

原子吸光分析法による塩酸エフェドリン共存下 における塩酸メタンフェタミンの間接定量

三井 利幸*， 藤村 義和**， 鈴木 孝***

(1974 年 10 月 5 日受理)

塩酸メタンフェタミン，塩酸エフェドリン混合物中の塩酸メタンフェタミンの定量を，原子吸光分析法により試みた。その結果，混合比（塩酸メタンフェタミン/塩酸メタンフェタミン+塩酸エフェドリン，w/w）が，(12.8~98.0)% の範囲内で定量可能であった。又塩酸メタンフェタミンの重量として，(4.00~6.00)mg/250 ml の間で定量可能であった。

共存物質の影響については，アルミニウム，カリウム，グルコースは塩酸メタンフェタミンに対し，重量比で (2~8) 倍共存しても影響は認められなかったが，カルシウム，マグネシウム，塩化ナトリウムは (0.06~2) 倍の共存でも影響を示した。

本実験方法は，塩酸メタンフェタミンのビスマス付加錯体を形成させ，汙過除去し，未反応ビスマス量を原子吸光法で測定する方法であり，操作が簡単で定量時間も比較的短く再現性のよい結果が得られた。

1 緒 言

塩酸メタンフェタミン，塩酸エフェドリンの各々の分析方法については，既に中和法¹⁾，非水溶媒滴定法²⁾，吸光光度法^{3,4)}，ガスクロマトグラフィー⁵⁾などの報告がある。又両者の混合したものについては，ガスクロマトグラフィー⁶⁾，薄層クロマトグラフィー分離によるけい光定量法⁷⁾などの報告がある。しかし，ガスクロマトグラフィーは，試料をアルカリ性とした後エチルエーテルで抽出し，これを酢酸で酸性にもどし，蒸発乾固する操作を必要とする。けい光定量法はダンシルクロライドを用いてけい光化し，これをクロロホルムで抽出し，薄層クロマトグラフィーで分離する操作を必要とし，いずれも操作が繁雑で誤差を生じやすい。著者らは，ヨウ化カリウム，塩化ビスマス，塩酸を用い，塩酸メタンフェタミン，塩酸エフェドリン混合試料中の塩酸メタンフェタミンのみをビスマスの付加錯体として沈殿させ，汉過除去し，未反応ビスマス量を原子吸光法で測定することにより，間接的に塩酸メタンフェタミンの定量を試みた

ものである。本法では繁雑な操作を経ないで塩酸メタンフェタミンを定量することが可能であり，感度はガスクロマトグラフィー，けい光法に比較して劣るが，再現性がよく，十分定量できると考えられたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

ヨウ化カリウム-塩化ビスマス溶液：ヨウ化カリウム 7.00 g を採取し，100 ml の蒸留水に溶かしたものに塩化ビスマスを加え，塩化ビスマスの飽和溶液を調製する。

塩酸メタンフェタミン，塩酸エフェドリンは局方試薬を，その他の試薬は市販特級試薬をそのまま使用した。

2.2 装置及び測定条件

原子吸光分光光度計は日本ジャーレルアッシュ社製 AA-I 型を用い，ビスマスの中空陰極ランプを光源とし，水冷予混合式バーナー（アセチレン-空気）により吸光度の測定を行った。測定条件は，空気流量 8.5 l/min，アセチレン流量 2 l/min，ランプ電流 6 mA，測定波長 2231 Å で行った。

3 定量操作

試料溶液に 7.0% 塩酸 1 ml，ヨウ化カリウム-塩化ビスマス溶液 1 ml を加えた後，全量を蒸留水で 10 ml

* 愛知県犯罪科学研究所：愛知県名古屋市中区 3 の丸 2-1-1

** 中部工業大学工業化学科：愛知県春日井市松本町 1200

*** 名古屋市工業研究所：愛知県名古屋市熱田区六番町 3-24

とする. 30 分間静置した後東洋濾紙製 No. 5c の濾紙で濾過し, 濾液の 1 ml をとり, これに濃塩酸 1 ml を加えて蒸留水で全量を 25 ml とし, 測定溶液とする.

