松本和夫：ポーログラフィーによる薬品分析の研究（第6報¹⁾）

ジアセチルモルヒネの定量について

Kazuo Matsumoto: Pharmaceutical Analysis by Polarography. VI.

On the Assay of Diacetylmorphine.

(Gifu Public Health Laboratory)

昭和24~27年の間に厚生省麻薬取締官事務所、警察、米軍より分析を依頼された麻薬類をペーパークロマトグラフィー²⁾により分離確認すると、塩酸ジアセチルモルヒネと塩酸モルヒネの混合物が意外に多く、而も送致される検体の量が少量で従来の方法では分離定量する事が非常に困難であつた。筆者は先にポーログラフィーによつてモルヒネを定量する方法³⁾を発表したが、その場合モルヒネにはフェノール性水酸基が存在するため、それをニトロソ化し、更にポーログラフ活性な而も安定なカリオキシムとなし、モルヒネの定量を行つた。その時フェノール性水酸基がメチル、エチル、アセチル化されたものはニトロ化されず水銀滴下電極で還元されない事を認め、モルヒネエステル中モルヒネの定量に用いていた。第五版日本薬局方の塩酸ジアセチルモルヒネの実性反応—硫酸による加水分解⁴⁾に着目し、加水分解の条件を種々検討して、ジアセチルモルヒネの定量を試み良好な結果を得た。即ちジアセチルモルヒネを加水分解し、モルヒネとなし第2報の方法で定量し、モルヒネとの混合物は先ず第2報⁵⁾の方法でモルヒネを定量し、次に加水分解してモルヒネとなし、そのモルヒネを定量し、その差の値をジアセチルモルヒネに換算し、間接的に定量する。

本研究に際し、御指導御助言を戴いた京大農学部館研究室、鈴木 信、小出真次先生並びに所長栗本珍彦先生に感謝する。

実 験 の 部

1) **ジアセチルモルヒネの加水分解** 10^{-2} mol 塩酸ジアセチルモルヒネ溶液 1 cc に 20%硫酸 1 cc を加え沸騰重湯煎上で各 50~60 分間煮沸して加水分解を行い、冷後直ちにフェノールフタレインを指示薬として1滴加え、20%苛性カリを微紅色を呈する迄滴下し、蒸留水で全量を 10cc となし、その 1 cc をとり第2報に準じ、定量した結果は Fig. 1 の通りで約 8~10 分間で完全に加水分解される事を認めた。

2) **モルヒネエステル類の加水分解** モルヒネエステル（コデイン、デオニン、テバイン）の 10^{-2} mol 溶液 1 cc に 20%硫酸 1 cc を加え、1) と同一条件で十分間煮沸し、加水分解に就て調査を行つたが、何等分解され

Fig. 1

1) 松本：日本薬学会 1953 年年会で発表。
 3) 松本：本誌 72, 1393 (1952).
 5) 松本：本誌 72, 1396 (1952).

2) 松本：日本薬学会近畿例会 (1950 年 10 月 21 日).
 4) 朝比奈：第五改正日本薬局方註解 446.

なかつた。従つてモルヒネエステル類の中で 20%硫酸により加水分解されるものは、現在市販されているモルヒネエステル中、ジアセチルモルヒネだけである。

3) 塩酸ジアセチルモルヒネの定量法 25 mg を秤量し、それに蒸留水を加えて全量を 10 cc となし、その 1 cc を試験管に取り、20%硫酸 1 cc を加え、沸騰重畳煎上で 10 分間、加水分解を行い冷後フェノールフタレインを 1 滴加え、20%苛性カリを微紅色を呈する迄滴下し、それに蒸留水を加えて全量を 10 cc となし、その 1 cc をとり、以下第 2 報に準じて定量する。

4) 塩酸ジアセチルモルヒネ及び塩酸モルヒネ混合物の定量法 25 mg を秤量し、それに蒸留水を加えて全量を 10 cc となし、(1) その 0.25 cc 及び蒸留水 0.75 cc を電解瓶にとり以下第 2 報に準じてモルヒネを定量し、(2) その 1 cc を試験管にとり 3) に準じてモルヒネを定量する。(2)~(1) のモルヒネに対応するジアセチルモルヒネの量をジアセチルモルヒネの量とする。

岐阜県衛生研究所

Summary

Various conditions regarding hydrolysis of diacetylmorphine were examined and good results were obtained with attempted quantitative determination of diacetylmorphine. To 1 cc. of 10^{-2} ~ 10^{-4} molar solution of diacetylmorphine hydrochloride, 1 cc. of 20% sulfuric acid is added, boiled on a boiling water bath for 10 minutes to effect hydrolysis, and morphine determined by the methods described in the previous report⁵⁾.

(Received April 6, 1953)

松本和夫, 柴山正彦: ポーラログラフィーの衛生化学への試み (第 1 報¹⁾)

温泉水中硫黄化合物の定量について

Kazuo Matsumoto and Masahiko Shibayama: Hygienic Chemical Analysis
by Polarography. I. On the Assay of Sulfur Compound in
Mineral Spring Water.

(Gifu Public Health Laboratory)

硫黄泉の老化現象とも云うべき硫黄化合物の SO_4^{--} への酸化現象はその地質、地下熱、圧力等によつて異なるが、反応速度は割合早くその進行過程の調査は源泉の泉質、地質等の調査並に温泉利用の面からも大切な事である。ヨードメトリーによる総硫化水素の定量法²⁾により得た値 (J_2 の cc 数) と沈澱法による硫化水素の定量³⁾により得た値 (消費した J_2 の cc 数) と NH_4SCN による $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ の滴定値⁴⁾ を J_2 の cc 数に換算した値との和が近似値を示す場合もあるが少し異なる場合もあり、 A (総硫黄法⁴⁾により得た S の全 mg 数) $\div B$ (沈澱法³⁾により得た H_2S の S の mg 数) $+ C$ ($\text{SO}_4^{--} + \text{HSO}_4^{--}$) の S の mg 数) $+ D$ ($\text{S}_2\text{O}_3^{--}$) の S の mg 数) 及び $A > B + C + D$ の場合もあり $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{--}$ の酸化過程が最も複雑であつて殊に硫黄泉は弱アルカリ性である事が多いので $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ の如き還元性硫黄酸化生成体が塩類の形で溶存して居る様に思考される。筆者達は精密な分析法を確立して、これ等の関係を明らかにし、更に温泉分析の簡易化、迅速化を目標に各硫黄化合物について私案定量法を設定した。

本研究に際し御指導、御助言を戴いた中央温泉研究所益子化学部長、京大理学部石橋、藤永先生、京大農学部

1) 松本, 柴山: 日本薬学会 1953 年年会で発表。

2) 厚生省編纂: 衛生検査指針 VI 温泉分析法指針 17。

3) " " 27。

4) " " 28。

5) " " 29。

6) " " 29。