

水浴上で加熱する



判定：アニリンが存在すれば、イソニトリル臭がする

3. ガスクロマトグラフ法によるアニリンの定量試験

操作条件

検出器：水素炎イオン化検出器

カラム：内径約6mm，長さ約3.75mのガラス管に20%ソルビトール/80%ケイソウ土（60～80メッシュ）を充てんしたもの

カラム温度：160°C

キャリアーガス：N₂ 50mL/min

参考文献

第十三改正 日本薬局方

濱田昭ら，'裁判化学'，南江堂(1996)

吉村英敏編，'裁判化学'，南山堂(1994)

山根靖弘編，'新衛生薬学実習'，南江堂(1988)

舟阪渡編，'最新ガスクロマトグラフィー 基礎と応用2・応用編'，廣川書店(1979)

ブロムワレリル尿素（商品名：プロヴァリン）の分析法

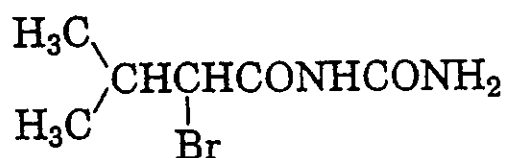
目次

1. 被検試料が液体試料である場合のブロムワレリル尿素の定性及び定量試験用試料溶液の調製法
2. 被検試料が固体試料である場合のブロムワレリル尿素の定性及び定量試験用試料溶液の調製法
3. バイルシュタイン反応によるブロムワレリル尿素の定性試験
4. 結晶化によるブロムワレリル尿素の定性試験
5. 薄層クロマトグラフ法によるブロムワレリル尿素の定性試験
6. 液体クロマトグラフ法によるブロムワレリル尿素の定量試験

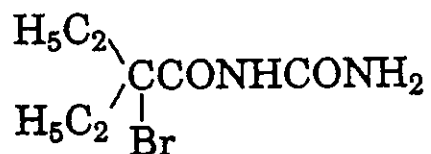
毒性データ：ブロムワレリル尿素；人致死量15～20g，マウスLD₅₀1340mg/kg（経口）

ブロムワレリル尿素

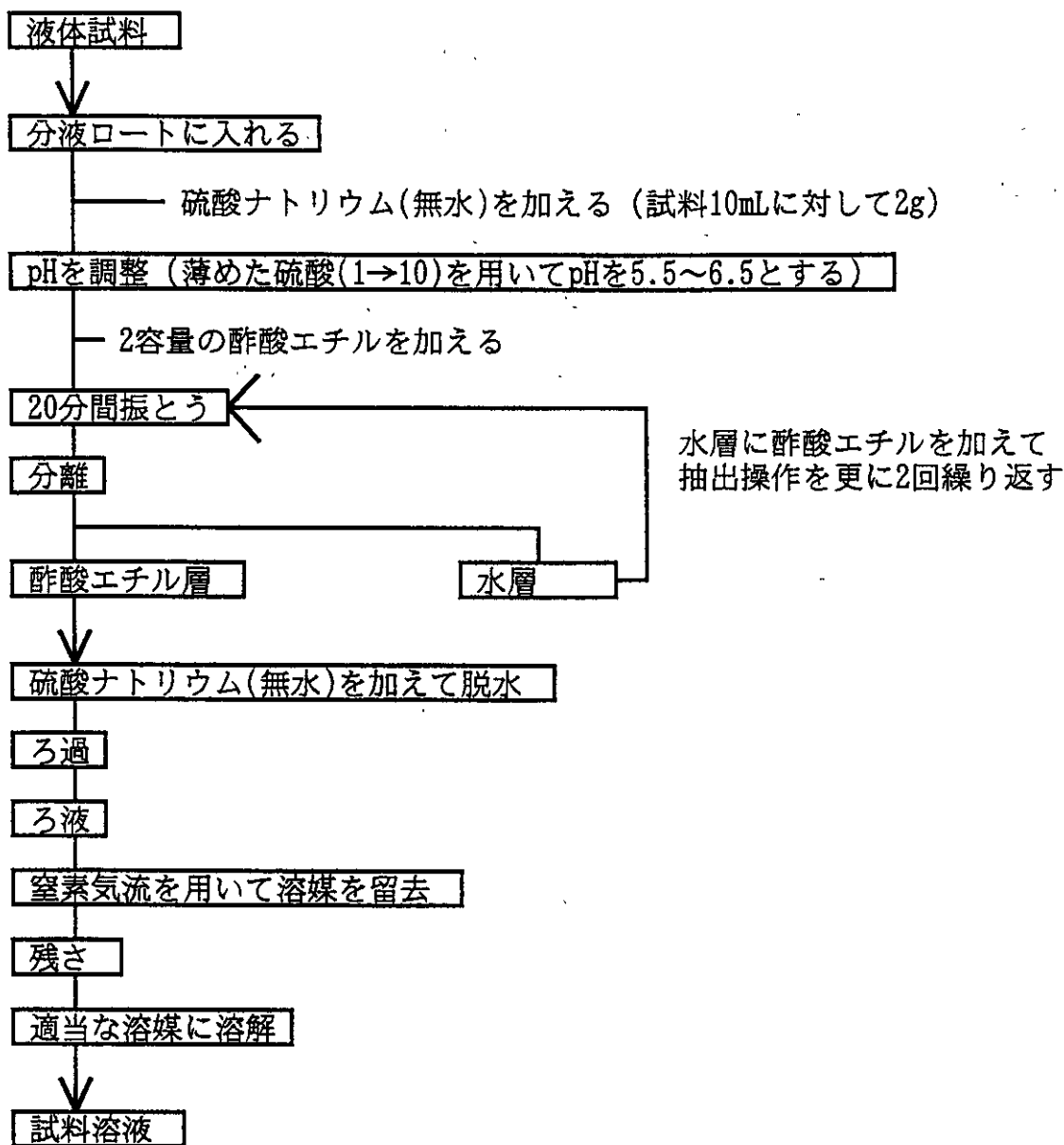
[プロバリン]



