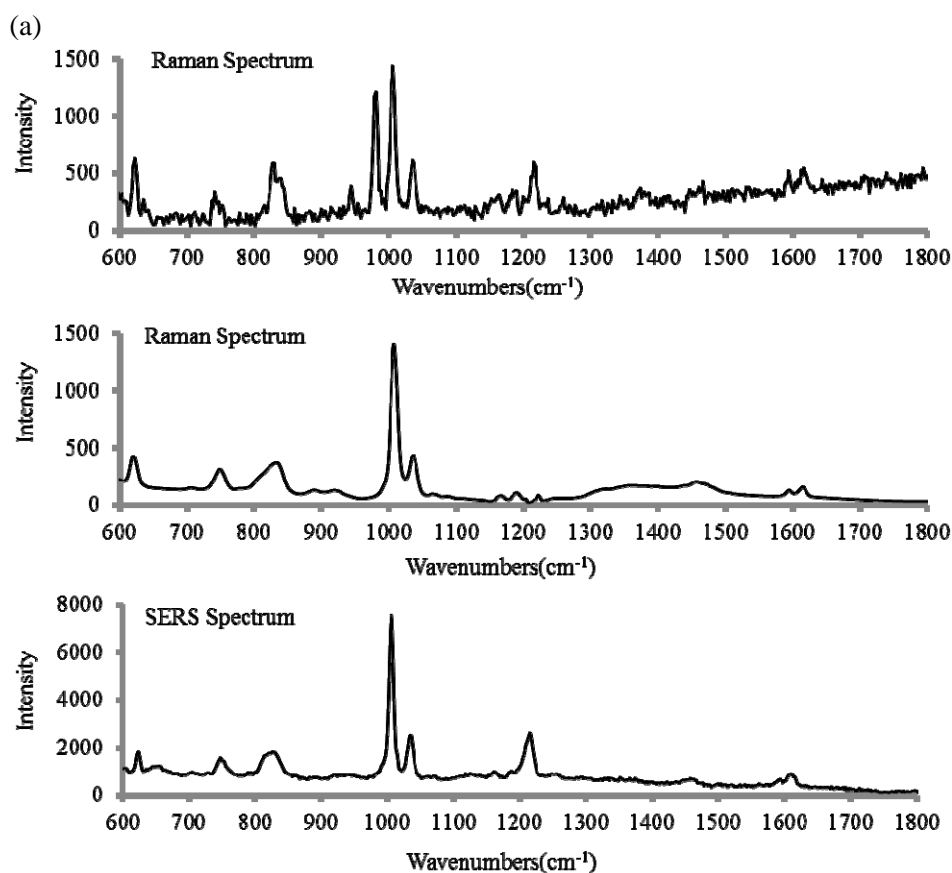
### 2.3.3 SERS スペクトルの比較

2.3.2 において確認されたピークについて、アンフェタミン硫酸塩、メタンフェタミン塩酸塩、エフェドリン塩酸塩の 3 種の薬物水溶液の SERS スペクトルを比較し、3 種の薬物が識別できるか検討した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 SERS 効果の確認

2.3.2 における、アンフェタミン硫酸塩、メタンフェタミン塩酸塩、エフェドリン塩酸塩の 3 種の薬物水溶液それぞれのラマンスペクトルと SERS スペクトルを Fig.1 に示す。3 種の薬物水溶液における通常のラマンスペクトルと SERS スペクトルを比較したところ、SERS スペクトルの 1200  $\text{cm}^{-1}$  近傍に特に強く増強されたピークが確認された。SERS 分光法には、金属ナノ粒子に吸着した物質の中でも吸着部位の分子振動に起因するピークが特に強い SERS 効果を示すという性質がある。1200  $\text{cm}^{-1}$  近傍のスペクトルの変化は、この吸着部位の分子振動が特に強い SERS 効果を受けることによるものと考えられる。



