—技術報告—

放射光 X 線回折法によるメタンフェタミン塩酸塩粉末中の微量不純物分析

高津正久, 宮本直樹, 村津晴司, 福井貞夫, 西脇芳典

兵庫県警察本部刑事部科学捜査研究所
〒650-8510 神戸市中央区下山手通5-4-1**Analysis of Trace Impurities in Methamphetamine Hydrochloride Powders
Using Synchrotron Radiation X-ray Diffraction**

Masahisa Takatsu, Naoki Miyamoto, Seiji Muratsu, Sadao Fukui and Yoshinori Nishiwaki

*Forensic Science Laboratory of Hyogo Prefectural Police H.Q.
5-4-1, Shimoyamate-dori, Chuo-ku, Kobe 650-8510 Japan**(Received 16 October 2006; accepted 5 February 2006)*

Analysis of trace amounts of crystalline impurities such as sodium chloride (NaCl) and diacetylmorphine hydrochloride (heroin) in seized methamphetamine hydrochloride (MA·HCl) powders was carried out using synchrotron radiation X-ray diffraction (SR-XRD) at beam line BL19B2 in SPring-8 for the scientific drug investigation. The analytical results were compared with those obtained by the analysis method of using conventional XRD instrument. About one milligram of the MA·HCl powder was packed in a glass capillary tube with 0.3 mm inner diameter, and exposed to the monochromatic SR X-ray beam. The diffraction lines from the seized MA·HCl powder were detected and recorded using a imaging plate in a Debye Sherrer camera.

The peak width at half height for the SR-XRD at BL19B2 was found to be about half of that for the conventional XRD. Therefore small diffraction lines from trace impurities could be clearly separated from the other lines from major components. Some sharp lines originating from trace amounts of heroin and NaCl in a milligram quantity of the seized MA·HCl samples could be confirmed using the SR-XRD, whereas these lines could not be identified clearly by the conventional XRD. The advantages of the SR-XRD are simultaneous detection of trace crystalline impurities, including both organic and inorganic materials, in small amounts of MA·HCl samples, and rapid analysis with high angle resolution. This method should be very effective for the discrimination of illicit MA·HCl samples containing trace impurities.

Key words: SPring-8, X-ray diffraction, Impurities in Methamphetamine, Diacetylmorphine hydrochloride, Sodium chloride

緒 言

覚せい剤などの法規制薬物や合法ドラッグ（脱法ドラッグ）と呼ばれている薬物の乱用は、重大な社会問題となっている。乱用者はこれらの薬物をインターネットや携帯電話等を用いて容易に入手できるため、薬物乱用の広域化が進み摘発がより困難になってきている。中でも摘発量が多い覚せい剤メタンフェタミン塩酸塩（MA・HCl）については、密造法や流通ルートを調べる目的で微量な不純物成分に着目した異同識別に関する研究がなされてきた。微量有機不純物については、井上¹⁾および小林ら²⁾の総説があり、原料に由来すると思われる種々の有機成分が報告されている。微量無機不純物については、中性子放射化分析法を用いた岸ら³⁾、あるいはICP/MSを用いた丸茂ら⁴⁾によってナトリウム、臭素、パラジウム、バリウム、ヨウ素等の分析例が報告されている。さらに、村津ら^{5,6)}は市販の装置あるいは放射光を利用した全反射蛍光X線分析法により微量な覚せい剤試料から臭素、水銀、ヨウ素、カルシウム等の元素成分を非破壊で検出している。しかし、微量無機成分についてのこれらの分析法では元素としての情報は得られるが、化合物としての情報は得られない。

X線回折分析法（XRD）は主に結晶性化合物の同定に有効である。その対象は有機化合物と無機化合物の両方であり、結晶状のものであれば、それらの化合物情報を同時に得ることができる。さらに高輝度、高指向性のシンクロトロン放射光を光源に利用した放射光X線回折分析法（SR-XRD）を考古学分野に応用した例として、Dooryheeら⁷⁾による古代エジプトの化粧顔料粉末の分析、あるいはBroekmansら⁸⁾による古代メソポタミア陶器の分析が行われ、価値ある結果が得られている。