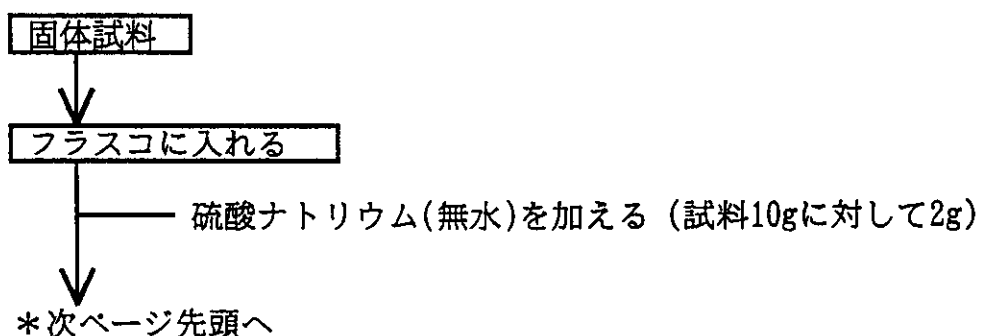
ブロムジエチルアセチル尿素

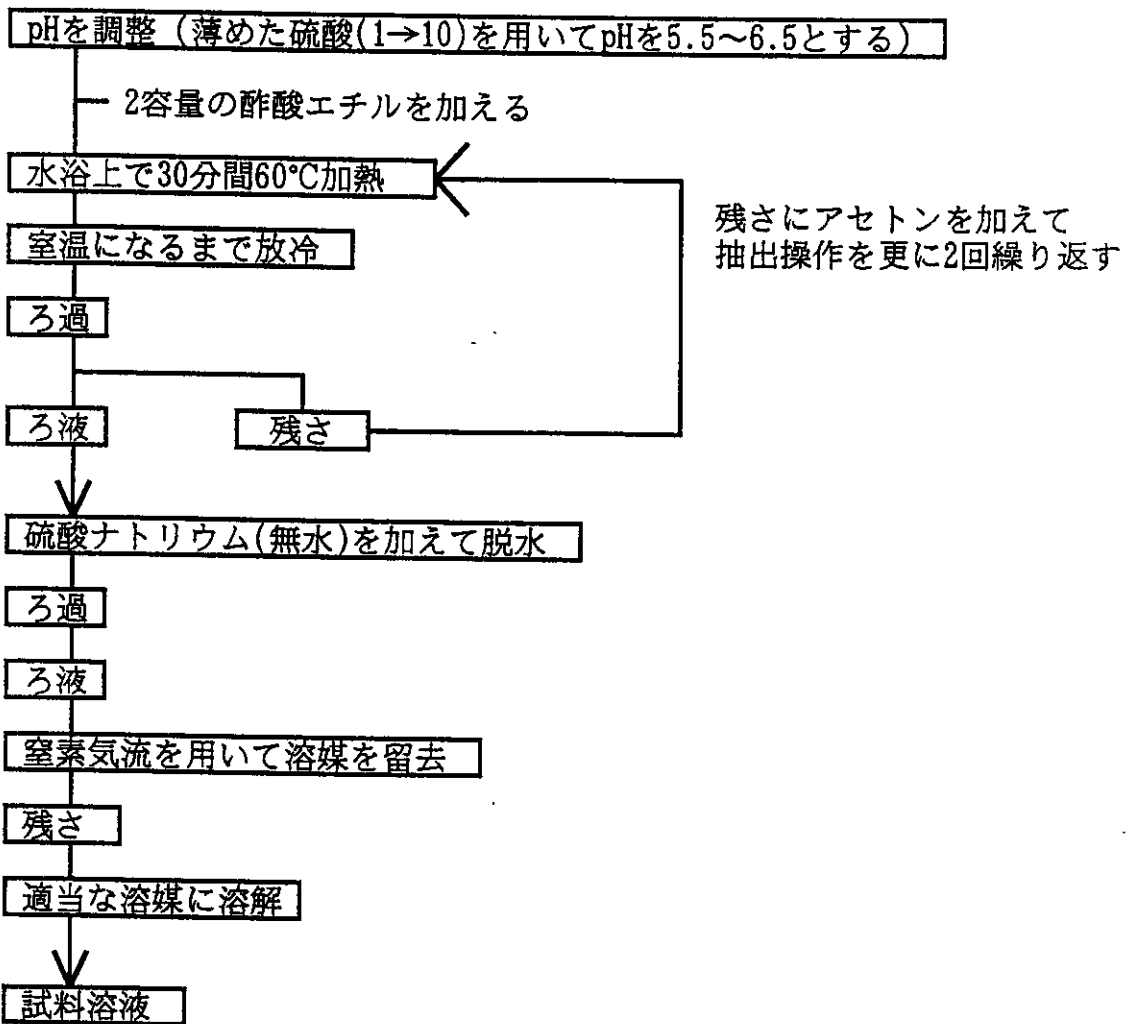


1. 被検試料が液体試料である場合のプロムワレリル尿素の定性及び定量試験用試料溶液の調製法

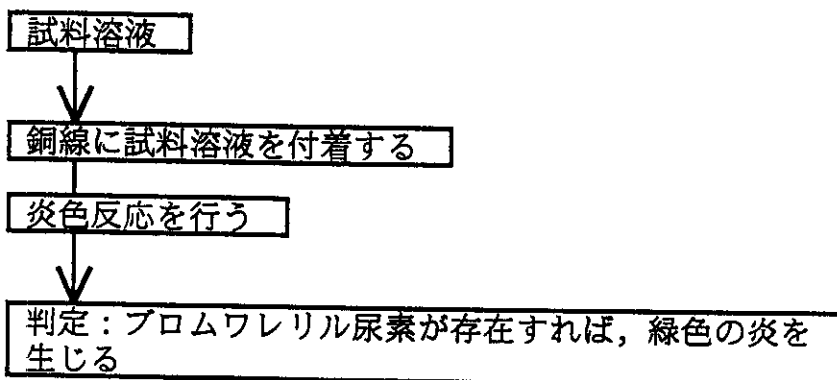


2. 被検試料が固体試料である場合のプロムワレリル尿素の定性及び定量試験用試料溶液の調製法

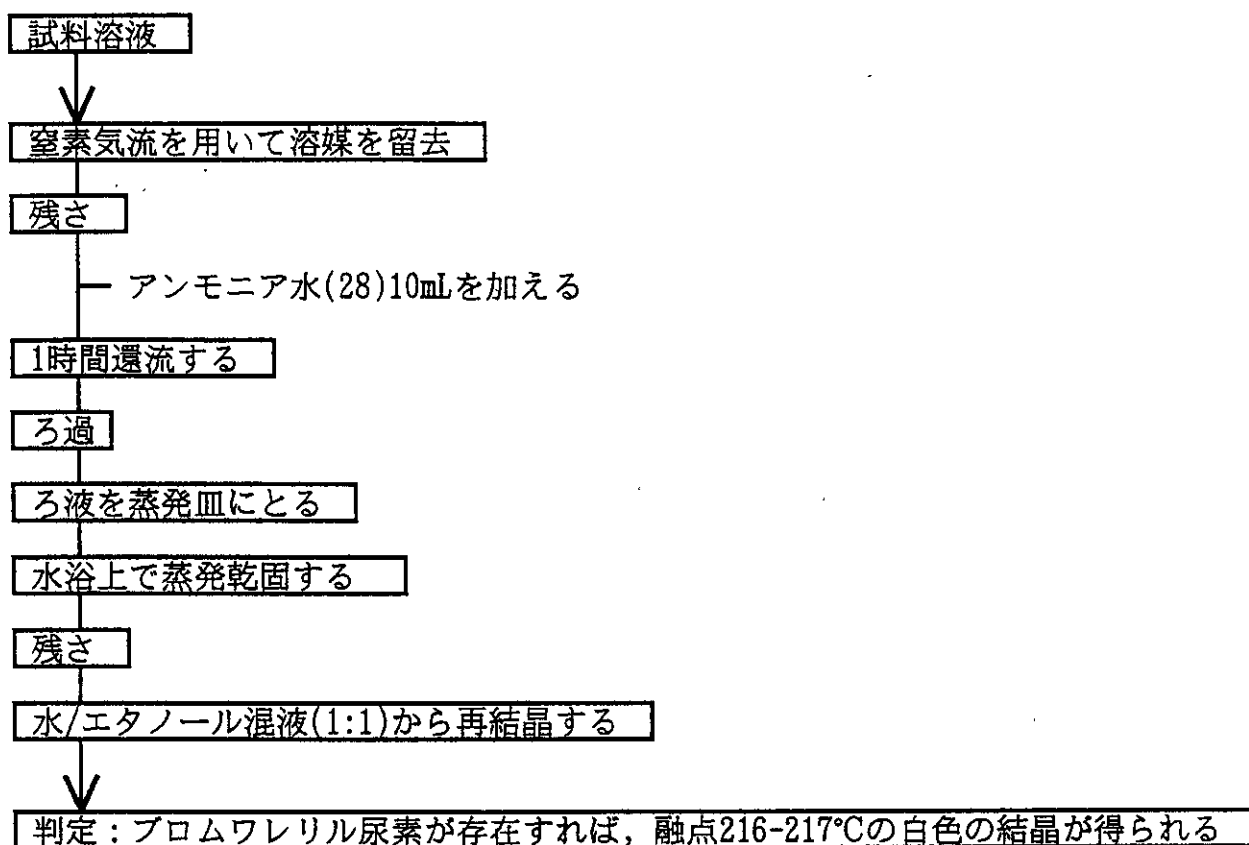




3. バイルシュタイン反応によるブロムワレリル尿素の定性試験



4. 結晶化によるブロムワレリル尿素の定性試験



5. 薄層クロマトグラフ法によるブロムワレリル尿素の定性試験

1.又は2.のブロムワレリル尿素の定性及び定量試験用試料溶液の調製法の試料溶液を用いて定性試験を行うことが望ましい。早急に行うには、生体試料に適量のアセトンを加え、超音波等にて抽出し、抽出液を試料溶液とする（ただし、夾雑物等の影響があり、誤判定となる恐れがあるので、注意が必要である）。

操作条件

展開溶媒：(a)クロロホルム/アセトン混液(9:1)(b)2-プロパノール/クロロホルム/アンモニア水(28)混液(9:9:2)

薄層板：シリカゲルプレート

検出：(a)ヨウ素のメタノール溶液(1→100)を噴霧する。(b)過酸化水素水(3→100)/酢酸/フルオレセインナトリウム溶液(1→100)混液(5:5:1)を噴霧する

参考

上記条件でのブロムワレリル尿素のRf値は(a)0.46(b)0.79である

6. 液体クロマトグラフ法によるブロムワレリル尿素の定量試験

1.又は2.のブロムワレリル尿素の定性及び定量試験用試料溶液の調製法の試料溶液を用いて定量試験を行うことが望ましい。早急に行うには、生体試料に適量のアセトンを加え、超音波等にて抽出し、抽出液をろ過して試料溶液とする（ただし、夾雑物等の影響があり、誤判定となる恐れがあるので、注意が必要である）。