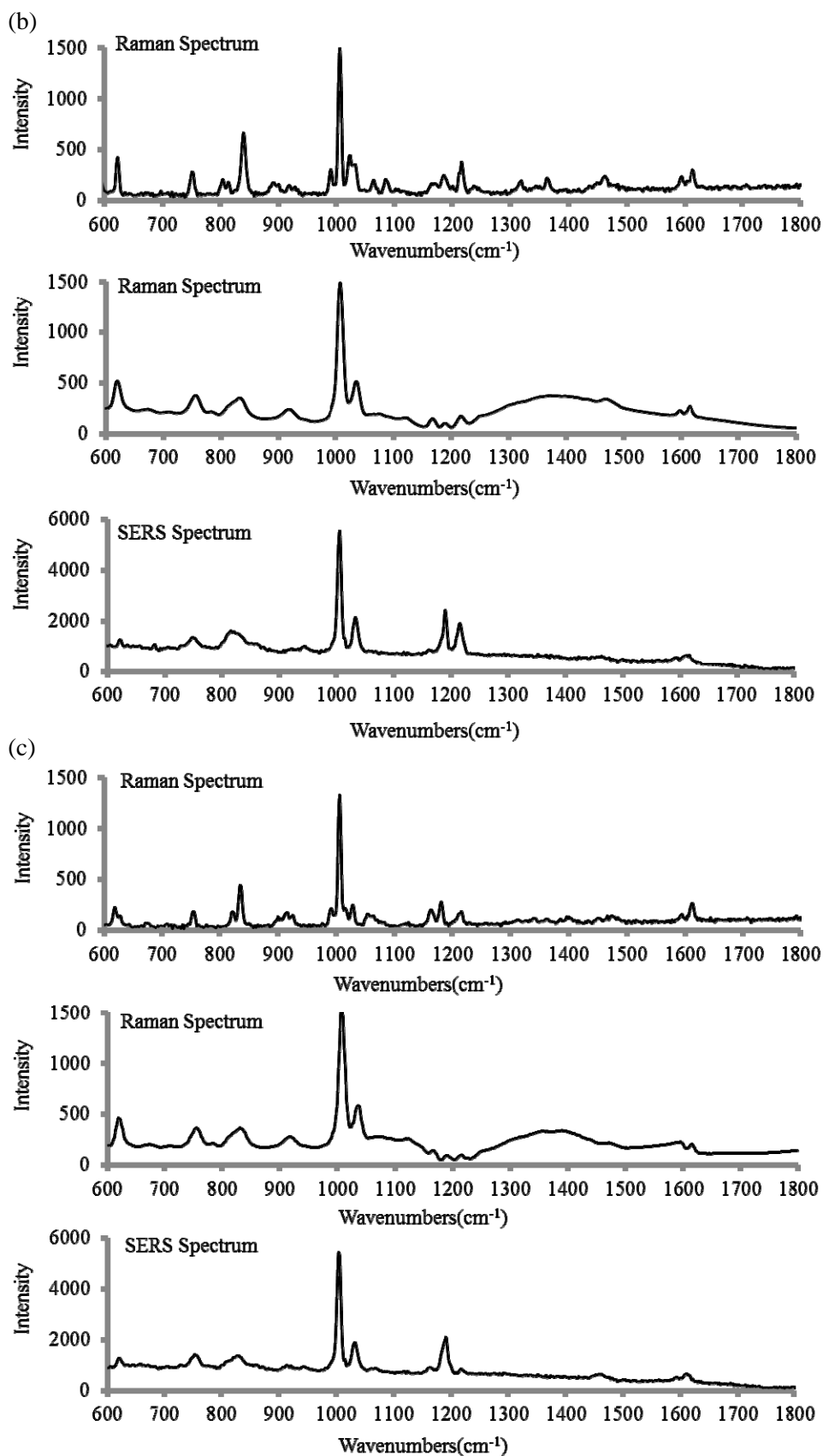


Fig.1 Confirmation of SERS effect.

- (a) Amphetamine (Raman spectrum (solid), Raman spectrum (1200 mM in water), SERS spectrum (50 mM in a dispersion of silver nanoparticles))  
 (b) Methamphetamine (Raman spectrum (solid), Raman spectrum (1200 mM in water), SERS spectrum (50 mM in a dispersion of silver nanoparticles))  
 (c) Ephedrine (Raman spectrum (solid), Raman spectrum (1200 mM in water), SERS spectrum (50 mM in a dispersion of silver nanoparticles))

### 3.2 SERS スペクトルの比較

2.3.3 における、アンフェタミン硫酸塩、メタンフェタミン塩酸塩、エフェドリン塩酸塩の3種の薬物水溶液それぞれの  $1200\text{ cm}^{-1}$  近傍の SERS スペクトルを Fig.2 に示す。 $1200\text{ cm}^{-1}$  近傍の SERS スペクトルについて、アンフェタミンは  $1215\text{ cm}^{-1}$  に、メタンフェタミンは  $1215\text{ cm}^{-1}$  と  $1190\text{ cm}^{-1}$  に、エフェドリンは  $1190\text{ cm}^{-1}$  にピークを確認した。これらを比較することで3種の薬物を識別することができた。これらのピークの差違は、3種の薬物の金属ナノ粒子との吸着部位の分子振動の差違に由来するもの、若しくは3種の薬物の官能基の分子振動の差違に由来するものと考えられる。