4 結 果

4.1 ビスマス吸光度に与える塩酸濃度の影響

ビスマス 21.4 μg を用い塩酸の濃度を変え検討したところ, 測定溶液中塩酸濃度 (0~6.9)% までの範囲 (Fig. 1) では, 全く吸光度に影響はなかった. 本法における測定溶液中の塩酸濃度は約 0.5% であり, 塩酸の影響はないと思われる.

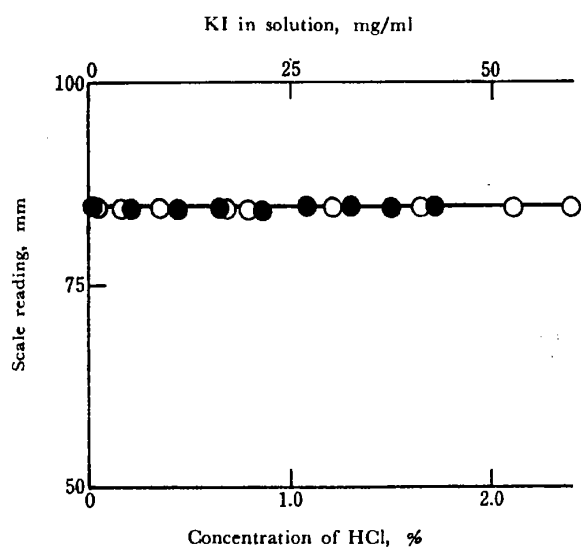


Fig. 1 Effect of HCl and KI concentration absorbance
○ HCl; ● KI

4.2 ビスマス吸光度に与えるヨウ化カリウムの影響

ビスマス 21.4 μg を用いヨウ化カリウム濃度が吸光度に与える影響を検討したところ, 測定溶液中に 4.3mg 共存しても (Fig. 1) 影響はなかった. 本法における測定溶液中のヨウ化カリウム濃度は 0.3mg までであり, ヨウ化カリウムの影響はないと考えられる.

4.3 ビスマス吸光度に与える有機物の影響

ビスマス 21.4 μg を用い, 塩酸メタンフェタミン及び塩酸エフェドリンを用い検討した. 塩酸メタンフェタミンは測定溶液中 2.11mg, 塩酸エフェドリンは 2.50mg 共存しても (Fig. 2) 吸光度に影響はなかった.

4.4 反応時間の検討

3 の定量操作で, 塩酸メタンフェタミン 5.04mg を

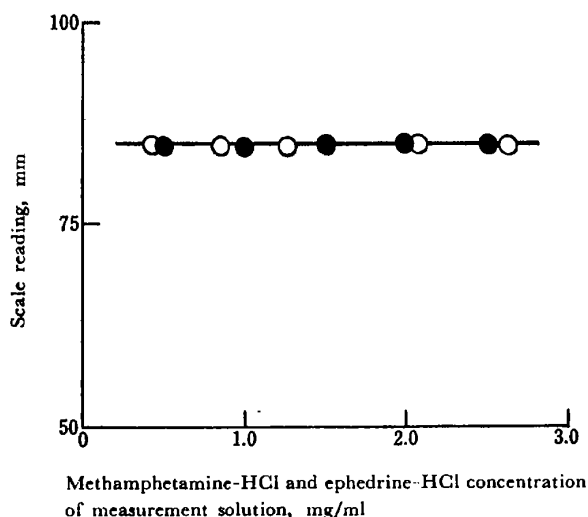


Fig. 2 Effect of methamphetamine-HCl and ephedrine-HCl concentration absorbance
○ Methamphetamine-HCl; ● Ephedrine-HCl

用いて検討した. 反応時間 (静置時間) は 15 分以後からは吸光度は一定値を示した (Fig. 3). 本実験は完全を期す目的ですべて 30 分間静置の条件で行った.