操作条件

検出器：紫外吸光光度計(測定波長：225nm)

カラム：内径約4mm,長さ約25cmのステンレス管に5 μ mの液体クロマトグラフ用オクタデシルシリル化シリカゲルを充てんする

移動相：10mol/Lリン酸/アセトニトリル(39:11)混液

流量：1mL/min

参考

上記1~6の試験法はそのままプロモジエチルアセチル尿素の抽出精製，定性及び定量試験に用いることができる。ただし，プロモジエチルアセチル尿素の結晶は白色針状晶，融点191-193°Cである。また，薄層クロマトグラフ法の上記条件でのRf値は(a)0.55(b)0.83である。

参考文献

第十三改正 日本薬局方

濱田昭ら，'裁判化学'，南江堂(1996)

東京大学医学部法医学教室編，'法医学の新しい展開'，サイエンス社(1989)

M.Cociglio et al., J.Chromatogr. B, 674, 101-110(1995)

三環系及び四環系抗うつ薬の分析法

目次

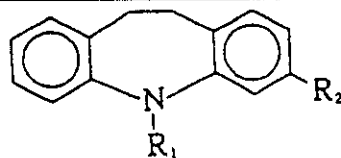
1. 三環系及び四環系抗うつ薬の定性及び定量試験用試料溶液の調製法
2. 薄層クロマトグラフ法による三環系及び四環系抗うつ薬の定性試験
3. ガスクロマトグラフ法による三環系及び四環系抗うつ薬の定量試験
4. イミプラミン（三環系抗うつ薬）の定性試験
5. 吸収スペクトルによるイミプラミン（三環系抗うつ薬）の定性試験
6. アミトリプチリン（三環系抗うつ薬）の定性試験
7. 吸収スペクトルによるアミトリプチリン（三環系抗うつ薬）の定性試験

参考資料

毒性データ：イミプラミン；人致死量5g（成人），ラットLD₅₀305mg/kg（経口），マウスLD₅₀350mg/kg（経口），アミトリプチリン；マウスLD₅₀289mg/kg（経口），ノルトリプチリン；血中濃度1μg/mL以上で昏睡状態，マウスLD₅₀260mg/kg（経口）