なお、一般的に SERS 分光法におけるピークの帰属は、研究が進んでおらず、本研究においても得られたピークの帰属はできていない。

本研究において使用したアンフェタミン硫酸塩、メタンフェタミン塩酸塩、エフェドリン塩酸塩の水溶液中において類似したラマンスペクトルを示す3種の薬物水溶液は SERS 分光法の利用により識別できることが確認された。よって、他の規制薬物等についても、SERS 分光法を利用することにより、識別を行えることが期待される。

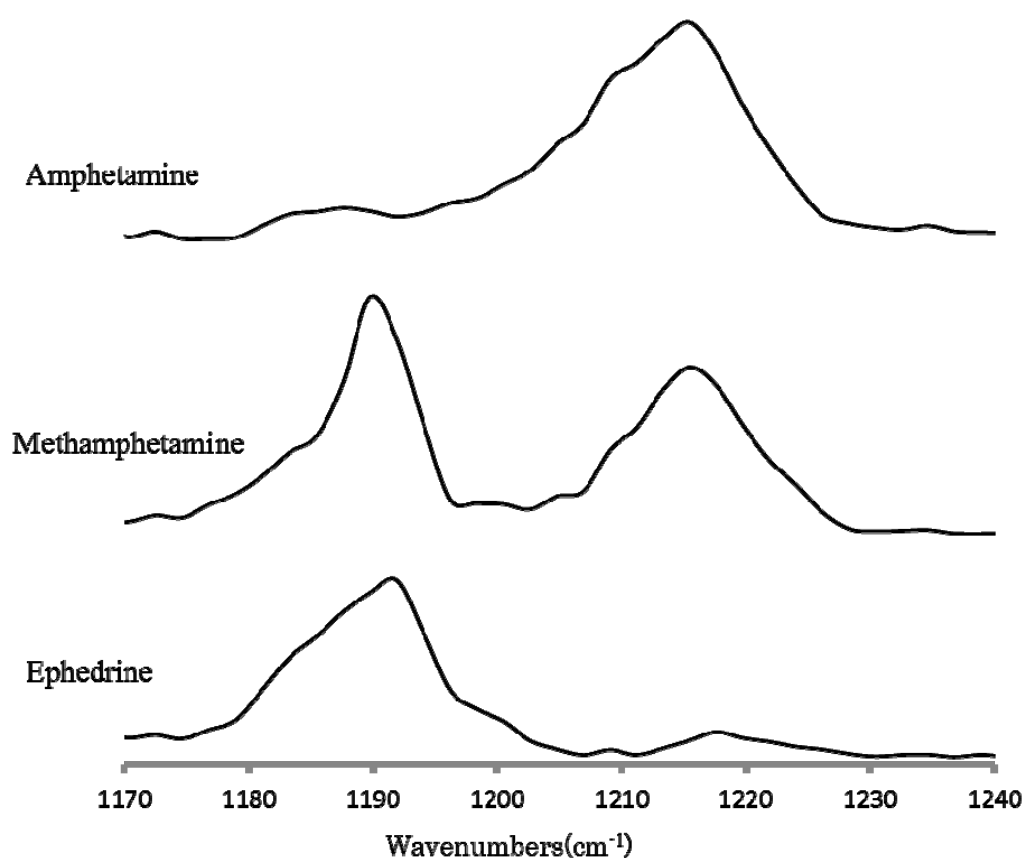


Fig.2 Comparison of SERS spectra (amphetamine, methamphetamine and ephedrine).

## 4. 要 約

通常のラマン分光法では、類似するラマンスペクトルを示す物質の識別は困難である。そこで、通常のラマン分光法とは異なる波形のスペクトルが得られる可能性のある SERS 分光法を用いることによって、水溶液において類似するラマンスペクトルを示す

アンフェタミン、メタンフェタミン、エフェドリンの3種の薬物を識別することが出来るか検討をした。

その結果、SERS 分光法を用いることで、得られるスペクトルの波形が部分的に変化したため、類似するラマンスペクトルを示す3種の薬物水溶液を識別できることが確認された。

## 文 献

- 1) サーモフィッシャー・サイエンティフィック株式会社ホームページ : <http://www.thermoscientific.jp/ft-ir-raman/docs/M95010.pdf>
- 2) 濱口 宏夫、平川 暁子：“ラマン分光法”(1988)(学会出版センター)
- 3) 日本分光学会：“赤外・ラマン分光法”(2009)(講談社)
- 4) Y. Kitahama, Y. Tanaka : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1126 (2009).
- 5) H. Katayama : マイクロマシン・センサシステム研究会 2012(1), 33 (2012)
- 6) E. Bailo, Volker Deckert : *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 921 (2008)
- 7) Bhavya Sharma : *Materialstoday*, **15**, 16 (2012)
- 8) N. Hayazawa, T. Yano, S. Kawata : *J. Raman Spectrosc.*, **43**, 1177 (2012)
- 9) 堀本訓子他:分子科学討論会 4D13(2012)