本報告では、大型放射光施設（SPRING-8）の放射光を利用したSR-XRDにより、押収覚せい剤からどの程度の微量不純物情報が得られるかどうかを、市販装置のXRDと比較して検討した。

実験材料および方法

試料

メタンフェタミン塩酸塩（MA・HCl）は大日本

製薬（現大日本住友製薬）製ヒロポン®（Philopon®, *d*-メタンフェタミン塩酸塩）、ジアセチルモルヒネは厚生労働省から供与されたもの（100%）、並びに塩化ナトリウムは和光純薬製特級試薬である。各試料の結晶をメノウ乳鉢で2分間粉碎し、得られた微粉末を測定に供した。

市販装置によるX線回折分析

リガク製 Rint2500型 X線回折装置を用いた。試料微粉末約50 mg を無反射石英試料板に保持し、標準試料ホルダーに装着した。Cu を回転対陰極ターゲットにすることにより得られたX線（波長1.5405 Å, 40 kV, 200 mA）を使用し、発散スリット1/2 deg, 散乱スリット1/2 deg, 受光スリット0.15 mm, 2θ/θモードで2~120 deg を0.01 step, スキャンスピード0.2 deg/min で測定した。なお、1回の測定に約10時間を要した。

大型放射光施設でのX線回折分析

SPRING-8 のビームライン BL19B2に設置されたX線回折装置を使用した。Fig. 1 にその大型デバイスカメラを示した。試料微粉末1 mg 程度を内径0.3 mm のガラスキャピラリーに封入し、ビーム径300×300 mm の単色化された波長1.2377 Å の放射光X線を900秒間照射し、カメラ長286.5 mm でイメージングプレート（IP, 50 mm/ピクセル）に露光させた。また高速スピナーを用いて試料を毎秒3回転させ、試料粒径や配向のばらつきによる影響の軽減を図った。なお、本報告の回折パターンにおいては、市販装置のXRDとSR-XRDの結果を比較するために、SR-XRDの回折パターンでの2θ軸の値をBraggの式により市販装置の波長1.5405 Åと同じものに換算して表示した。

融点測定

METTLER TOLEDO 製 EP90型自動融点測定装置を用い、160~180°Cまで毎分1°C昇温させた。

ガスクロマトグラフィー質量分析

HP（現アジレント）製 HP5989A 型 GC/MS システムを用いた；分離カラム：DB-1（0.25 mm×30 m, 膜厚0.25 mm）；カラム温度：70（1 min 保持）~280°C（昇温速度30°C/min）；キャリアガス：He 70 kPa；注入口温度：250°C；注入法：スプリットレス；イオン化法：電子イオン化（EI,

Fig. 1 Debye Sherrer camera for synchrotron radiation x-ray diffraction (SR-XRD) in SPring-8 BL19B2 experimental hatch; (a) sample holder; (b) imaging plate.

イオン化電圧：70 eV)；イオン源温度：280°C；四重極温度：100°C。ジアセチルモルヒネ標準品を用いた絶対検量線法で定量した。

イオンクロマトグラフィー

日本ダイオネクス製 DX-500型イオンクロマトグラフを用いた；分離カラム：IonPac CS12A (4 mm × 250 mm)；ガードカラム：IonPac CG12A (4 mm × 50 mm)；溶離液：20 mM メタンスルホン酸溶液 (1 ml/min)；サプレッサー：CSRS-ULTRA (リサイクルモード100 mA)。陽イオン混合標準液Ⅱ (ダイオネクス製)を用いた絶対検量線法で定量した。

実験結果および考察

押収品 A について市販装置の XRD と SR-XRD の両方の X 線回折分析を行い、その結果を Fig. 2 に示した。また、市販ヒロポン®と押収品 A, B に

Table 1 Results of melting point measurements, and impurity contents quantified by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) and ion chromatography (IC).