三環系抗うつ薬

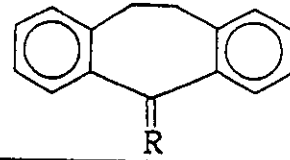
イミノジベンジル誘導体



| | R ₁ | R ₂ |
|---------|---|----------------|
| イミプラミン | $-(CH_2)_3-N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ | -H |
| デシプラミン | $-(CH_2)_3-N \begin{cases} H \\ CH_3 \end{cases}$ | -H |
| クロミプラミン | $-(CH_2)_3-N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ | -Cl |
| トリミプラミン | $-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ | -H |
| ロフェプラミン | $-CH_2CH_2CH_2N \begin{cases} \\ CH_3 \end{cases} -CH_2-C(=O)-C_6H_4-Cl$ | -H |

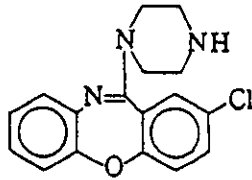
三環系抗うつ薬

ジベンゾサイクロヘプタジエン誘導体

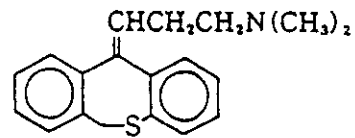


| | |
|----------|---|
| | R |
| アミトリプチリン | $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ |
| ノルトリプチリン | $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}\begin{cases} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ |

アモキサピン

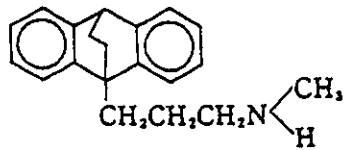


ドスレピン

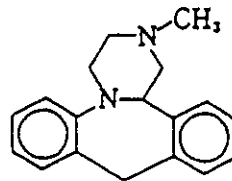


四環系抗うつ薬

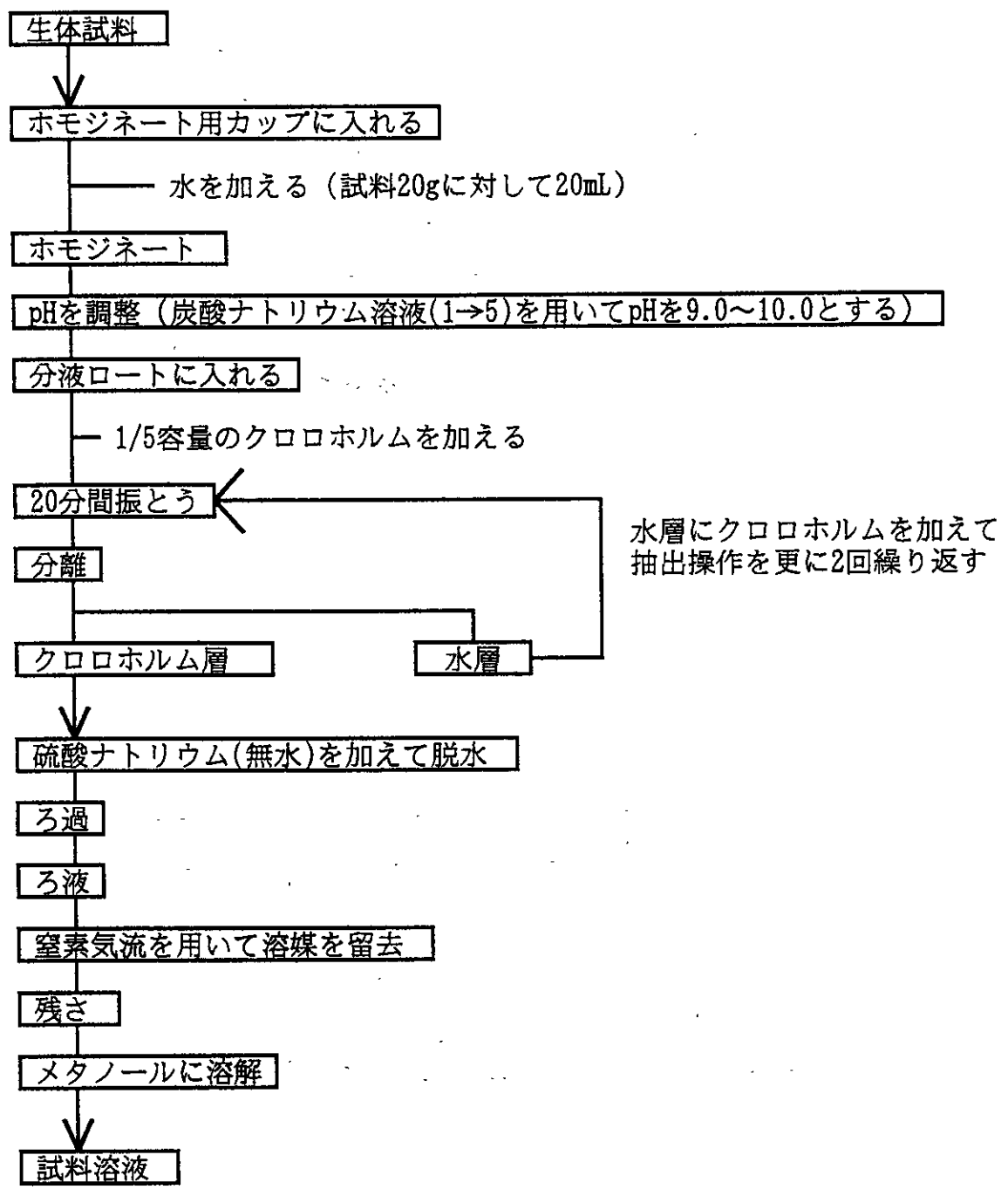
マプロチリン



ミアンセリン



1. 三環系及び四環系抗うつ薬の定性及び定量試験用試料溶液の調製法



2. 薄層クロマトグラフ法による三環系及び四環系抗うつ薬の定性試験

1. 三環系及び四環系抗うつ薬の定性及び定量試験用試料溶液の調製法の試料溶液を用いて定性試験を行うことが望ましい。早急に行うには、生体試料に適当量のエタノールを加え、超音波等にて抽出し、抽出液を試料溶液とする (ただし、夾雑物等の影響があり、誤判定となる恐れがあるので、注意が必要である)。

- 展開溶媒：(a)メタノール/アンモニア水(28)(200:3)混液
(b)クロロホルム/メタノール/アンモニア水(28)(900:100:7)混液
(c)アセトン/アンモニア水(28)(99:1)混液