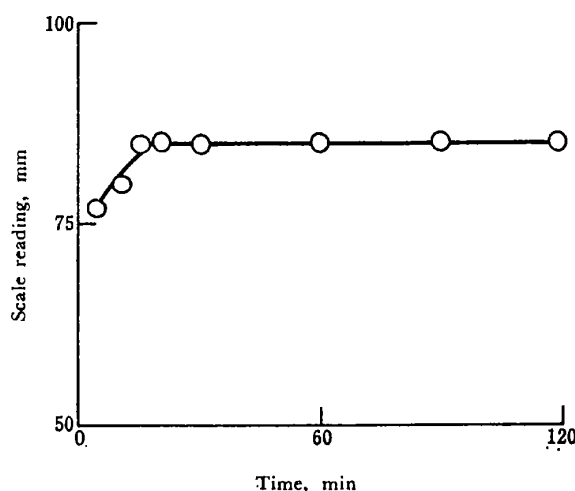


Fig. 3 Effect of reaction time

4.5 共存塩酸エフェドリンの影響

塩酸エフェドリンのみの試料を使用し, 3 の定量操作を行い, 塩酸エフェドリンの影響を検討した. 吸光度は塩酸エフェドリン (10~38) mg までは, ブランクに比較して約 3.5 mm ほどスケールの読みが減少した値で一定値を示した (Fig. 4). そこで混合試料中の塩酸メタンフェタミンの定量には, 塩酸エフェドリンを一定量混入し検量線を作成した. 検量線は塩酸メタンフェタミン (4.00~6.00) mg/250 ml の間でよい直線性を示した (Fig. 5).

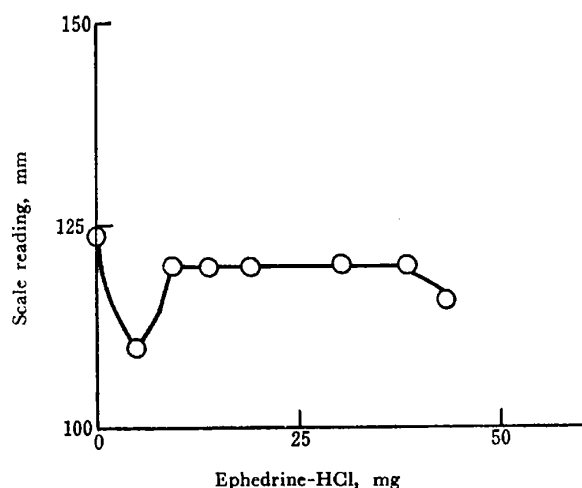


Fig. 4 The reaction of absorbance with ephedrine-HCl concentration in the assay system

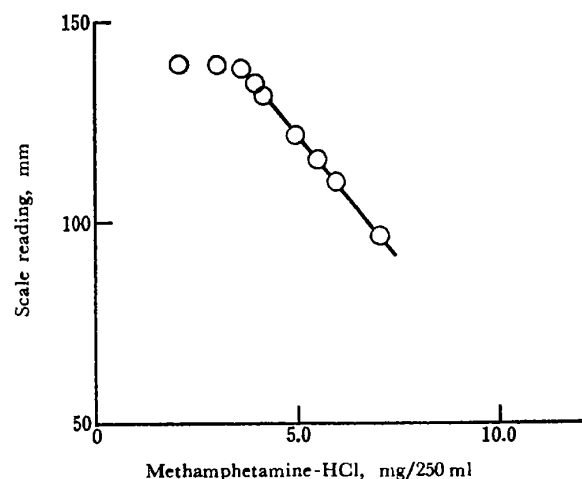


Fig. 5 Calibration curve for methamphetamine-HCl

4.6 添加塩酸、ヨウ化カリウムの影響

反応液中の塩酸濃度が増加するに従い吸光度も増加する (Fig. 6). 感度は塩酸メタンフェタミン-ビスマス錯体を汙別した汙液中のビスマス濃度が、相対誤差の少ない吸光度範囲に入ることが望ましいが、反応液中の塩酸濃度が 0.18% 以下ではヨウ化ビスマスの沈殿が生成し、定量できない。そこで塩酸濃度は、ヨウ化ビスマスの沈殿の生じない最低濃度 0.70% で行った。

