

ノート

覚せい剤，その類似構造アミン及び 麻薬の薄層クロマトグラフィー

門 坂 忠 雄，川 渕 哲*

**Thin Layer Chromatography of Stimulants,
Amines of Similar Structure to Those, and Narcotics**

Tetsu KAWABUCHI and Tadao KADOSAKA *

*Osaka Customs Laboratory

4 - 10 - 3, Chikko, Minato - ku, Osaka - shi, 552 Japan

TLC analysis method for detection of narcotics, stimulants and aromatic amines which had similar structures to the latter in suspected materials was investigated.

Seven reagents for coloring spots on chromatograms were tested. It was found that the best coloring method to be used commonly for those drugs was as follow ; (1) coloring by ninhydrin reagents (2) coloring by chloroplatinic acid - potassium iodide reagent after it ,and that two sorts of solvent systems as mobile phase of the TLC that is satisfactory to identification of the drug.

There was a relationship between the structures and Rf values of amines.

- Received May 25 , 1990 -

1 緒 言

麻薬，覚せい剤等の密輸入を防止する税関の役割は，今日，益々重要となってきた。輸入貨物及び旅客の荷物中から取り出された嫌疑物件で税關分析室に持込まれるもの件数も増加しており，これらを誤りなく，迅速に分析処理することが求められている。

特に急ぐ場合は，2,3時間で分析結果を出すことが必要となる。このような目的の分析には，薄層クロマトグラフィー(TLC)は適当な方法である。すなわち，一枚の薄層板に嫌疑物件及び多数の標準品溶液を並べ，点着，展開することにより，嫌疑物件中の麻薬等の含有の有無を短時間に分析できる利点がある。

TLC で麻薬等の発色剤として一般に使用される塩化白金酸 - ヨウ化カリウム試薬(Pt 試薬)は，あへんアルカロイド等を発色させるが，メタンフェタミン

に対する感度が低く，感冒薬等にしばしば配合されているエフェドリン(覚せい剤原料の一つ)及びノルエフェドリンを全く発色させないという欠点がある。

今回は，覚せい剤，麻薬等多くの薬剤の TLC に共通して使用できる発色方法を中心に，TLC の実験条件について検討を行った。

2 実 験

2.1 標準試料

使用した標準試料を Table. 1 に示す。

2.2 TLC 条件

2.2.1 薄層板

MERC K 社製シリカゲルプレコート薄層板普通タイプ及び高性能薄層クロマトグラフィー用薄層板(HP タイプ)を用いた。

*大阪税關輸入部分析部門 〒552 大阪市港区築港4-10-3

Table .1 Standard Samples

Standards	Sources
Opium alkaloids 1 Morphine hydrochloride 2 Ethylmorphine hydrochloride 3 Codeine phosphate 4 Diacetylmorphine 5 Papaverine hydrochloride 6 L- α -Narcotine	Takeda Chemical Ind. Sankyo Co. Takeda Chemical Ind. from the Ministry of Health and Welfare Wako Pure Chemical Ind. "
Coca alkaloid 7 Cocaine hydrochloride	Takeda Chemical Ind.
Aromatic amines 8 Aniline 9 Benzylamine 10 β -Phenylethylamine hydrochloride 11 3-Phenylpropylamine 12 1-Amino-4-phenylbutane 13 3-Amino-1-Phenylbutane 14 Norephedrine hydrochloride 15 Ephedrine hydrochloride 16 Methamphetamine hydrochloride 17 α , α -Dimethylphenethylamine	Wako Pure Chemical Ind. " Tokyo Kasei Kogyo Co. " " " Aldrich Chemical Co. Dainippon Pharmaceutical Co. " Tokyo Kasei Kogyo Co.

2.2.2 試料溶液及び点着

試料は1%及び5%溶液になるように水、エタノール又はクロロホルムに溶解して用いた。これをTLC板に0.3~1μl点着した。(1%溶液で3~10μgに相当する。)

2.2.3 発色剤の調製及び発色法

(1) 塩化白金酸・ヨウ化カリウム試薬(Pt試薬)

10%塩化白金酸溶液1ml、4%ヨウ化カリウム溶液25ml及び水24mlを使用時に混合する。噴霧。

(2) ドラゲンドルフ試薬(Muniel変法) 次
硝酸ビスマス17gと酒石酸200gを水800mlにけん濁した液をA液とする。ヨウ化カリウム160gを水400mlに溶解した液をB液とする。使用時A液とB液の同容量混合液5mlに水50ml及び酒石酸10gを加え液解させる。噴霧。(3) 塩化金酸・ヨウ化カリウム試薬(Au試薬)
5%塩化金酸溶液及び4%ヨウ化カリウム溶液を使用時に等量混合する。噴霧。

(4) 塩化コバルト・チオシアニン酸アンモニウム試薬(Co試薬) 塩化コバルト1g及びチオシアニン酸アンモニウム3gを水20mlに溶解する。噴霧。

(5) 硫酸セリウム・トリクロロ酢酸試薬(Ce試

薬) 硫酸セリウム(IV)0.1gを水4mlにげん濁し、トリクロロ酢酸1gを加え煮沸し、透明になるまで濃硫酸を加える。噴霧し110~10分間加熱する。

(6) ニンヒドリン試薬 ニンヒドリン0.2gを氷酢酸とn-ブチルアルコール(5:95)の混液100mlに溶かす。噴霧し110~5分間加熱する。

(7) ヨウ素・ヨウ化カリウム試薬 ヨウ化カリウム10g、ヨウ素1gを水50mlに溶解し、酢酸2ml及び水を加え100mlとする。噴霧。

3 結果及び考察

3.1 各種発色剤による呈色

5%試料溶液をTLC板に点着し展開した後の各種発色剤による呈色の様子をTable.2に示す。試料1~7に対しては、ニンヒドリン試薬以外の多くの発色剤により発色する。しかし濃度が低くなり1%溶液試料のスポットに対しては、背景色とスポットの呈色のコントラストの大きいPt試薬及びCe試薬が良好であった。一方試料8~17の芳香族アミン類は、多くのアルカロイド発色試薬(2.2.3の(1)~(5))により呈色がないか、ごく弱い発色が見られるだけである。希薄試料溶液(1%)の場合は、実用にならぬ

覚せい剤、その他類似構造アミン及び麻薬の薄層クロマトグラフィー

Table. 2 Color Developments by Various Coloring Reagents on Chromatograms

No.	reagents	(5% sample solution spots)				
		Chloroplatinic acid + potassium iodide	Dragendorff	Gold chloride + potassium iodide	Cobalt chloride + ammonium thiocyanate	ninhydrin
1 Morphine	dark blue	orange	violet gray	sky-blue	violet red	brown
2 Ethylmorphine	dark violet blue	—	—	—	—	—
3 Codeine	—	—	—	—	—	—
4 Diacetylmorphine	—	—	—	—	—	—
5 Papaverine	violet	—	—	—	—	—
6 Narcotine	—	—	—	—	—	—
7 Cocaine	—	—	—	—	—	—
8 Aniline	—	brown(vw)	—	—	violet(vw)	—
9 Benzylamine	dark blue	—	—	—	violet red(vw)	—
10 β -Phenoxyethylamine	—	—	—	—	—	brown yellow
11 3-Phenylprolamine	brownish violet	—	—	—	—	—
12 1-Amino-4- α -Toluenesulfonate	—	—	—	—	—	—
13 3-Amino-1-phenylbutano	dark blue(vw)	—	—	—	—	—
14 Norpseudoephedrine	—	—	—	—	—	—
15 Ephedrine	—	—	—	—	—	—
16 Methamphetamine	violet gray(w)	—	—	—	—	—
17 α , α -Dimethylphenethylamine	violet(vw)	—	—	—	violet red(vw)	—
	Black ground color	dull pink	yellow(w)	grayish yellow	light violet red	daint pink
(w)	weak	—	(vw)	very weak	colorless	yellow

the spot is colorless.

い。芳香族アミン類に対してニンヒドリン試薬が適当で、非常に感度よく呈色する。しかしこの試薬は試料1~7をほとんど発色させない。

全試料1~17を効率的に発色させる組合せを知るため、種々の組合せの発色を検討したところ、ニンヒドリン試薬+Pt試薬の組合せが最も優れていた。先ず、ニンヒドリン試薬で発色させ、現われたスポットにマークをつけた後Pt試薬で1~7の薬剤を発色させる方法により良好な結果が得られた。

3.2 展開溶媒の選択及びRf値

試料1~17を二種の展開溶媒で展開後、前述の発色法により発色させ測定したRf値をTable.3にまとめた。HPプレートによるRf値は普通プレートの値とほぼ同傾向を示している。HPプレートの展開時間は約20分(普通プレート50~60分)と短く、展開スポットが小さくまとまり、最小検出限界が普通プレートの1/5位になる。普通プレートでのクロマトグラムの一例をFig.1に示した。試料5及び6の判別を除いて、この二種の展開溶媒によるクロマトグラムでほぼ本報のすべての薬剤を判別できるのではないかと考えられる。勿論、嫌疑物件の分析の最終結論を出す際には、この他、各種呈色反応、IRスペクトル等他

の分析結果も考慮する必要がある。

3.3 芳香族アミン類の構造とRf値の関係

試料8~17の分子量をRf値に対してプロットするとFig.2のように2~3のグループ別の関係に線が得られた。ベンゼン核に直鎖アルキルアミンの結合した直線状同属体はきれいなカーブを描く。分子が球形に近づくと高分子量のものでも大きなRf値を示している。これらの関係曲線からアミン類の未知試料のRf値から構造又は分子量をある程度推定できるのではないかと考えられる。

3.4 密輸入覚せい剤の分析

上述の方法を密輸入された覚せい剤の分析に使用した一例をFig.3に示す。従来の方法では見落していた残存原料のエフエドリンのスポットが明確に認められ、この方法が勝れていることが示された。

4 要 約

(1) 麻薬、覚せい剤及びその類似構造アミンのTLCに共通して用いることができる発色法は、ニンヒドリン試薬発色と塩化白金試薬発色の併用が

Table. 3 Rf Values

No.	Plate	Ordinary plate		H P plate	
		Solvent	I	II	I
1	Morphine		0.48	0.36	0.45
2	Ethylmorphine		0.48	0.67	0.47
3	Codeine		0.46	0.61	0.45
4	Diacetylmorphine		0.55	0.86	0.54
5	Papaverine		0.74	0.96	0.70
6	Narcotine		0.74	0.95	0.69
7	Cocaine		0.71	0.94	0.69
8	Aniline		0.76	0.92	0.75
9	Benzylamine		0.50	0.49	0.47
10	β -Phenylethylamine		0.39	0.39	0.36
11	3-Phenylpropylamine		0.29	0.29	0.26
12	1-Amino-4-phenylbutane		0.26	0.28	0.23
13	3-Amino-1-phenylbutane		0.37	0.49	0.35
14	Norephedrine		0.52	0.27	0.49
15	Ephedrine		0.36	0.20	0.32
16	Methamphetamine		0.38	0.49	0.37
17	Dimethylphenethylamine		0.53	0.56	0.53

I methanol : ammonia water (100 : 1.5)

II chloroform : methanol : ammonia water (80 : 10 : 0.3)

覚せい剤、その他類似構造アミン及び麻薬の薄層クロマトグラフィー

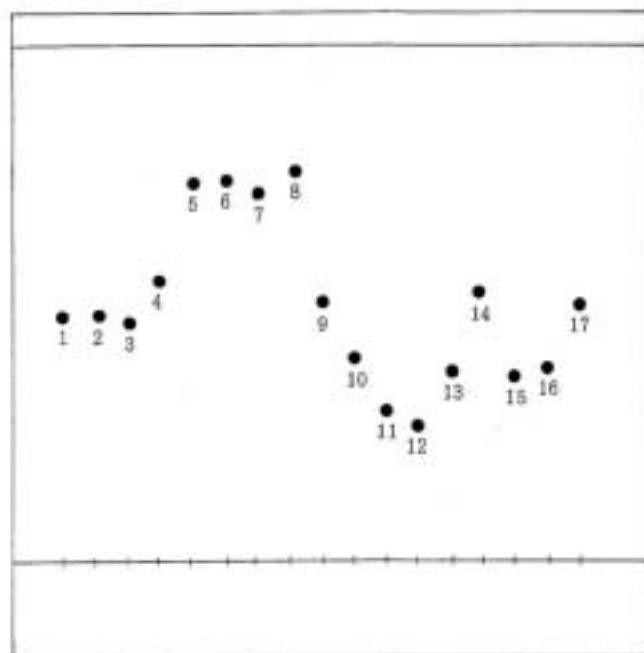
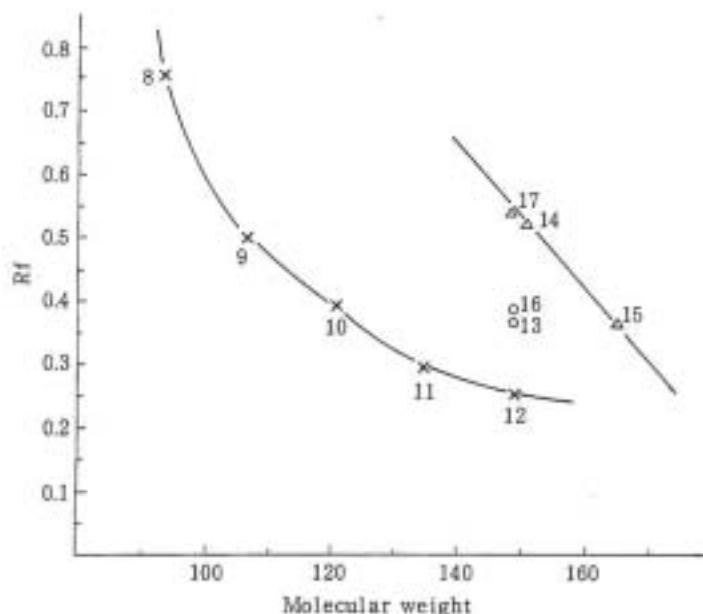


Fig. 1 Chromatograms of Narcotics etc.

Plate ordinary

Solvent methanol : ammonia water (100 : 1.5)

Coloring agent ninhydrine/chloroplatinic acid potassium iodide

Fig. 2 Relationship between Molecular Weights and R_f Values

Numbers of points indicate each amine of same No. in Table 3 No. 8 ~ 12 straight molecule



Fig. 3 Chromatogram of Smuggled Goods

A Smuggled stimulant

B Methamphetamine (standard)

C Ephedrine (standard)

Solvent chloroform : methanol :

ammonia water (80 : 10 : 0.3)

勝れている。

(2) HP プレートを使用すると分析時間の短縮化
と試料の少量化を達成することができる。

(3) 実験に用いた二種の展開溶媒系ではほぼこれ

等の薬剤の同定ができる。

(4) 芳香族アミンの構造と Rf 値の間に関係が見出
された。