薄層板：蛍光剤入りシリカゲルプレート

検出方法：(a)紫外線(254nm)を照射する。

(b)ヨウ化白金酸カリウム試薬を噴霧する。

(c)噴霧用ドラージェンドルフ試薬を噴霧する。

(d)硫酸/エタノール(1:1)混液を噴霧し、130°Cに加熱する。

試薬

ヨウ化白金酸カリウム試薬：10W/V%塩化白金酸溶液に1mLに4W/V%ヨウ化カリウム溶液25mLを加え、更に水24mLを加える

参考

上記条件における主な三環系抗うつ薬及び四環系抗うつ薬のRf値

| 化合物名 | 展開溶媒 | | | 化合物名 | 展開溶媒 | | |
|----------|------|------|------|----------|------|------|------|
| | a | b | c | | a | b | c |
| アミトリプチリン | 0.54 | 0.55 | 0.43 | トリミプラミン | 0.64 | 0.64 | 0.61 |
| アモキサピン | 0.42 | 0.32 | 0.17 | ノルトリプチリン | 0.31 | 0.28 | 0.15 |
| イミプラミン | 0.48 | 0.50 | 0.38 | マプロチリン | 0.20 | 0.19 | 0.07 |
| クロミプラミン | 0.54 | 0.55 | 0.45 | ミアンセリン | 0.62 | 0.66 | 0.46 |
| デシプラミン | 0.24 | 0.24 | 0.10 | メリトラセン | 0.54 | 0.54 | 0.43 |
| ドスレピン | 0.52 | 0.54 | 0.42 | ロフェプラミン | 0.73 | 0.75 | 0.71 |

3. ガスクロマトグラフ法による三環系及び四環系抗うつ薬の定量試験

1. 三環系及び四環系抗うつ薬の定性及び定量試験用試料溶液の調製法の試料溶液を用いて定量試験を行うことが望ましい。早急に行うには、生体試料に適当量のエタノールを加え、超音波等にて抽出し、抽出液をろ過して試料溶液とする（ただし、夾雑物等の影響があり、誤判定となる恐れがあるので、注意が必要である）。

操作条件

検出器：水素炎イオン化検出器又は窒素リン選択検出器

カラム：内径約0.53mm、長さ約15mの溶融シリカキャピラリー管にメチルシリコーンポリマーを膜厚1.5 μ mで被覆したもの

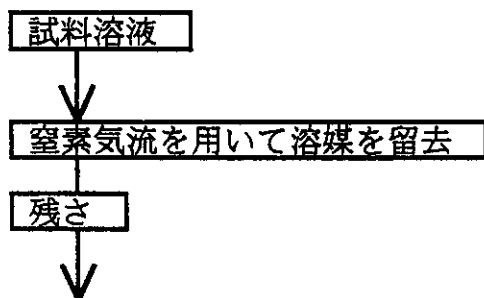
カラム温度：60→300°C、昇温速度8°C/min

キャリアーガス：He 15mL/min

メイクアップガス：He 30mL/min

試料注入部温度：250°C

4. イミプラミン（三環系抗うつ薬）の定性試験



*次ページ先頭へ

硝酸2mLを加えて溶解



判定：イミプラミンが存在すれば、液は濃青色を呈する

5. 吸収スペクトルによるイミプラミン（三環系抗うつ薬）の定性試験

試料溶液



窒素気流を用いて溶媒を留去

残さ

0.01mol/L塩酸試液を加えて溶解

↓

吸収スペクトルを測定



判定：イミプラミンが存在すれば、249～253nmに吸収の極大、270～280nmに吸収の肩を示す

6. アミトリプチリン（三環系抗うつ薬）の定性試験

試料溶液



窒素気流を用いて溶媒を留去

残さ

硝酸3mLを加えて溶解



判定：アミトリプチリンが存在すれば、液は赤色を呈する

7. 吸収スペクトルによるアミトリプチリン（三環系抗うつ薬）の定性試験

試料溶液



窒素気流を用いて溶媒を留去

残さ

水を加えて溶解



*次ページ先頭へ

吸収スペクトルを測定



判定：アミトリプチリンが存在すれば，238～240nmに吸収の極大，228～230nmに吸収の極小を示す

参考文献

第十三改正 日本薬局方

濱田 昭ら，”裁判化学”，南江堂(1996)

吉村 英敏編，”裁判化学”，南山堂(1994)

東京大学医学部法医学教室編，’法医学の新しい展開’，サイエンス社 (1989)

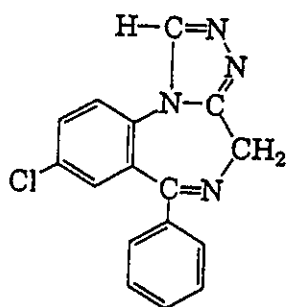
ベンゾジアゼピン系薬剤の分析法

目次

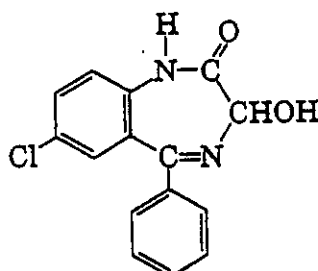
1. ベンゾジアゼピン系薬剤の定性及び定量試験用試料溶液の調製法
2. 薄層クロマトグラフ法によるベンゾジアゼピン系薬剤の定性試験
3. 液体クロマトグラフ法によるベンゾジアゼピン系薬剤の定量試験
4. ワグナー試薬、シャイプラー試薬及びドラーゲンドルフ試薬によるクロルジアゼポキシドの定性試験
5. マルキス試薬、フリヨーデ試薬及びマンデリン試薬によるクロルジアゼポキシドの定性試験
6. 紫外線(254nm)照射によるクロルジアゼポキシドの定性試験
7. バイルシュタイン反応によるクロルジアゼポキシドの定性試験
8. N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン塩酸塩試液によるクロルジアゼポキシドの定性試験
9. 吸収スペクトルによるクロルジアゼポキシドの定性試験

参考資料

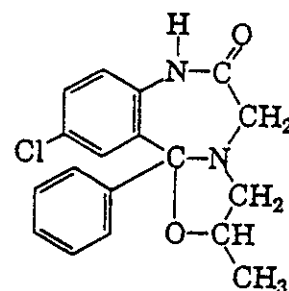
毒性データ：クロルジアゼポキシド；マウスLD₅₀750mg/kg（経口），ラットLD₅₀2g/kg（経口），ニトラゼパム；マウスLD₅₀1.8g/kg（経口），ラットLD₅₀2g/kg（経口），ジアゼパム；イヌLD₅₀1.0g/kg，マウスLD₅₀0.7g/kg，オキサゼパム；人致死量0.1~0.5g/kg，イヌLD₅₀1g/kg，ラットLD₅₀1.2g/kg