ヨウ化カリウムは、添加量 (35.26~76.58) mg の間で最もよい結果を示している (Fig. 6). ヨウ化カリウムの添加量が減少するに従い、ビスマスの量も減少し反応液中にビスマス量が不足するので、ヨウ化カリウムは 70.00mg (ビスマスとして 8.38mg) 添加の条件で行った。本法では塩酸メタンフェタミン/ビスマス (モル/モル) が 0.98 でも定量可能なことから、ビスマスの添加

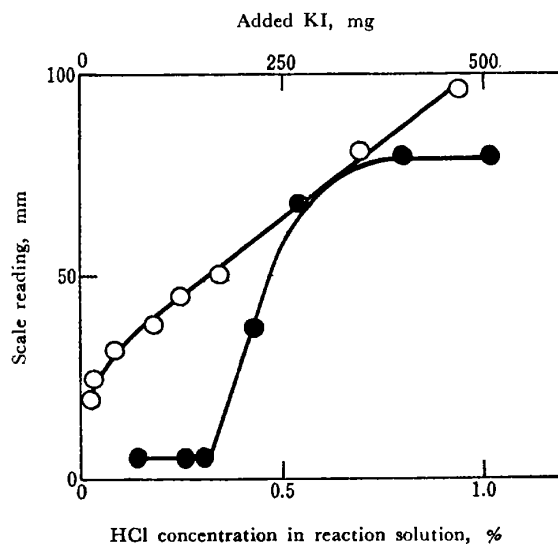


Fig. 6 Effect of HCl and KI concentration on complexation

○ HCl; ● KI

量は、ほぼ塩酸メタンフェタミンに対し等モルの添加でも定量可能と思われる。

4.7 共存物質の影響

塩酸メタンフェタミンに混入の考えられる共存物質の影響について検討したところ、Table 1 のような結果を得た。

塩化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、カルシウム、マグネシウムは低濃度の共存でも影響を与えるが、これは、チオ硫酸ナトリウムを除いて、生成したビスマス錯体がこれら共存物質により溶解するためと考えられる。チオ硫酸ナトリウムはヨウ化カリウム-塩化ビスマス溶液を分解するためと考えられる。影響を与える共存物質は、塩酸メタンフェタミンをアンモニアアルカリ性下でクロロホルム抽出し、ついで塩酸酸性とし、クロロホルム

Table 1 Effects of diverse compounds

Compounds	Added (mg)	Recovery (%)
NaCl	0.11	97.1
	0.22	93.8
	0.32	89.7
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	2.10	0
	1.03	102.5
	10.29	107.9
Mg ²⁺	0.99	102.5
	9.94	76.9
Al ³⁺	1.03	102.5
	10.32	98.5
K ⁺	1.04	100
	10.40	100
C ₆ H ₁₂ O ₆	55.60	99.2

Cations were added as nitrate. 5.07 mg of methamphetamine-HCl was used.

ムを蒸発除去し3の操作を行うことにより除去可能であった。塩酸エフェドリンはこの操作では塩酸メタンフェタミンと同様な挙動を示す。

4.8 測定結果

塩酸メタンフェタミンと塩酸エフェドリンの混合割合を変え、回収率を求めた結果を Table 2 に示す。塩酸メタンフェタミンの含有率が少ないところで回収率が高い値を示すのは、ヨウ化ビスマスの沈殿が生成するためである。再現性を混合比 21.6, 41.4% (塩酸メタンフェタミンをいずれも 5.46mg 含有) について検討したところ、それぞれ標準偏差 0.12, 0.21, 変動係数 0.12%, 0.21% となり、測定値は十分信頼できると考えられた。

なお、3の操作で河過した沈殿(ビスマス錯体)を用いての定量は、沈殿洗浄に蒸留水を用いると未反応ビスマスが水酸化ビスマスとして沈殿し、この沈殿を防ぐ目的で 0.01% 塩酸溶液あるいは 0.01% ヨウ化カリウム溶液で洗浄すると、ビスマス錯体は溶解する。その結果、メタンフェタミン-ビスマス錯体の沈殿を用いての定量は、標準偏差が 4.87 となり、満足する結果が得られなかった。

