

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 淵 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ている。輸入貨物及び旅客の荷物の中から取り出された嫌疑物件で税関分析室に持込まれるもの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

MERCK 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。

\*大阪税関輸入部分析部門 〒552 大阪市港区築港 4 - 10 - 3

Table .1 Standard Samples

Standards	Sources
Opium alkaloids	
1 Morphine hydrochloride	Takeda Chemical Ind.
2 Ethylmorphine hydrochloride	Sankyo Co.
3 Codeine phosphate	Takeda Chemical Ind.
4 Diacetylmorphine	from the Ministry of Health and Welfare
5 Papaverine hydrochloride	Wako Pure Chemical Ind.
6 L- $\alpha$ -Narcotine	"
Coca alkaloid	
7 Cocaine hydrochloride	Takeda Chemical Ind.
Aromatic amines	
8 Aniline	Wako Pure Chemical Ind.
9 Benzylamine	"
10 $\beta$ -Phenylethylamine hydrochloride	Tokyo Kasei Kogyo Co.
11 3-Phenylpropylamine	"
12 1-Amino-4-phenylbutane	"
13 3-Amino-1-phenylbutane	"
14 Norephedrine hydrochloride	Aldrich Chemical Co.
15 Ephedrine hydrochloride	Dainippon Pharmaceutical Co.
16 Methamphetamine hydrochloride	"
17 $\alpha, \alpha$ -Dimethylphenethylamine	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0.3~1 $\mu$ l 点着した。(1%溶液で3~10 $\mu$ g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)

次硝酸ピスマス 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 にけん濁し、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 $^{\circ}$ C 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 100 ml に溶かす。噴霧し 110 $^{\circ}$ C 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、実用にならな

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	Cerium sulfate + tri-chloroacetic acid	nitrohydrin	Iodine + potassium iodide
1	Morphine	dark blue	orange	violet gray	sky-blue	violet red	—	brown
2	Ethylmorphine	dark violet blue	"	"	"	violet gray	—	"
3	Codeine	"	"	"	"	gray	—	"
4	Diacetylmorphine	"	"	"	"	violet red	—	"
5	Papaverine	violet	"	"	"	brown gray	—	"
6	Narcotine	"	"	"	"	gray violet	—	"
7	Cocaine	"	"	"	"	—	—	"
8	Aniline	—	—	brown (vw)	—	—	violet (vw)	—
9	Benzylamine	dark blue	—	"	—	—	violet red (w)	brown yellow
10	$\beta$ -Phenylethylamine	"	—	"	—	—	"	"
11	3-Phenylpropylamine	brownish violet	—	"	sky blue	—	violet red	"
12	1-Amino-4-phenylbutane	"	—	"	—	—	"	"
13	3-Amino-1-phenylbutane	dark blue (vw)	—	"	sky-blue (vw)	—	"	"
14	Norephedrine	—	—	"	"	—	"	"
15	Ephedrine	—	—	"	sky blue	—	"	"
16	Methamphetamine	violet gray (w)	—	"	—	—	violet red (vw)	"
17	$\alpha, \alpha$ -Dimethylphenethylamine	violet (vw)	—	—	—	—	—	"
Back ground color		dull pink	yellow (w)	grayish yellow	light violet red	colorless	faint pink	yellow

(w) weak (vw) very weak  
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わせを知るため、種々の組合わせの発色を検討したところ、ニンヒドリン試薬 Pt 試薬の組合わ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和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。従来の方では見落していた残存原料のエフェ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 Solvent	Ordinary plate		H P plate	
		I	II	I	II
1	Morpine	0.48	0.36	0.45	0.25
2	Ethylmorphine	0.48	0.67	0.47	0.57
3	Codeine	0.46	0.61	0.45	0.51
4	Diacetylmorphine	0.55	0.86	0.54	0.77
5	Papaverine	0.74	0.96	0.70	0.92
6	Narcotine	0.74	0.95	0.69	0.92
7	Cocaine	0.71	0.94	0.69	0.90
8	Aniline	0.76	0.92	0.75	0.89
9	Benzylamine	0.50	0.49	0.47	0.43
10	$\beta$ -Phenylethylamine	0.39	0.39	0.36	0.30
11	3-Phenylpropylamine	0.29	0.29	0.26	0.21
12	1-Amino-4-phenylbutane	0.26	0.28	0.23	0.20
13	3-Amino-1-phenylbutane	0.37	0.49	0.35	0.30
14	Norephedrine	0.52	0.27	0.49	0.16
15	Ephedrine	0.36	0.20	0.32	0.15
16	Methamphetamine	0.38	0.49	0.37	0.34
17	Dimethylphenethylamine	0.53	0.56	0.53	0.39

I methanol : ammonia water (100 : 1.5)

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

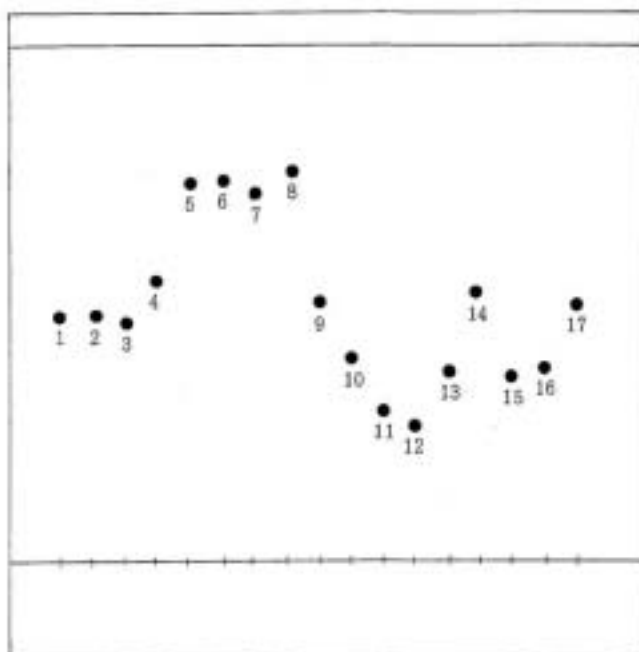


Fig. 1 Chromatograms of Narcotics etc.

Plate ordinary

Solvent methanol : ammonia water (100 : 1.5)

Coloring agent ninhydrine/chloroplatinic acid potassium iodide

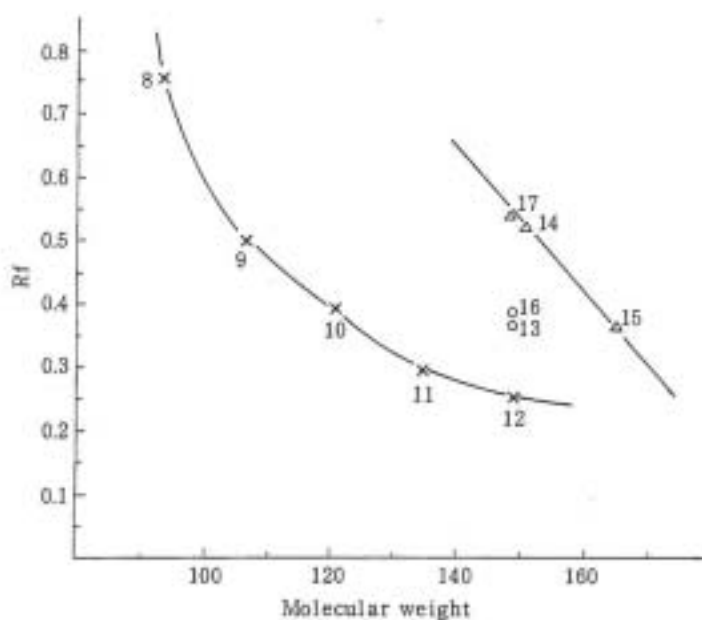


Fig. 2 Relationship between Molecular Weights and Rf Values

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。