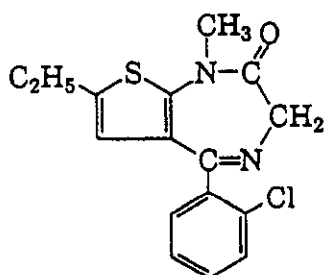
エスタゾラム
[ユーロジン]



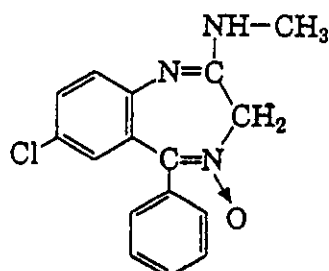
オキサゼパム
[ハイロンク]



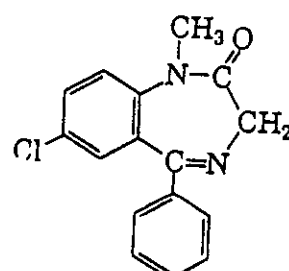
オキサゾラム
[セレナール]



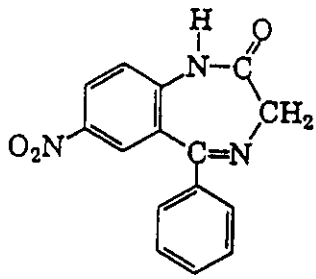
クロチアゼパム
[リーゼ]



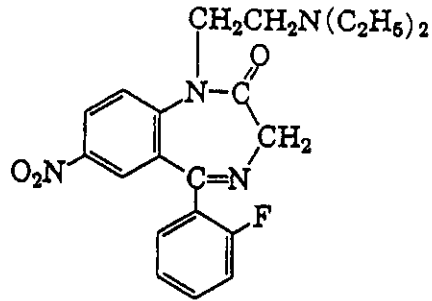
クロルジアゼポキシド
[コントロール, バランス]



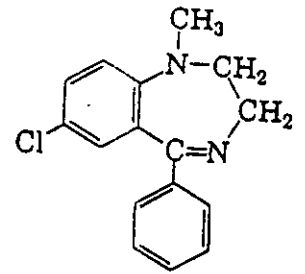
ジアゼパム
[セルシン, ホリゾン,
ソナコン]



ニトラゼパム
[ベンザリン, ネルボン]

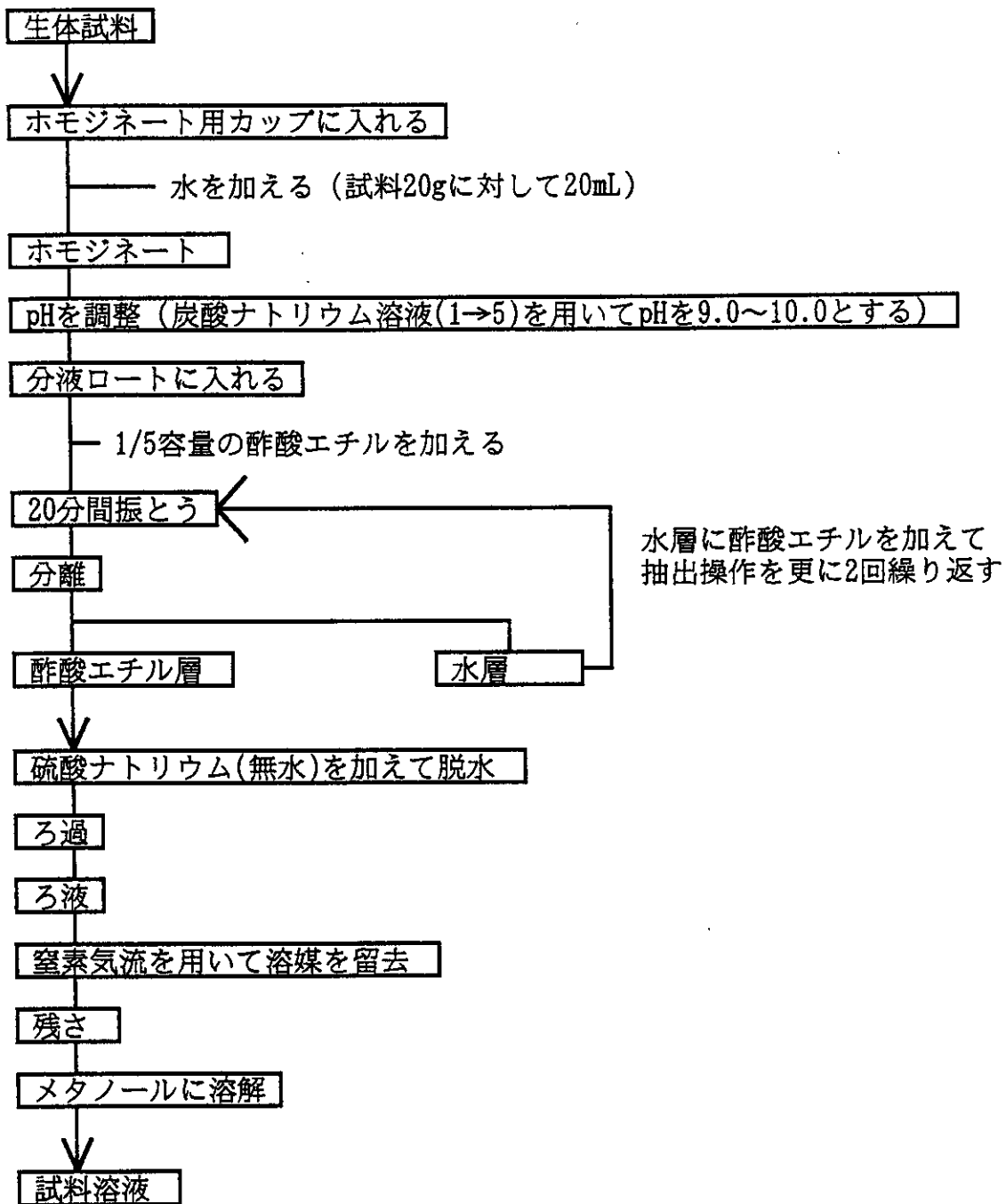


フルラゼパム
(塩酸塩)
[インスミン(塩酸塩),
ダルメート, ベノジール]



メダゼパム、
[ノプリウム,
レスミット]

1. ベンゾジアゼピン系薬剤の定性及び定量試験用試料溶液の調製法



2. 薄層クロマトグラフ法によるベンゾジアゼピン系薬剤の定性試験

展開溶媒: (a)アセトン/アンモニア水(28)(99:1)混液

(b)第三ブタノール/1mol/Lアンモニア水(9:1)混液

(c)酢酸エチル/アセトン/アンモニア水(28)(90:10:1)混液

薄層板: 蛍光剤入りシリカゲルプレート

検出方法: (a)紫外線(254nm)を照射する。

(b)噴霧用ドラージェンドルフ試薬を噴霧する。

(c)10%塩酸を噴霧し、110°Cで20分間加熱する。冷後、二酸化窒素ガスに5分間さらし、3分後N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン塩酸塩試液を噴霧する。

(d)硫酸/エタノール(1:1)混液を噴霧し, 130°Cに加熱する.