Table 2 Recovery of methamphetamine-HCl in mixed sample

Meph†/(Meph + Ept†) (%)	Recovery per cent	Meph†/(Meph + Ept†) (%)	Recovery per cent
9.5	121.3	44.2	101.9
11.6	101.0	52.4	100
12.8	100	62.1	100.8
15.5	97.8	72.1	102.2
18.0	98.0	76.7	97.2
21.6	99.9	79.8	99.2
26.8	102.9	85.0	100
35.5	99.9	90.2	98.5
41.4	97.2	98.0	100

† Methamphetamine-HCl; †† Ephedrine-HCl

5 結 語

塩酸メタンフェタミン、塩酸エフェドリンの混合試料溶液に、一定過剰量の、ビスマスを含有するヨウ化カリウム-塩化ビスマス溶液、塩酸を加え、生成したメタンフェタミン-ビスマスの付加錯体の沈殿を河別し、河液中の過剰量のビスマスを原子吸光分析法で測定して、間接的に塩酸メタンフェタミンを定量する方法を検討した。

本法は操作が極めて容易かつ簡単で、混合試料中の塩酸メタンフェタミンの定量に十分応用できることが分かった。

(1974 年 9 月, 日本薬学会東海支部例会において一部発表)

文 献

- 1) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, 改訂 2 版, p. 1389, 1395 (1971), (丸善).
- 2) 野上 寿: “第八改正日本薬局方註解”, 第一部・第二部, p. 87, 119 (1973), (南江堂).
- 3) 狐塚 寛: 衛生化学, **19**, 170, 173 (1973).
- 4) N. Iconomou, T. Büchi, R. Jaspersen-Schib, H. P. Jaspersen: *Pharmaceutica Acta Helvetica*, **42**, 394 (1967).
- 5) 行方正也: 衛生化学, **19**, 174 (1973).
- 6) 中原雄二, 丹羽口徹吉, 三井利幸: 科警研報告, **26**, 12 (1973).

☆

Indirect determination of methamphetamine hydrochloride in the presence of ephedrine hydrochloride by atomic absorption spectrophotometry. Toshiyuki MITSURU*, Yoshikazu FUJIMURA** and Takashi SUZUKI*** (Criminology Laboratory, Aichi Prefecture, 2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi; **Chubu Institute of Technology, Department of Industrial Chemistry, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi; ***Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-24, Rokuban-cho, Atsuta-ku, Nagoya-shi, Aichi)

Methamphetamine hydrochloride in a methamphetamine hydrochloride and ephedrine hydrochloride mixture was determined indirectly by atomic absorption spectrophotometry of bismuth, the recommended procedure is as follows: A sample is dissolved in water, to which 1 ml of 7% HCl, and 1 ml of KI-BiCl₃ aqueous solution (7% KI solution saturated with BiCl₃) are added. The total volume of the solution is brought to 10 ml with water. The solution is allowed to stand for 30 minutes, and filtered. To one ml of the filtrate is added 1 ml of conc. HCl, and it is diluted to 25 ml with water, and then bismuth is determined by atomic absorption spectrophotometer. The respective presence of 0.04 times NaCl, 0.21 times Ca²⁺, 0.20 times Mg²⁺, 2.04 times Al³⁺, 2.05 times K⁺, 10.97 times glucose, 7.3 times ephedrine hydrochloride did not interfere the determination, whereas Na₂S₂O₃ interfered at the copresence of 0.41 times. The interference of metal ion and Na₂S₂O₃ on the determination of methamphetamine hydrochloride were eliminated by the extraction of methamphetamine from the basic aqueous solution into chloroform. Determination limit for the methamphetamine hydrochloride is 16 µg/ml.

(Received Oct. 5, 1974)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry
Ephedrine hydrochloride
Iodobismuthate(III)
Methamphetamine hydrochloride