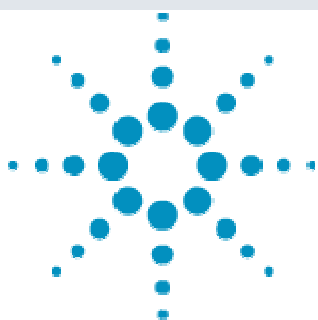




スターバー抽出加熱脱着 GC/MS 法による 尿中覚醒剤の分析



<要旨> アプリケーションニュース「スターバー抽出加熱脱着 GC/MS 法の水質分析への適用」において、フェノール性水酸基に対する in-situ 誘導体化（アセチル化）について紹介しました。このアプリケーションニュースでは、メタンフェタミン及びアンフェタミンのアミノ基へのギ酸プロピルの導入を検討しました。尿試料においても、良好な結果が得られました。

Key Words: スターバー抽出（SBSE）、Twister、メタンフェタミン、アンフェタミン、in-situ 誘導体化、クロロギ酸プロピル、GC/MS

* * * * *

1. はじめに

現在、我が国で問題となっている覚醒剤のほとんどはメタンフェタミンであり、メタンフェタミンの不法使用の実証は、尿中からメタンフェタミン及びその主代謝物であるアンフェタミンの検出により行われています。その分析法には、一般的に抽出操作を行い、その後薄層クロマトグラフ及び GC/MS による定性分析が用いられています。近年、覚醒剤犯罪の急増により多数の検体が一度に持ち込まれ、しかも限られた時間内で分析することが要求されます。そのため、分析時間の短縮を行うため、特に前処理の迅速化が要求されています。一方、スターバー抽出（Stir Bar Sorptive Extraction、SBSE）法は、ポリジメチルシロキサン（PDMS）をコーティングした攪拌子を試料溶液中で攪拌させるだけで目的成分を抽出・濃縮できる簡便な手法です。抽出のメカニズムは、固相マイクロ抽出（SPME）法と同様に液々分配の理論を応用しています。SBSE 法では、PDMS 液相量を SPME 法の約 50 倍確保できるため試料との相比（ β ）をその分小さくできるので、回収率の向上が期待できます。しかしながら、PDMS 自体が無極性であるため極性化合物では回収率がかなり低い場合があります。極性化合物の回収率を向上させるため、in-situ 誘導体化（抽出に先立って水中で化合物を誘導体化する）や塩析などが試みられています。本アプリケーションニュースでは、メタンフェタミン及びアンフェタミンについて、クロロギ酸プロピルを用いて in-situ 誘導体化を検討しました。

2. in-situ 誘導体化の検討

2-1 $\log K_{O/W}$ の向上

アミノ基に、ギ酸プロピルを導入することで $\log K_{O/W}$ 値がメタンフェタミンが 2.2 から 4.0 へ、ア

ンフェタミンが 1.8 から 3.5 へ増加しました。その結果、理論回収率は、メタンフェタミンギ酸プロピル誘導体が 96%、アンフェタミンギ酸プロピル誘導体が 89%となりました（Twister: PDMS 0.5mm, 10mm、試料量: 10ml）。Fig.1 に、クロロギ酸プロピルによる誘導体化を示しました。

2-2 pH

メタンフェタミン塩酸塩及びアンフェタミン硫酸塩の 1 $\mu\text{g}/5\text{ ml}$ の水溶液を用い、炭酸カリウムで pH を 7.0、7.6、9.3、10.8 と調整し検討を行いました。Fig.2 に、pH のピーク面積値に与える影響を示しました。試料溶液をアルカリ性とすることで、抽出の効率が上がっており、pH 9.3 以上で抽出効率はほぼ平衡に達することが分かりました。そのため、pH は 10.8（炭酸カリウム 約 0.1g）として抽出を行うこととしました。

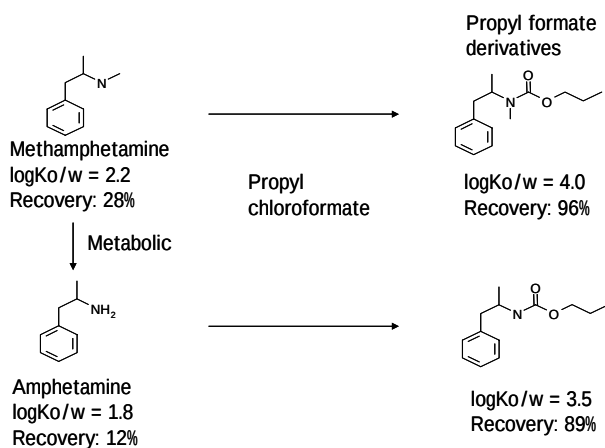


Fig.1 クロロギ酸プロピルによる誘導体化



Agilent Technologies

2-3 抽出時間

メタンフェタミン塩酸塩及びアンフェタミン硫酸塩の 10 ng/5 ml の水溶液を用い、5、10、15、20、30、60 分の抽出時間で検討を行いました。Fig.3 に、抽出時間とピーク面積値の関係を示しました。ほぼ 30 分でピーク面積値が平衡に達することが分かりましたが、分析時間の短縮を考慮し抽出時間は 20 分としました。