試薬

N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン塩酸塩試液: N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン塩酸塩0.2gを水25mLに溶かし, アセトン75mLを加える

参考

上記条件における主なベンゾジアゼピン系薬剤のRf値

| 化合物名 | 展開溶媒 | | | 化合物名 | 展開溶媒 | | |
|--------|------|------|------|-------------|------|------|------|
| | a | b | c | | a | b | c |
| エスタゾラム | 0.43 | 0.50 | 0.28 | オキサゼパム | 0.51 | 0.55 | 0.36 |
| オキサゾラム | 0.75 | 0.68 | 0.68 | クロチアゼパム | 0.75 | 0.66 | 0.70 |
| クロナゼパム | 0.72 | 0.62 | 0.56 | クロルジアゼポキサイド | 0.45 | 0.55 | 0.34 |
| ジアゼパム | 0.74 | 0.62 | 0.67 | ニトラゼパム | 0.70 | 0.55 | 0.55 |
| フルラゼパム | 0.65 | 0.49 | 0.20 | メタゼパム | 0.72 | 0.61 | 0.65 |

3. 液体クロマトグラフ法によるベンゾジアゼピン系薬剤の定量試験

操作条件

検出器: 紫外吸光光度計(測定波長: 254nm)

カラム: 内径約8mm, 長さ約10cmのステンレス管に5 μ mの液体クロマトグラフ用オクタデシルシリル化シリカゲルを充填する

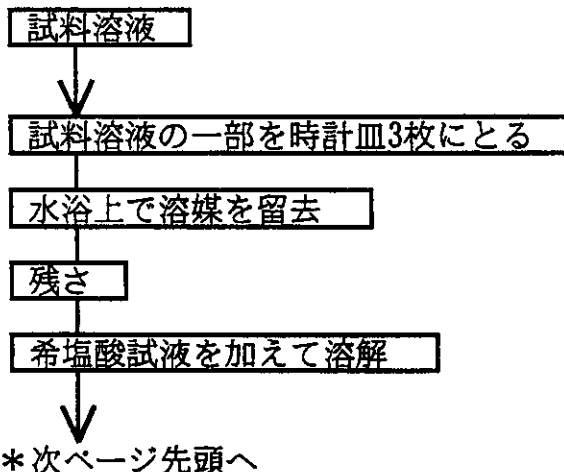
移動相: メタノール/10mol/Lリン酸塩緩衝液(3:1)混液

流量: 1mL/min

試薬

10mol/Lリン酸塩緩衝液: リン酸二水素ナトリウム二水和物0.78gを水500mLに溶かす. この液にリン酸水素二ナトリウム1.42gを水1000mLに溶かした液をpH8.0になるまで加える.

4. ワグナー試薬, シャイプラー試薬及びドラーゲンドルフ試薬によるクロルジアゼポキシドの定性試験



溶液

判定：クロルジアゼボキシドが存在すれば、次のいずれもが認められる
①ワグナー試薬を加えると、沈殿を生じる、②シャイプラー試薬を加えると、
沈殿を生じる、③ドラージェンドルフ試薬を加えると、沈殿を生じる

試薬

ワグナー試薬：ヨウ素1.4gをヨウ化カリウム溶液(2→5)10mLに溶かし、薄めた塩酸(1→100)0.1mL及び水を加えて100mLとする

シャイプラー試薬：タングステン酸ナトリウム10g及びリン酸ナトリウム8gを薄めた硝酸(1→100)50mLに溶かす

5. マルキス試薬、フリヨード試薬及びマンデリン試薬によるクロルジアゼボキシドの定性試験

試料溶液

試料溶液の一部を白色磁製皿4枚にとる

硫酸を加える（硫酸に代えてマルキス試薬、フリヨード試薬及びマンデリン試薬を別々に加える）

室温で10分間放置

判定：クロルジアゼボキシドが存在しても、液は無色透明である

試薬

マルキス試薬：硫酸3mLにホルマリン数滴を加える

フリヨード試薬：モリブデン酸アンモニウム0.1gを硫酸10mLに溶解する

マンデリン試薬：バナジン酸アンモニウム0.05gを硫酸10mLに溶解する

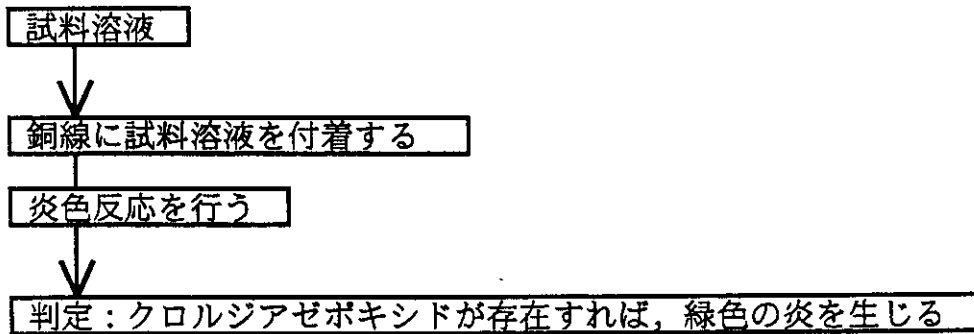
6. 紫外線(254nm)照射によるクロルジアゼボキシドの定性試験

試料溶液

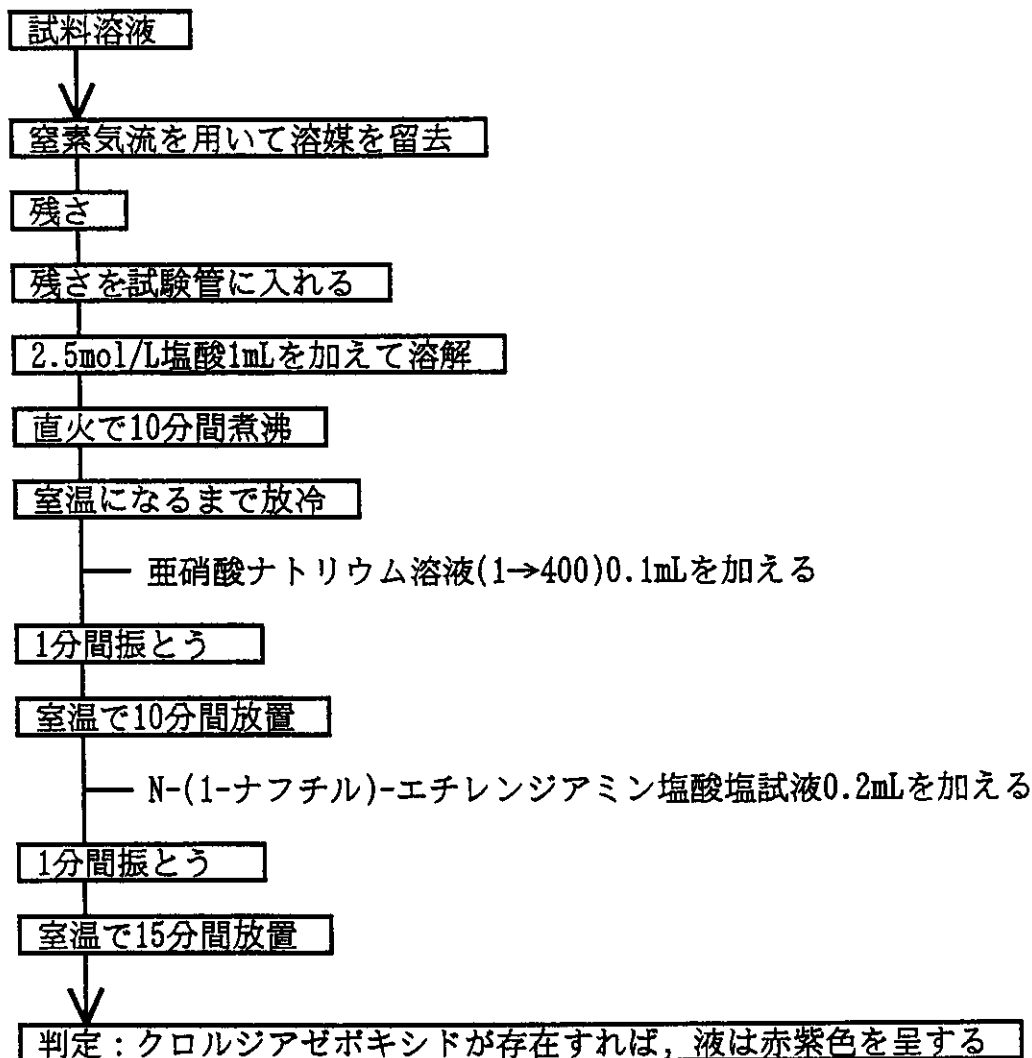
暗室内で紫外線(254nm)照射

判定：クロルジアゼボキシドが存在すれば、黄色の蛍光を発する

7. バイルシュタイン反応によるクロルジアゼボキシドの定性試験



8. N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン塩酸塩試液によるクロルジアゼボキシドの定性試験

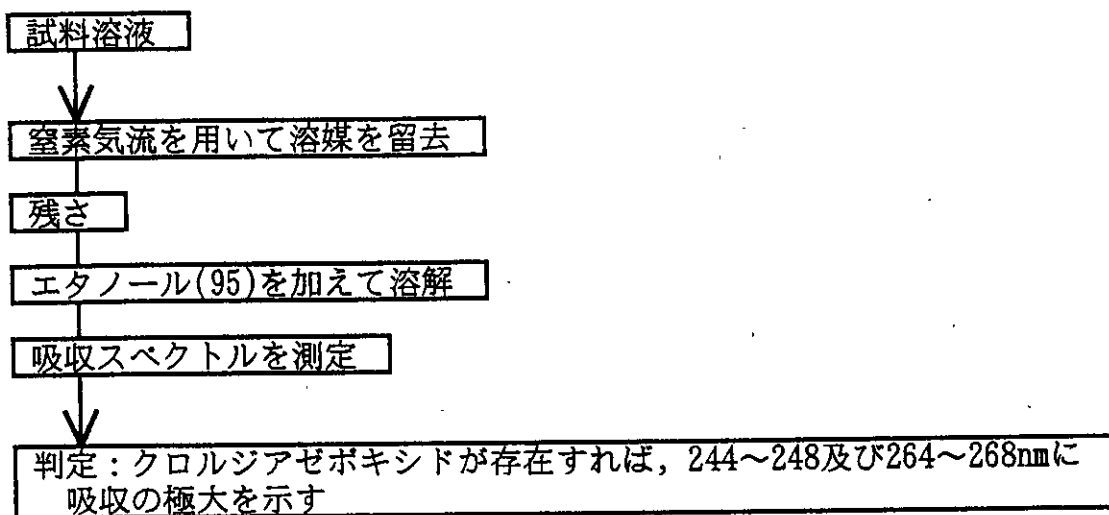


試薬

2.5mol/L塩酸：5mol/L塩酸試液50mLに水を加えて100mLとする

N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン塩酸塩試液：N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン塩酸塩0.2gを水25mLに溶かし，アセトン75mLを加える

9. 吸収スペクトルによるクロルジアゼポキシドの定性試験



参考文献

第十三改正 日本薬局方

濱田昭ら，'裁判化学'，南江堂(1996)

東京大学医学部法医学教室編，'法医学の新しい展開'，サイエンス社(1989)

日本薬学会編，'薬毒物化学試験法と注解'，南山堂(1992)

吉村英敏編，'裁判化学'，南山堂(1994)

ジゴキシン及びジギトキシンの分析法

目次

1. ジゴキシン及びジギトキシンの定性及び定量試験用試料溶液の調製法
2. ジゴキシン及びジギトキシンの定性試験(a)
3. ジゴキシン及びジギトキシンの定性試験(b)
4. 薄層クロマトグラフ法によるジゴキシン及びジギトキシンの定性試験
5. 液体クロマトグラフ法によるジゴキシン及びジギトキシンの定量試験

参考資料

毒性データ：ジギトキシン；モルモット LD₅₀60.0mg/kg（経口），猫 LD₅₀0.18mg/kg（経口）