Sample	Melting point (°C)	Heroin (%) ^{a)}	Na ⁺ (ppm) ^{b)}	Ca ²⁺ (ppm) ^{b)}
Philopon®	173–174	—	58	76
A	161–167	5.6	3000	100
B	173–174	—	6200	150

a) Determined using GC/MS

b) Determined using IC

ついでに融点測定結果、及びガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) とイオンクロマトグラフィー (IC) により押収品 A, B から検出された主な微量不純物成分を Table 1 に示した。

GC/MS による押収品 A の定量分析の結果、主成分である MA・HCl の他、ジアセチルモルヒネが塩酸塩 (ヘロイン) として 5.6% 検出された (Table 1)。Fig. 2 は押収品 A について、市販装置の XRD と SR-XRD の結果を示したものであるが、Fig. 2 中の矢印で示したように、市販装置による分析では大きな覚せい剤ピークに近接しないヘロインピークがかろうじて検出されただけであるのに対し、SR-XRD では覚せい剤ピークの近傍を含めたより多くのピークが、明確に分離した状態で検出された。

角度分解能を比較するため、得られた回折パターンにおける $2\theta = 8.3 \text{ deg}$ のピークの半値幅を算出した。その結果、市販装置の 0.093 deg に対し SR-XRD では 0.045 deg とおよそ 1/2 の半値幅で、SR-XRD は詳細なピークの分離と同定が可能なより優れた角度分解能を持つことがわかった。

覚せい剤中の微量有機不純物分析において、一般に、覚せい剤類似のアミン類は GC や GC/MS によって感度良く検出が可能^{1,2)}であるが、構造が大きく異なったり、多糖類のように極端に分子量が大きい不純物は、覚せい剤とは別の分析条件あるいは別の分析方法が必要とされる。これに対して SR-XRD は、このような不純物でも、結晶状のものであれば、同時に分析できる利点がある。

ところで、不法流通している覚せい剤には微量無

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of the seized methamphetamine hydrochloride powder (sample A) using two methods; (a) XRD using Rigaku Rint2500 diffractometer; (b) SR-XRD using monochromatic x-ray beam at SPring-8 BL19B2. Lines originated from diacetylmorphine hydrochloride (heroin) are marked with arrows.

Fig. 3 XRD patterns of methamphetamine hydrochlorides (Philopon®) by SR-XRD added with different levels of sodium chloride; (a) 0.1 weight percent, (b) 1 weight percent, (c) sodium chloride only as a reference.

機不純物としてナトリウムが比較的多く含まれ、識別指標として利用できることは、岸や丸茂らの研究報告^{3,4)}ですでに指摘されている。

そこで、まず覚せい剤 $\text{MA} \cdot \text{HCl}$ である市販ヒロポン[®]に塩化ナトリウムを一定量添加したものと塩化ナトリウム標準品について SR-XRD を行った。結果を Fig. 3 に示したが、1% 添加のものは $2\theta = 66.2^\circ$, 75.3° , 84.0° に塩化ナトリウムピークが明瞭に確認された。しかし、0.1% 添加したものでは、主成分の $\text{MA} \cdot \text{HCl}$ に由来するピークに隠れてしまうことから、本法による $\text{MA} \cdot \text{HCl}$ 中の塩化ナトリウムの検出限界は、0.1~1% の範囲にあるものと推定された。

続いて押収品 B 中の塩化ナトリウムについて、市販装置の XRD と SR-XRD の両方で分析を行い、結果を比較して Fig. 4 に示した。なお、Table 1 に示したように、押収品 B はナトリウムイオンを 6,200 ppm 含有することが IC 分析からわかっている。Fig. 4 に示すように、市販装置での押収品 B の

分析では、矢印で示す塩化ナトリウムピークは近傍ピークとの分離が悪いため単一ピークとして検出されておらず、確認が困難であった。これに対し、SR-XRD では、塩化ナトリウムに由来する鋭いピークが明瞭に認められ、明確な同定ができることがわかった。このことから、SPring-8 の放射光を利用した SR-XRD は、覚せい剤中の微量無機不純物の同定と、それらを指標とした覚せい剤の異同識別に利用できることが確認された。なお、IC 分析で検出されたカルシウムイオンについての検討も行ったが、ピークの同定には至らなかった。

また、覚せい剤に微量含まれるナトリウムは、ICP/MS 法や IC 法では元素あるいはイオンとしてしか検出できなかったが、本実験により初めて塩化ナトリウムとして存在していることを確認した。検出された塩化ナトリウムは、原料として使われたナトリウム化合物が塩酸と化合して生成したか、あるいは不純物として塩酸中に存在していたものと推定される。

Fig. 4 XRD patterns of a seized methamphetamine hydrochloride (sample B) using two methods; (a) XRD using Rigaku Rint2500 diffractometer, (b) SR-XRD. Lines originated from sodium chloride are marked with arrows.

結 論

大型放射光施設 SPring-8 の高輝度、高指向性の放射光 X 線を利用した SR-XRD により、押収メタンフェタミン塩酸塩から無機微量不純物として塩化ナトリウム、有機微量不純物としてジアセチルモルヒネ塩酸塩を検出することができた。SR-XRD は、放射化分析、ICP/MS あるいは GC/MS といった個々の分析法に比べて感度的、精度的に優れているとはいえないが、約 1 mg の微量覚せい剤から、有機微量不純物と無機微量不純物を同時に、また短時間かつ非破壊で、高感度に検出できることが判明した。

本実験の結果から、覚せい剤だけでなく、粉末状の違法、合法薬物の異同識別を目的とした微量結晶状不純物の分析に、SR-XRD は有効であると思われる、さらに対象を広げた検討が望まれる。

謝 辞

本研究を行うに当たり、SPring-8 での実験をご指導くださいました、高輝度光科学研究センターの三浦圭子、北野彰子、廣沢一郎、古宮聰の各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 井上堯子：不純物プロファイル分析(化学指紋)による乱用薬物物件の識別。法中毒, **10**, 204-217 (1992)。
- 2) 小林寛也, 岩田祐子, 金森達之, 井上博之, 岸

徹：メタンフェタミン中の不純物の分析と不純物プロファイリング。科警研報告法科学編, **53**, 1-9 (2000)。

- 3) Kishi, T., Inoue, T., Suzuki, S., Yasuda, T., Oikawa, T. and Niwaguchi, T.: Analysis of impurities in methamphetamine. *Eisei Kagaku*, **29** (6), 400-406 (1983)。
- 4) Marumo, Y., Inoue, T. and Seta, S.: Analysis of inorganic impurities in seized methamphetamine samples. *Forensic Sci. Int.*, **69** (1), 89-95 (1994)。
- 5) 村津晴司, 福井貞夫, 前田豊長, 松下 亨, 長谷川博, 桜井幸広, 下田 修, 海崎純男, 二宮利男：全反射蛍光 X 線分析法による覚せい剤メタンフェタミン中の微量成分分析。衛生化学, **45** (3), 166-171 (1999)。
- 6) Muratsu, S., Ninomiya, T., Kagoshima, Y. and Matsui, J.: Trace elemental analysis of abuse-drugs using synchrotron radiation total reflection x-ray fluorescence analysis. *J. Forensic Sci.*, **47** (5), 944-949 (2002)。
- 7) Dooryhee, E., Martinetto, P., Walter, Ph. and Anne, M.: Synchrotron X-ray analysis in art and archaeology. *Radiat. Phys. Chem.*, **71**, 863-868 (2004)。
- 8) Broekmans, T., Adriaens, A., Pantos, E.: Analytical investigations of cooking pottery from Tell Beydar (NE-Syria). *Nucl. Instrum. Meth.*, **B226**, 92-97 (2004)。