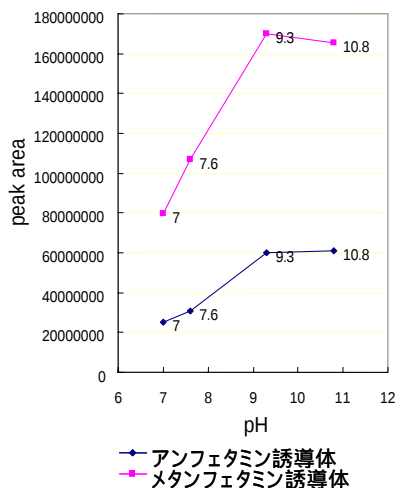


Fig.2 pHのピーク面積値に与える影響

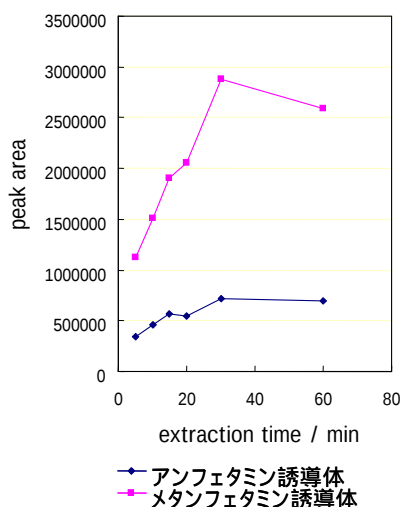


Fig.3 抽出時間とピーク面積値の関係

3. 測定条件

スターバー: Gerstel Twister (PDMS 0.5mm, 10mm)
装置: Gerstel TDS + Agilent 6890 GC/5973 MSD

尿 10 μ l と蒸留水 5 ml (あるいは、尿 5 ml) を 10 ml バイアルに入れ、炭酸カリウム約 0.1 g、クロロギ酸プロピル 1 滴を添加し、Twister を入れ、セブタムでキャップをしました。室温、1000 rpm で Twister を 20 分間攪拌し、抽出を行いました。抽出後、Twister を取り出し、蒸留水で洗浄後、無塵紙で拭き、ガラスチューブに入れ、TDS で目的化合物の熱脱着を行いました。

(TDS)

熱脱着温度: 20 (1.5min)-60 /min-230 (3min)

脱着流量: 50ml/min

CIS モード: ソルベントベントモード、パージオフ
タイム 2min

CIS 温度: -150 (0.01min)-12 /sec-300 (5min)
(GC/MS)

カラム: DB-5MS 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m

オープン温度: 50 (2min)-20 /min-180
(0min)-10 /min-280 (3min)

キャリアガス: ヘリウム 1.0 ml/min (定流量モード)

トランスファーライン温度: 280

イオン化モード: EI, 70 eV

質量範囲: m/z 33-400

4. 結果

メタンフェタミン及びアンフェタミンの確認は、ギ酸プロピル誘導体とすることで、マススペクトルにおいて、メタンフェタミン誘導体は、m/z 144、58、102、91 の 4 種のイオンの検出、アンフェタミン誘導体では、m/z 130、91、44 の 3 種のイオンの検出をもって行いました。定量は、それぞれ m/z 144 及び m/z 130 のマスクロマトグラムにおけるピーク面積値で行いました。

検量線は、0.1 10 ng/ml の範囲でメタンフェタミン及びアンフェタミンとも良好な直線性を示し、相関係数はそれぞれ 0.9987 及び 0.9994 でありました。尿 5 ml に、メタンフェタミン及びアンフェタミンをそれぞれ 10 ng 添加した試料から、Twister で抽出を行い、TDS-GC/MS で測定したピーク面積値の繰り返し再現性 (n=5) は、メタンフェタミン 13%、アンフェタミン 12%でした。

回収率は、濃度 10 μ g/ml の標準溶液 1 μ l を注入したピーク面積値と比較して計算すると、メタンフェタミン 42%、アンフェタミン 23%でした。検出限界は、メタンフェタミン 0.1 ng/ml、アンフェタミン 1 ng/ml でした。Fig.4 に、尿 5 ml にメタンフェタミン及びアンフェタミンをそれぞれ 10 ng 添加した試料のトータルイオンクロマトグラム (TIC) 及び m/z 144、130 のマスクトマトグラムを示しました。

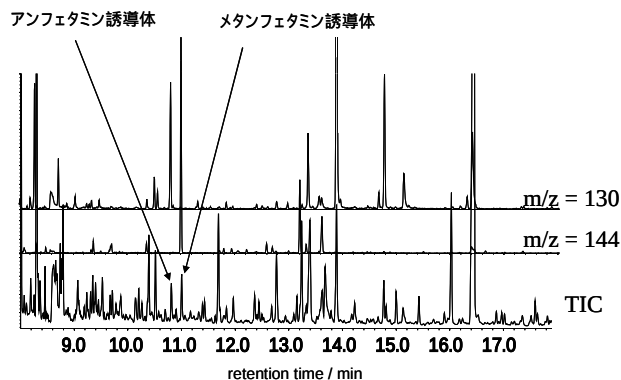


Fig.4 標準品添加尿 (10 ng/5 ml) のトータルイオンクロマトグラム (TIC) 及び m/z 144、130 のマスクトマトグラム



Agilent Technologies

5. まとめ

クロロギ酸プロピルを用いる in-situ 誘導体化スターバー抽出加熱脱着 GC/MS により、尿中覚醒剤の分析を迅速に行うことが可能となりました。クロロギ酸プロピルは、水中 1 級及び 2 級アミンについて有用な誘導体化試薬であり、スターバー抽出の回収率向上及びクロマトグラム上におけるピーク形状の改善に有効であります。

6. 謝辞

データをご提供くださいました岩手県警察本部 及川 肇氏に深く感謝致します。

7. 参考文献

1. 及川肇、佐々木勇幸、高橋美香、中村貞夫、日本法中毒学会第 20 年会講演要旨集 p.166、(2001)

【MS-200705-004】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies