

برنامج الأمم المتحدة
للمراقبة الدولية للمخدرات

الطرائق الموصى بها
لاختبار

الكوكايين

دليل أعد لكي تستخدمه
المختبرات الوطنية للمخدرات

برنامج الأمم المتحدة للمراقبة الدولية للمخدرات
فيينا

الطرائق الموصى بها لاختبار الكوكايين

دليل أعدد لكي تستخدمه
مختبرات المخدرات الوطنية



الأمم المتحدة
نيويورك، ٢٠٠١

- d -

ST/NAR/7

المحتويات

الصفحة	
١	مقدمة.....
٤	أولاً- وصف المركبات النقية.....
٧	ثانياً- انتاج الكوكايين غير المشروع.....
٨	ثالثاً- المظهر المادي والخصائص الكيميائية لورقة الكوكا والمواد غير المشروعة المحتوية على الكوكايين.....
٨	ألف- ورقة الكوكا.....
٨	باء- عجينة الكوكا.....
٨	جيم- الكوكايين.....
١٠	رابعاً- تحليل المواد المحتوية على الكوكايين.....
١٠	ألف- أخذ العينات.....
١٠	١- أخذ العينات من الكميات الموجودة في عبوة وحيدة.....
١١	٢- أخذ عينات الأصناف المؤلفة من أكثر من عبوة واحدة.....
١٢	٣- أخذ عينات المواد المحتوية على جسيمات كبيرة الحجم.....
١٢	باء- تحليل أوراق الكوكا.....
١٣	١- التعرف الفيزيائي.....
١٣	٢- التحليل الكيميائي لأوراق الكوكا (الكاملة أو المسحونة).....
١٥	جيم- تحليل عجينة الكوكا والكوكايين.....
١٥	١- التحليلات الافتراضية للكوكايين.....
١٥	(أ) اختبار اللون.....
١٧	(ب) اختبار الرائحة.....
١٧	(ج) اختبار البلورات الدقيقة.....
١٨	٢- اختبارات الأنيونات المرتبطة بالكوكايين.....
١٨	(أ) اختبارات الذوبانية.....
١٨	(ب) اختبارات الترسيب.....
٢٠	٣- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للكوكايين.....
٢٠	(أ) الأسلوب العياري.....
٢٤	٤- كروماتوغرافيا الغاز والسائل للكوكايين.....
٢٤	(أ) أسلوب العمود المعبأ.....
٢٦	(ب) أسلوب العمود الشعري.....
٢٨	٥- كروماتوغرافيا السوائل العالية الأداء للكوكايين.....
٣١	٦- التحليل الطيفي للكوكايين بالأشعة تحت الحمراء.....
٣٣	٧- تحليل الايسومرات البصرية التعاكسية للكوكايين (الإنانتيومرات) ..
٣٣	(أ) اختبار البلورات المجهرية لتمييز انانتيومرات الكوكايين.....
٣٤	(ب) الطرائق البديلة الخاصة بتمييز الانانتيومرات.....

مقدمة

الخلفية

حدث في السنوات الأخيرة القليلة ازدياد كبير في عدد المواد التي أدرجت حديثا في جداول المواد الخاضعة للمراقبة الدولية . وهذا الازدياد يعكس تنوعا سريعا في مواد التعاطي ، ويؤدي ما ينجم عن ذلك من ازدياد في الجهود التنظيمية بدوره الى ازدياد عدد المواد المراقبة والى وضع تشريعات وأحكام جزائية وطنية أفضل ولكن ، في الوقت نفسه ، أكثر تشددا . كما أن الكميات التي تضبط من المواد الخاضعة بالفعل للرقابة ، مثل المواد الأفيونية والكوكايين وعجينة الكوكا ومنتجات القنب والأفيتامين والمركبات ذات الصلة ، قد ازدادت في مناطق معينة ازديادا يدعو الى الانزعاج ولم يسبق له مثيل . ويشكل هذا الوضع الجديد ، المشتمل على ازدياد في عدد الضبطيات وفي حجمها على السواء ، تحديا لا للهيئات الوطنية لانفاذ القوانين فحسب بل أيضا للعاملين التقنيين والعلميين في المختبرات الشرعية .

وبسبب براعة منتجي ومروجي المخدرات غير الشرعيين ، تظهر في السوق غير المشروعة مواد تعاطي غير مشروعة أو مجموعات منها ، جديدة وغير متوقعة ، تتطلب اتخاذ تدابير عاجلة وكافية وتتطلب كذلك براعة من جانب الكيميائيين الشرعيين . وبالمثل يشكل ازدياد عدد المواد المراقبة وازدياد الأحكام التشريعية ذات الصلة مزيدا من الضغط على المختبرات الشرعية ومختبرات المخدرات الوطنية والعاملين فيها . ويتعين أن يكون المحللون قادرين على التعامل مع عدد أكبر من المواد والمستحضرات وعلى أن يستخدموا في التعرف عليها وتحليلها طرائق أسرع وأكثر دقة وتحديدا . وعلاوة على ذلك فالطابع الدولي للمتاجرة بالمخدرات يتطلب التبادل السريع للبيانات التحليلية بين المختبرات وهيئات انفاذ القوانين على الصعيد الوطني والدولي كليهما . ومن شأن صوغ طرائق اختبار مقبولة دوليا أن يسهم كثيرا في بلوغ هذه الأهداف ، وقد ظلت هذه الامكانية قيد البحث منذ بعض الوقت .

وقد طلبت لجنة المخدرات الى الأمين العام ، في دورتها الاستثنائية الثامنة المعقودة في شباط/فبراير ١٩٨٤ ، "أن يبحث امكانية التوصل الى اتفاق على الصعيدين الاقليمي والأقليمي بشأن الأساليب الموصى بها لتحليل العقاقير المصادرة من الاتجار" . ورأت اللجنة أن من شأن زيادة التدقيق والتنسيق بين طائفة واسعة من طرائق التحليل المستخدمة على الصعيد الوطني أن تيسر مهمة العاملين في المؤسسات الوطنية وليس ذلك فحسب بل أيضا أن تيسر تبادل المعلومات على الصعيدين الاقليمي والأقليمي .

الغرض من الدليل

استجابة لطلب اللجنة ، عقدت شعبة المخدرات اجتماعا في فيزيبان في تشرين الأول/أكتوبر ١٩٨٥ لفريق مؤلف من خمسة عشر خبيرا بدعوة من جمهورية ألمانيا الاتحادية . وهذا

الدليل الذي أعدته شعبة المخدرات بالأمم المتحدة يعكس استنتاجات فريق الخبراء ، والمقصود به توفير مساعدة عملية للهيئات الوطنية وذلك بوصف الطرائق الموصى بها التي يتوخى استخدامها في المختبرات الشرعية للتعرف على منتجات الكوكا غير المشروعة وتحليلها . ويمكن استخدام الدليل كمرشد للهيئات الوطنية في تقييم الطرائق الحالية المستخدمة في مختبراتها الحكومية والجامعية . وهذا الدليل هو الثاني من سلسلة من المنشورات المماثلة التي تتناول التعرف على مختلف مجموعات المواد الخاضعة للرقابة الدولية وتحليلها ؛ وقد سبقه دليل بشأن تحليل الهيروين (ST/NAR/6) وسيليه منشور مماثل يتناول تحليل منتجات القنب غير المشروعة .

وتقترح هذه الأدلة نهوجا يمكن أن تساعد المحلل الشرعي على اختيار تقنية تلائم العينة التي جرى فحصها . ويمكن أن يختار المحلل بعد ذلك اتباع أي من الطرائق المبينة في الدليل ، لأن كل طريقة يمكن أن يتوقع أن تنتج معلومات تحليلية يعول عليها بشأن العينات التي تطبق عليها . وقد استخدمت كل طريقة لعدد من السنوات في مختبرات شرعية حسنة السمعة ونشرت في الأدبيات العلمية . وكان فريق الخبراء يدرك ، في تحديد هذه الطرائق ، أن طرائق عديدة مفيدة ومقبولة أخرى تنتج عنها تحليلات ومعلومات مجدية للمحلل الشرعي ، وأن عددا من الخيارات المقبولة الأخرى مسجل في أدبيات العلم الشرعي .

استخدام الدليل

القليل من الطرائق يعد كاملا ، ولا سيما في التحليل الشرعي للمخدرات ، الذي فيه يحتمل جدا أن يظهر في المواد الخاضعة للفحص تباين كبير من حيث الشكل العادي والتكوين الكيميائي . ويظل اختيار المنهجية والنهج المتبعين في التحليل خاضعا لسيطرة المحلل الذي يعمل داخل بلده . فالمحلل وحده هو الذي يرى المادة المشتبه فيها وهو الأفدر على اختيار النهج السليم تجاه المشكلة التي أمامه . وعلاوة على ذلك فإن اختيار الطرائق يمكن أن يكون متوقفا ، بالضرورة ، على مدى توافر المواد المرجعية والأجهزة .

ولا يلزم تطبيق جميع الطرائق المبينة على جميع العينات المشتبه في أنها تحتوي على كوكايين . فقد تتباين المقتضيات نتيجة ، مثلا ، للاتجاهات المحلية في العينات التي تصادف ، والمرافق المتوفرة ، ومستوى الاثبات المقبول في نظم الملاحقة القانونية التي يعمل المحلل في اطارها . ولا يلزم استخدام الطرائق الأكثر تعقدا الا لمقتضيات شرعية معينة ، مثل مقارنة العينات أو اعداد تصنيف علمي للأنواع .

ويقترح ، لاثبات هوية أية مادة مراقبة ، ألا يقل المعيار عن بارامترين تحليليين مستقلين . وينبغي أن يراعى في اختيار هذين البارامترين في أية حالة معينة المادة المخدرة المعنية والموارد المختبرية المتاحة للمحلل . فمثلا يمكن اعتبار أي نظامين لا ترابط بينهما من نظم كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بارامترين مستقلين . والمقصود بعبارة لا ترابط بينهما في هذا السياق هو أنه اما أن يكون النظامان الخاصان بالمذيب مختلفين اختلافا تاما أو أن تكون تكسية الألواح مختلفة اختلافا تاما . وينبغي ، عند الامكان ، استخدام ثلاث تقنيات تحليلية مختلفة

اختلافا تاما ، وعلى سبيل المثال : اختبار اللون ، والكروماتوغرافيا (كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة) ، أو كروماتوغرافيا الغاز والسائل (GLC) أو كروماتوغرافيا السوائل العالية الأداء (HPLC) أو التحليل الطيفي (فوق البنفسجية أو تحت الحمراء). والاختيار الفعلي للبارامترات متروك لتقدير الكيميائي .

ويلفت الانتباه أيضا الى الأهمية الحيوية لتوافر الكتب الدراسية عن مواد التعاطي والتقنيات التحليلية . فضلا عن ذلك يجب على المحلل أن يكون مطلعاً على الدوام على الاتجاهات الجارية في مجال التحليل ، وذلك بالمتابعة المستمرة للأدبيات العلمية الراهنة في ميداني التحليل والعلم الشرعي . ولهذا الغرض ، يلفت الانتباه الى "المعجم المتعدد اللغات للمخدرات والمؤثرات العقلية الخاضعة للمراقبة الدولية" (ST/NAR/1) ، الذي هو أداة حيوية للمختبرات الشرعية ، والى "دليل الاحتياجات من مهارات العاملين والمعدات الأساسية لمختبرات المخدرات" (ST/NAR/2) ، وكلاهما من منشورات شعبة المخدرات . وترد في المنشور الأخير قائمة مراجع ببيولوجرافية وكذلك قائمة مختارة بمجلات معروفة في هذا الميدان .

ويمكن أن يؤدي الاتصال الوثيق مع هيئات انفاذ القوانين والهيئات القضائية وكذلك بين المختبرات الوطنية للمخدرات والمختبرات الموجودة على الصعيد الاقليمي الى زيادة الوعي بأخر الاتجاهات في مجال عرض المخدرات ، والاتجار غير المشروع ، وأساليب التهريب ، واعداد الأدلة لتقديدها الى المحاكم . وسيؤدي ذلك بدوره الى اختيار أفضل للتقنيات التحليلية لتطبيقها على آخر المواد التي تقدم كأدلة للمحاكم .

ومن المهم بنفس القدر التعميم السريع لأحدث المعلومات عن التغييرات التي تحدث في المخدرات المتوفرة في الاتجار غير المشروع . ويمكن أن يلزم في كثير من الأحيان القيام بذلك قبل نشر المعلومات في الدوريات المتخصصة التي تتناول التحليلات الشرعية والتحليلات الكيميائية الأخرى ، لأن تلك الدوريات تتوافر لأوساط العلم الشرعي بعد نحو عامين أو ثلاثة أعوام من معرفة التغييرات . ولتواتر نشر التقارير الوطنية بشأن آخر المعلومات عن هذه التغييرات التي تحدث في المخدرات وعن الأعمال الجارية تنفيذها والنتائج التحليلية المتحصل عليها في كل مختبر على حدة قيمة كبيرة الى أقصى حد .

وترحب شعبة المخدرات بالملاحظات عن محتويات هذا الدليل وجدواه . ويمكن توجيه التعليقات والاقتراحات الى شعبة المخدرات على العنوان التالي :

United Nations International Drug Control Programme
Scientific Section
Vienna International Centre
P.O. Box 500
A-1400 Vienna
Austria

أولاً- وصف المركبات النقية

درجات حرارة الانصهار (بالدرجات المئوية)

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
١٥٧ (٢٠٠-٢٠٢)	٩٨

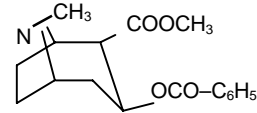
الكوكايين

١- كوكايين
بيتا-كوكايين
مثيل بنزويل ايكغونين
بنزويل ميثيل ايكغونين

معاملات الذوبان (١ غرام/ملييلتر)

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
٠,٥	١٣٠٠
٤,٥	٧
غير قابل للذوبان تقريبا	٤
١٨	٠,٥

الماء
الايثانول
إيتر ثنائي الإيثيل
الكلوروفورم



$C_{17}H_{21}NO_4$

الوزن الجزيئي = ٣٠٣,٤

درجات حرارة الانصهار (بالدرجات المئوية)

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
	١٢١

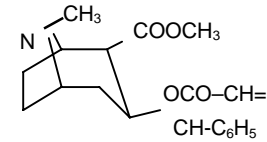
سيناموئيل كوكايين

سيناموئيل ميثيل ايكغونين
سيناميل كوكايين
مثيل بنزويل ايكغونين
بنزويل ميثيل ايكغونين

معاملات الذوبان (١ غرام/ملييلتر)

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
قابل للذوبان	غير قابل للذوبان تقريبا
قابل للذوبان	قابل للذوبان
قابل للذوبان	قابل للذوبان
قابل للذوبان قليلا	قابل للذوبان

الماء
الايثانول
إيتر ثنائي الإيثيل
الكلوروفورم



$C_{19}H_{23}NO_4$

الوزن الجزيئي = ٣٢٩,٤

درجات حرارة الانصهار (بالدرجات المئوية)

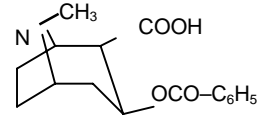
بنزويل الايكغونين
ايكغونين بنزويل استر

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
٢٠٠	١٩٥ (لامائي) (متحلل) ٩٢-٨٦ (تتراهيدرات)

معاملات الذوبان (١ غرام/ملييلتر)

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
قابل للذوبان	قابل للذوبان
قابل للذوبان	قابل للذوبان

الماء في درجة الغليان
الايثانول



$C_{16}H_{19}NO_4$
الوزن الجزيئي = ٢٨٩.٣٤

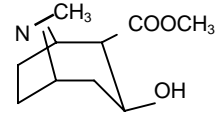
درجات حرارة الانصهار (بالدرجات المئوية)

مثيل ايكغونين
ايكغونين ميثيل استر

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
٢١٥	زيت

معاملات الذوبان (١ غرام/ملييلتر)

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
----------------------	----------------



$C_{10}H_{17}NO_3$
الوزن الجزيئي = ١٩٩.٣

درجات حرارة الانصهار (بالدرجات المئوية)

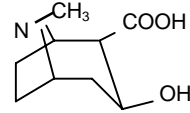
الايكغونين

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
٢٤١ (٢٤٠-٢٧٥)	١٩٨ (٢٠٥)

معاملات الذوبان (١ غرام/ملييلتر)

<u>الهيدروكلوريد</u>	<u>القاعدة</u>
قابل للذوبان	٥
قابل للذوبان قليلا	٦٧
قابل للذوبان	٢٠
	٧٥

الماء
الايثانول
الميثانول
خلات الايثيل



$C_9H_{15}NO_3$
الوزن الجزيئي = ١٨٥,٢٢

وللاطلاع على المزيد من التفاصيل المتعلقة بالمواد ، يرجى من القارئ الرجوع الى "المعجم المتعدد اللغات للمخدرات والمؤثرات العقلية الخاضعة للمراقبة الدولية" (ST/NAR/1) ، والى فهرس ميرك (Merck Index) الشائع الاستعمال .

ثانيا- انتاج الكوكايين غير المشروع

التفاصيل المبينة هنا تمثل أحد النهج في انتاج الكوكايين غير المشروع ، الذي يمكن تحقيقه بعدة طرائق . ويتوقع في الانتاج غير المشروع وجود تغيرات في التقنية والكواشف والكميات . بيد أنه لن يكون من غير المعقول افتراض أن يكون النهج العام المتبع مماثلا للنهج المبين هنا .

١ - تخلط أوراق الكوكا مع الماء ومع مادة مثل الجير ، بغية احداث تفاعل قلوي في العجينة الناتجة . ويسحق الخليط ويضاف اليه الكيروسين (أو مادة هيدروكربونية مناظرة) ويحرك الخليط .

٢ - يُزال الكيروسين وترمي أوراق الكوكا المستخلصة . ويفصل الماء المحمض باضافة الكيروسين ، بحيث تستخلص المواد شبه القلوية الى الطبقة المائية . ويزال الكيروسين . واذا كان المطلوب هو عجينة الكوكا ، يجعل الماء قلويا بواسطة الجير أو الأمونيا أو مادة مناظرة ، وهذا يؤدي الى ترسب المواد القلوانية الأكثر قاعدية . ويزال ويجفف الراسب ، الذي كثيرا ما يحتوي على أملاح غير عضوية مختلطة فضلا عن الكوكايين الخام . والناتج هو عجينة الكوكا .

٣ - ولانتاج هيدروكلوريد الكوكايين ، تذوب عجينة الكوكا في حمض الكبريتيك المخفف . ويمكن أن تضاف برمغنات البوتاسيوم في هذه المرحلة الى أن يصبح لون المحلول ورديا ثابتا . ويضاف برمغنات البوتاسيوم لتدمير ايسومرات السيناموئيل كوكايين الموجودة كشوائب في الكوكايين . ويترك المحلول ساكنا ثم يرشح . ويجعل الراشح قاعديا بواسطة الأمونيا ، فترسب قاعدة الكوكايين والمواد القلوانية الأخرى . ويرشح الراسب ويغسل بالماء ويجفف .

٤ - وتذوب قاعدة الكوكايين الخام في إيتير ثنائي الإيثيل . ويرشح المحلول ويضاف اليه حمض الهيدروكلوريك المركز والأسيتون . ويرشح هيدروكلوريد الكوكايين المترسب ويجفف .

ثالثاً- المظهر المادي والخصائص الكيميائية لورقة الكوكا والمواد غير المشروعة المحتوية على الكوكايين

يجب أن نشدد على أنه لن تكون هناك عينتان من ورقة الكوكا أو عجينة الكوكا أو هيدروكلوريد الكوكايين متماثلتين تماما من حيث المظهر المادي .

ألف - ورقة الكوكا

أوراق الكوكا تشبه في المظهر ، الى حد ما ، أوراق أشجار الغار (وهو الرند) (*Laurus nobilis*) . والأنواع المختلفة من جنس شجيرة الكوكا (أريثروكسيلون - *Erythroxyton*) تنتج أوراقا متفاوتة الحجم والمظهر . وفي جميع الأنواع يكون لون الجانب الأعلى من الورقة أدكن من لون الجانب الأسفل ، الذي يمكن أن يكون لونه أخضر رماديا . ويوجد في الجانب الأسفل من الأوراق خطان موازيان لعرق الورقة الأوسط يعتبران مميزين لورقة الكوكا .

وتتميز أوراق شجيرة الكوكا من الجنس أريثروكسيلون كوكا (*Erythroxyton coca Lam.*) بأنها كبيرة وسميكة ، وذات شكل إهليلجي عموما ، ومستدقة الرأس الى حد ما وذات لون أخضر داكن . أما أوراق شجيرة الكوكا من الجنس أريثروكسيلون نوفوغراناتنس (*Erythroxyton novogranatense*) فهي أصغر وأقل عرضا وسمكا ، كما أنها مدببة الرأس . وأوراق شجيرة الكوكا من الجنس أريثروكسيلون نوفوغراناتنس (*Erythroxyton novogranatense*) فصيلة *truxillense (Rusby) Plowman* هي أصغر وأقل عرضا حتى من هذه ، غير أنها أكثر سمكا من الأنواع الأخرى ولها لون أخضر صارخ .

باء - عجينة الكوكا

هي مسحوق ذو لون أبيض حائل أو أصفر قشدي أو أصفر رملي . ونادرا ما يكون المسحوق ناعما ، وهو يحتوي في كثير من الأحيان على كتل ، ويكون على العموم رطبا . وما لم تكن الكتل بلورية (وهذا نادر) فهي عادة تتفتت تحت ضغط قليل . ولعجينة الكوكا رائحة مميزة .

جيم - الكوكايين

على الرغم من أن الكوكايين ينتج من ناتج طبيعي يتفاوت الى حد ما ، وبعملية منقطة (أي على دفعات) يمكن أن تتباين تباينا واسعا ، فإنه قليل التباين نسبيا مقارنة بمنتجات الهيروين مثلا . ومع ذلك لا توجد عينتان من الكوكايين متطابقتان تطابقا تاما . ويكون الكوكايين في معظم الأحوال مسحوقا ذا لون أبيض أو أبيض حائل ، ويكون في كثير من الأحيان ناعما ، ونادرا ما يكون رطبا . وللكوكايين رائحة مميزة .

وغش الكوكايين بإضافة مواد أخرى إليه نادر نسبيا (ولكنه يحدث) في البلدان النامية اقتصاديا ، والمادة التي يتجر فيها دوليا اتجارا غير مشروع تكون في كثير من الأحيان ذات درجة نقاء تتراوح بين ٨٠ في المائة و ٩٠ في المائة (في شكل هيدروكلوريد الكوكايين) . وغش المادة وتحويلها لاحقا لأغراض الاتجار بها داخل البلدان المتقدمة النمو اقتصاديا اتجارا غير مشروع يتم عادة إما بإضافة مادة تخدير موضعي اصطناعية غير خاضعة للمراقبة (مثل الليدوكايين أو البروكايين أو البنزوكايين) أو مادة كربوهيدراتية (مثل المانيتول أو اللاكتوز أو الغلوكوز) . وفي أي من الحالتين لا يتغير المظهر المادي إلا قليلا ، لأن جميع مواد الغش تقريبا هي نفسها مساحيق بيضاء جافة ناعمة .

ودرجة النقاء المعتادة للكوكايين المتجر فيه في البلدان المتقدمة النمو اقتصاديا اتجارا غير مشروع هي نحو ٣٠ في المائة ، والمادة التي يتجر فيها دوليا اتجارا غير مشروع يجري غشها بإضافة نحو ثلاثة أمثال وزنها من مادة التخفيف .

وأحيانا يوجد الكوكايين في شكل مادة تحتوي على بلورات كبيرة وأحيانا عديمة اللون ("الكوكايين الصخري") . ويمكن أن تكون هذه البلورات صلبة للغاية . وعادة ما يكون بعض هذه العينات ، إن لم يكن معظمها ، مؤلفا من مادة مماثلة للكوكايين "المسحوق" المعتاد .

وإذا كانت المادة المقدمة للفحص الشرعي ليست ذات صلة مادية بالأوصاف الواردة هنا فإن هذا ، بالطبع ، لا يعني أنها ليست الكوكايين أو منتجا يحتوي على الكوكايين .

رابعاً- تحليل المواد المحتوية على الكوكايين

ألف - أخذ العينات

السبب الرئيسي لإجراء أخذ العينات هو القيام بتحليل كيميائي صحيح وذو جدوى . ولأن معظم الطرائق - النوعية والكمية - المستخدمة في مختبرات العلم الشرعي لفحص المخدرات تتطلب أخذ عينات صغيرة للغاية من المادة ، فمن الضروري للغاية أن تكون هذه العينات الصغيرة ممثلة تماما لمجموع المادة التي أخذت منها العينات . وينبغي أن يكون أخذ العينات موافقا لمبادئ الكيمياء التحليلية بصيغتها الواردة ، مثلا ، في دساتير الأدوية الوطنية أو التي تضعها منظمات مثل رابطة المحللين الكيميائيين المعتمدين .

وقد تكون هناك أحوال لا يمكن فيها ، لأسباب قانونية ، اتباع القواعد العادية لأخذ العينات والمجانسة ، وذلك مثلا اذا أراد المحلل أن يحتفظ بجزء ما من المادة المعروضة لاستخدامه بصفة دليل مرئي . ويمكن أن يلزم القيام بعملية فحص منفصلتين على كمييتين من المسحوق ، بدلا من خلط كمييتي المسحوق قبل اجراء فحص واحد للخليط ، وذلك لأن الموظف الذي قام بضبط المسحوق عرض كلا من كمييتي المسحوق على حدة وأن النظام القانوني الذي يقوم المحلل بعمله تحت ظله يتطلب وجود نتيجة فحص منفردة لكل كمية تعرض أمام المحاكم .

ومن أجل الحفاظ على الموارد القيمة والوقت ، ينبغي أن يحاول المحللون الشرعيون أن يستخدموا ، في كل المناسبات التي يمكن فيها ذلك ، طريقة معتمدة لأخذ العينات ، وبذلك يخفض عدد عمليات التحديد الكمي اللازمة . ومن أجل تيسير اتباع هذا النهج ، ربما يحتاج المحلل الشرعي الى مناقشة كل حالة على حدة مع الموظفين الذين قاموا بضبط المادة ومع رجال القانون الذين يعمل معهم .

ويصادف الكوكايين في معظم الأحوال في شكل مسحوق ناعم ، وان كانت بعض الأنواع المعروضة تحتوي على كتل يمكن أن تكون صلبة أو رخوة . ويمكن أن تكون الكتل بأي حجم . ويمكن أن تكون ضبضية الكوكايين مادة موضوعة داخل وعاء وحيد أو عبوة وحيدة ، أو يمكن أن تكون المادة موزعة على عدد من العبوات .

١ - أخذ العينات من الكميات الموجودة في عبوة وحيدة

أبسط حالة لأخذ العينات هي أن يكون الصنف المقدم للفحص هو مادة موضوعة داخل عبوة وحيدة - وفي حالة الكوكايين تكون المادة في معظم الحالات في شكل مسحوق . وينبغي ازالة المادة من الإناء أو الأغلفة ، ووضعها في كيس بلاستيكي شفاف نظيف ، وتسجيل وزنها الصافي . وبعد ذلك ينبغي مجانسة المادة مجانسة تامة قبل تطبيق الاختبارات الكيميائية المتتابعة ، وان كان بالوسع تطبيق الاختبار الافتراضي في هذه المرحلة اذا رئي أن عملية أخذ العينات أو مجانسة المادة ستكون طويلة ولا يزال يوجد شك في هوية المادة . وأبسط طريقة لمجانسة المسحوق هي رجه

رجا شديدا داخل الكيس البلاستيكي الشفاف الذي نقل اليه . واذا كان المسحوق يحتوي على كتل فيمكن تفتيتها بتمرير المسحوق خلال غرابيل متزايدة النعومة ، أو بطحنها بواسطة هاون ومدقة ، أو باستخدام جهاز تجاري لخلط أو معالجة الأغذية بعد تعديله ليناسب هذا الغرض .

وبدلا من ذلك يمكن استخدام أسلوب "التكويم والتربيع" ، على النحو التالي : تخلط المادة برجها وتحريكها . وتفتت الأجزاء الكبيرة اذا لزم ذلك ؛ ثم تسكب المادة على سطح مستو لتشكل كومة في شكل مخروط . ويسطح المخروط ثم تقسم المادة الى أربعة أقسام متساوية بواسطة خطين متعامدين . وبعد ذلك يؤخذ ربعان متقابلان للعيينة ؛ وتعاد بقية المادة الى الإناء الذي أخذت منه . واذا أريد اجراء المزيد من التكويم والتربيع بغية تخفيض حجم العينة ، تفتت الكتل أكثر ثم تخلط المادة جيدا وتسكب على سطح مستو وتقسم كما قسمت من قبل .

٢ - أخذ عينات الأصناف المؤلفة من أكثر من عبوة واحدة

ينبغي أن يفحص المحلل محتويات جميع العبوات بواسطة النظر ، وربما أيضا بواسطة اختبار بسيط للون أو بواسطة كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة ، بغية تحديد ما يلي :

١ - ما إن كانت جميع العبوات تحتوي على مادة يشتبه في أنها كوكايين أو مادة محتوية على الكوكايين ، و/أو

٢ - ما إن كانت عبوة واحدة أو أكثر تحتوي على مادة تختلف عن المادة الموجودة في غالبية العبوات . وأبسط مؤشر لذلك هو المظهر المادي للمسحوق . فاذا كان من الواضح أن عبوة واحدة أو أكثر تختلف في محتواها فينبغي فصل هذه العبوات عن غيرها واجراء تحليل منفصل لها .

وتشكل عينات الأصناف المشتملة على عبوات متعددة كما يلي :

(أ) اذا كان هناك أقل من ١٠ عبوات - تؤخذ عينات من جميع العبوات .

(ب) اذا كان هناك ما بين ١٠ عبوات و ١٠٠ عبوة - تختار ١٠ عبوات عشوائيا .

(ج) اذا كان هناك أكثر من ١٠٠ عبوة - يختار عشوائيا عدد من العبوات يساوي الجذر التربيعي للعدد الكلي للعبوات مقربا الى أعلى عدد صحيح تال .

واذا وجد أن المساحيق متطابقة فيمكن مزج محتويات عدد من العبوات ؛ ويمكن بعدئذ مجانسة مجموع المادة السائبة، وذلك - مثلا - في جهاز تجاري لمعالجة الأغذية مكيف لهذا الغرض . وبدلا من ذلك يمكن اجراء عملية التكويم والتربيع على المادة السائبة .

واذا تبين وجود أنواع مختلفة من المواد في عبوات مختلفة فينبغي تشكيل العينات لكل مجموعة فرعية على حدة بنفس الطريقة المبينة آنفا .

وتخفّض أخطاء أخذ العينات الخاصة بالأساليب الكمية إذا أخضعت كميات كبيرة من المادة الى عملية تخفيف تتابعي بواسطة المادة المذيبة . ويمكن اتباع هذا النهج اذا كان حجم العينة الكلي كبيرا . غير أنه اذا استخدمت كميات كبيرة من المادة في عملية التذويب الأولى فقد يلزم أن يضاف المذيب بواسطة أنبوب مص مدرّج وذلك لتفادي الأخطاء التي تنتج عن وجود مواد غير قابلة للتذويان . وسيكون من النادر أن تصادف من المواد غير القابلة للتذويان كميات كبيرة في عينات الكوكايين التي تضبط في البلدان النامية اقتصاديا أو في نقاط الاستيراد الى البلدان المتقدمة النمو اقتصاديا . بيد أن مواد الغش غير القابلة للتذويان تصادف كثيرا في العينات "الشارعية" التي تضبط داخل البلدان المتقدمة النمو اقتصاديا .

٣ - أخذ عينات المواد المحتوية على جسيمات كبيرة الحجم

إذا كان من السهل تحويل الجسيمات الى مسحوق فينبغي استخدام هذا النهج واتباع اجراءات أخذ العينات على النحو المبين آنفا . ويمكن القيام بالسحن بواسطة هاون ومدقة أو بواسطة جهاز لمعالجة أو خلط الأغذية أو بواسطة جهاز طحن تجاري . وإذا لم يكن من السهل تفتيت المادة فينبغي أخذ جسيمات مختلفة الأحجام عشوائيا من ثلاثة أجزاء مختلفة ، على الأقل ، من الصنف . وينبغي جمع كمية لا تقل عن غرام واحد ووزنها وزنا دقيقا واجراء الفحص عليها .

باء - تحليل أوراق الكوكا

بما أن أوراق الكوكا هي نتاج نباتي فهي تتطلب اتباع نهج تحليلي مختلف عن النهج الذي يطبق على المادة المستخلصة سواء أكانت عجينة الكوكا غير النقية أو الكوكايين الأكثر نقاء . ويمكن تطبيق أساليب أخذ العينات على أوراق الكوكا التي يتم ضبطها ، شريطة أن يغير المحلل اجراءات أخذ العينات لمراعاة اختلاف التكوين الفيزيائي لمادة الأوراق عن التكوين الفيزيائي للمسحوق . ومنهجية أخذ العينات المبينة والأساليب التحليلية المبينة تنطبق بنفس القدر ، مع تعديل طفيف ، على عجينة الكوكا أو الكوكايين .

والاتجار غير المشروع في أوراق الكوكا نادر (وإن كان يحدث) خارج بلدان العالم النامي التي تزرع فيها الكوكا . ولذلك فهذا الجزء قد أدرج في الدليل لمساعدة المحلل في الحالات النادرة التي ربما يحتاج فيها الى التعامل مع هذه المادة .

وينبغي أن يكون التعرف على أوراق الكوكا ، وكذلك مادة أوراق الكوكا المسحوقة ، بواسطة عملية مؤلفة من جزأين - جزء خاص بعلم النبات وجزء كيميائي . وفي الوضع المثالي ، ينبغي أن يكون المحلل مدربا في علم النبات وعلم الكيمياء كليهما وأن تتوافر لديه المواد المرجعية المعتادة اللازمة للتقنيتين كليهما .

١ - التعرف الفيزيائي

١ - أوراق الكوكا الكاملة

وصفت هذه المادة في الصفحة ٨ . وينبغي أن يشمل التأكد من المادة فحصها مجهريا .

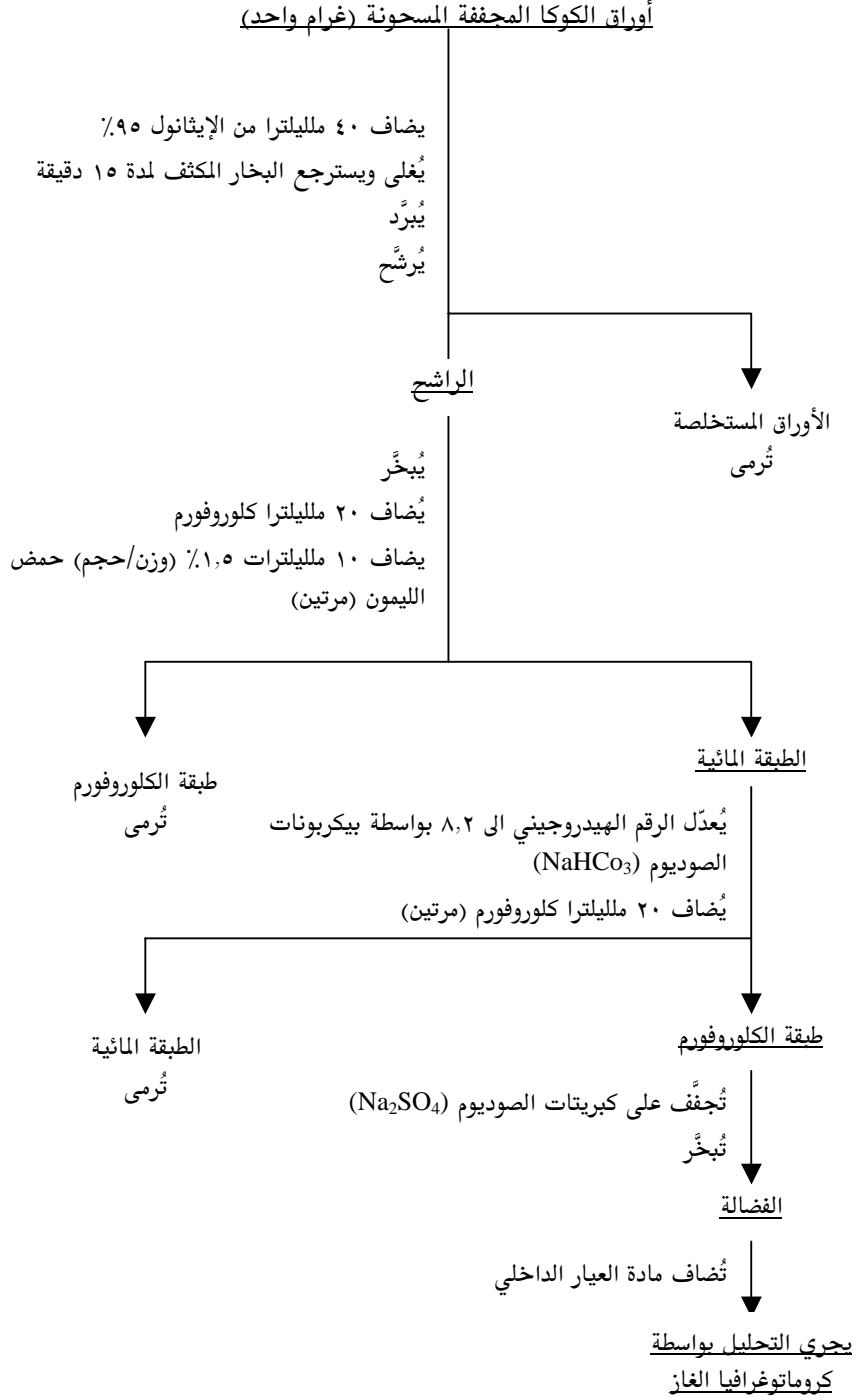
٢ - أوراق الكوكا المسحونة

يمكن التعرف عليها بالفحص المجهرى . والكتب الدراسية المعتادة التي تتناول المواد النباتية المسحونة تحتوي على قسم مكرس لأوراق الكوكا (مثلا : " Powdered Vegetable Drugs", (Jackson, B.P. and Snowden, D.W., Churchill, London, 1968, p.44).

٢ - التحليل الكيميائي لأوراق الكوكا (الكاملة أو المسحونة)

يؤدي الغمس لمدة قصيرة في الإيثانول المغلي الى الاستخلاص الفعال لأشباه القلوبات التي من نوع الإيكغونين ويقلل الى الحد الأدنى من انحلال الكوكايين . وقد وجد أن الاستخلاص بواسطة الميثانول الساخن فعال أيضا .

وثمة اجراء نظامي للاستخلاص الكمي يتمثل في اتباع المخطط المبين أدناه (المقتبس من :
(*Journal Of Ethnopharmacology*, 3 (1981). pp. 293-8).



وإذا كان الاستخلاص الكمي لأشباه القلوبيات غير لازم فقد تكفي عملية استخلاص قصيرة في درجة حرارة الغرفة . ويمكن طحن الأوراق (التي يفضل أن تكون مقطعة أو مسحونة) مع الإيثانول أو الميثانول في هاون .

ويخضع المستخلص الكحولي لعملية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من أجل التحليل الكمي لأوراق الكوكا ، أو (إذا كان قد جرى الاستخلاص الكمي) يمكن أن تخضع لعملية كروماتوغرافيا الغاز والسائل أو كروماتوغرافيا السوائل العالية الأداء بغية تقدير محتوى الأوراق من الكوكايين .

جيم - تحليل عجينة الكوكا والكوكايين

١ - التحليلات الافتراضية للكوكايين

(أ) اختبار اللون

يجب أن نشدد على أن النتائج الموجبة لاختبارات اللون ليست سوى مؤشرات افتراضية على احتمال وجود الكوكايين. واختبارات اللون للكوكايين قابلة بوجه خاص للتوصل إلى نتائج موجبة كاذبة. فهناك مواد أخرى كثيرة، غير ضارة في كثير من الأحيان، وغير خاضعة للمراقبة بموجب التشريع الوطني أو المعاهدات الدولية، يمكن أن تعطي ألوانا مماثلة عند استخدام كواشف الاختبارات. وهناك عدد من المواد الأخرى هو إما مواد أخرى خاضعة للمراقبة، تصادف كثيراً في شكل مساحيق بيضاء (مثلاً الميثاكوالون)، أو مواد التخدير الموضعي الاصطناعية التي كثيراً ما يستعاض بها عن الكوكايين في الاتجار غير المشروع. ويجب على المحلل أن يؤكد تلك النتائج باستخدام تقنية (أو تقنيات) بديلة.

وينبغي فحص جميع كواشف اختبار اللون بعناية بغية التأكد من أنها لم تتحلل. فكواشف اختبار اللون التي يكون لونها - هي نفسها - قد تغير يمكن أن تؤدي إلى التوصل إلى استنتاجات خاطئة عن طبيعة المادة التي يجري اختبارها.

واختبار اللون المبين أدناه يعرف باسم اختبار سكوت (Scott)، وهو كما يلي:

الكواشف

المحلول ١- ٢ في المائة كوبالت ثيوسيانات (Co(CNS)₂) - يذاب في الماء ثم يخفف بنسبة ١:١ باستخدام ٩٦ في المائة غليسرين (من الرتبة الصيدلانية).

المحلول ٢- حمض الهيدروكلوريك (المركز).

المحلول ٣- كلوروفورم.

الطريقة

يجب ألا تزيد كمية مادة الاختبار على الكمية الكافية لتغطية حافة سكين بسط المعجون الدقيقة.

الخطوة ١ توضع مادة الاختبار في أنبوبة اختبار وتضاف إليها خمس قطرات من المحلول ١ ويرج المزيج. وإذا كان الكوكايين موجوداً، سيتكون فوراً لون أزرق. وإذا لم يظهر لون أزرق، يضاف المزيد من مادة الاختبار. وإذا لم يظهر لون أزرق برغم ذلك، تكون العينات غير محتوية على الكوكايين.

الخطوة ٢ تضاف قطرة واحدة من المحلول ٢ ويرج المزيج. وعندها سيختفي اللون الأزرق، وينبغي أن يشاهد محلول وردي رائق. وإذا لم يختف اللون الأزرق، تضاف قطرة ثانية (لا أكثر) من المحلول ٢.

الخطوة ٣ تضاف عدة قطرات من المحلول ٣ (الكلوروفورم) ويرج المزيج. وإذا كان الكوكايين موجوداً سيتحول لون طبقة الكلوروفورم إلى الأزرق الصارخ.

النتائج

يعطى الفنسيكليدين وثنائي البوكايين والبوتاكايين والميثابيريدين نفس اللون الذي يعطيه الكوكايين في الخطوة ١، وهذه المواد جميعها تميز من الكوكايين بالخطوة ٣، التي فيها لا يعطي سوى الكوكايين طبقة الكلوروفورم الزرقاء.

ملاحظات

١- الكميات التي تستخدم في الخطوتين ١ و٣ ليست حاسمة الأهمية. غير أن نسبة المحلول ١ إلى المحلول ٢ هي حاسمة الأهمية. فإذا أضيفت كمية زائدة من حمض الهيدروكلوريك إلى المحلول ١، بعد ظهور اللون الأزرق عند وجود الكوكايين، سينتج لون أزرق بدلاً من اللون الوردي؛ وهذا اللون الأزرق لن يستخلص إلى طبقة الكلوروفورم. وإذا استخدمت كمية زائدة من الكوكايين في الخطوة ١، سيلزم عندئذ أحياناً أن تضاف قطرتان من حمض الهيدروكلوريك؛ ولا ينبغي أن يضاف أكثر من القطرتين.

٢- ينجح الاختبار حتى إذا كانت العينات تحتوي على نسبة ١ في المائة فقط من الكوكايين.

٣- ثبت أن العمر التخزيني للمحلول ١ لا يقل عن ستة أشهر.

(ب) اختبار الرائحة

التحذير الذي ذكر بشأن اختبارات اللون ينطبق بنفس القدر على اختبار الرائحة الخاص بالكوكايين.

الكاشف

هيدروكسيد الصوديوم الميثانولي أو هيدروكسيد البوتاسيوم الميثانولي (غرام واحد من هيدروكسيد البوتاسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم يذاب في ٢٠ مليلترا من الميثانول).

الطريقة

تبل مادة الاختبار المجففة بلاً تماماً بالكاشف، وبعد الانتظار لتبخّر الكحول الزائد تقارن الرائحة المميزة للعينة بالرائحة المميزة لمادة الكوكايين العيارية.

ملاحظات

١- جرى اختبار أكثر من مائة مادة للتحقق من إمكانية التداخل، ولم تصدر نتيجة موجبة إلا من البيبروكايين (وهو أيضاً أستر بنزواتي). وتصدر أيضاً عن مواد أمينية معينة، مثل المواد الأمفيتامينية، رائحة ضعيفة تشبه رائحة السمك.

٢- حساسية هذا الاختبار أشد من حساسية الاختبارات الميدانية الموجودة حالياً، مثل اختبار سكوت.

٣- يجب الحفاظ على العينة والكاشف خاليين من الماء، الذي يؤثر في التفاعل.

٤- الأمثل هو إجراء الاختبار بالتزامن من اختبار مادة كوكايين عيارية ثم مقارنة الرائحتين.

(ج) اختبار البلورات الدقيقة

التحذيرات التي ذكرت بشأن اختبالي اللون والرائحة تنطبق بنفس القدر على اختبار البلورات الدقيقة.

اختبار كلوريد البلاتين

الكاشف

يذاب غرام واحد من كلوريد البلاتينيك في ٢٠ مليلتراً من الماء.

الطريقة

يوضع نحو ملليغرامين من العينة على شريحة المجهر وتذاب في قطرة واحدة من حمض الهيدروكلوريك. وتضاف قطرة واحدة من الكاشف. وتفحص البلورات الناتجة بالمجهر مع التكبير إلى نحو ١٠٠ ضعف. وينبغي تحليل كوكايين عياري في الوقت نفسه. ويمكن تغيير نسب تخفيف مادة الاختبار أو حمض الهيدروكلوريك بغية التوصل إلى النتائج المثلى.

٢- اختبارات الأنيونات المرتبطة بالكوكايين

(أ) اختبارات الذوبانية

الطريقة

١- يذاب جزء (غرام واحد تقريباً) من المسحوق أو المادة في نحو ٥ ملليلترات من الماء المقطر أو المزال التآين. وفي حالة الضبطيات الصغيرة، يستخدم ٠,١ غرام مع ٠,٥ ملليلتر من الماء.

٢- يذاب جزء (غرام واحد تقريباً) من المسحوق أو المادة في نحو ٥ ملليلترات من الايثانول. وفي حالة الضبطيات الصغيرة، ينبغي استخدام ٠,١ غرام مع ٠,٥ ملليلتر من الايثانول. وسيوضح من ذلك وجود أي مواد لا تذوب في الايثانول، مثل المواد الكربوهيدراتية. والمواد الكربوهيدراتية منخفضة الذوبانية في الايثانول.

ملاحظة

أفيد ما يكون هذا الاختبار عندما يكون حجم العينة كبيراً ويكون بالوسع استخدام كمية كبيرة من المسحوق دون حدوث تخفيض خطير في الكمية الإجمالية التي يمكن عرضها على المحكمة. ويمكن استخدام الاختبار في حالة العينات الصغيرة بتخفيض كمية مادة الاختبار وكمية المذيب.

(ب) اختبارات الترسيب

الكواشف

١- حمض النيتريك: مركز (يحتوي على ٧٠ في المائة وزن/وزن HNO_3)

٢- حمض الهيدروكلوريك: مركز (يحتوي على ٣٥-٣٨ في المائة وزن/وزن HCl)

٣- محلول الأمونيا المخفف: يحتوي على نحو ١٠ في المائة وزن/وزن NH_3 ، ويجهز بتخفيف محلول الأمونيا المركز (٣٧٥ مليلترًا من المحلول المركز يضاف إليها الماء حتى تبلغ الكمية لترًا واحدًا).

٤- محلول نترات الفضة: محلول ٥,٠ في المائة وزن/حجم من نترات الفضة في الماء.

٥- محلول كلوريد الباريوم: محلول ١٠,٠ في المائة وزن/حجم من كلوريد الباريوم في الماء.

النتائج

الكلوريدات

تنتج محاليل الكلوريدات، عند معالجتها بمحلول نترات الفضة، راسبًا متخثرًا أبيض لا يذوب في حمض النيتريك ولكن يذوب، بعد غسله في الماء غسلًا جيدًا، في محلول الأمونيا المخفف، ويرسب منه بإضافة حمض النيتريك.

الكبريتات

تنتج محاليل الكبريتات، عند معالجتها بمحلول كلوريد الباريوم، راسبًا أبيض لا يذوب في حمض الهيدروكلوريك.

ومنتجات الكوكايين غير المشروعة القابلة للذوبان في الماء توجد دائمًا في شكل الملح الكلوريدي؛ ومن النادر للغاية وجود أي أنيون آخر، وإن كانت الكبريتات قد وجدت في بعض الحالات. وينبغي التثبت من هذا الاختبار، إن أمكن ذلك، بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و/أو طرائق حيود الأشعة السينية.

ويتوقع أن يكون المسحوق أو المادة قابليين للذوبان تمامًا في الايثانول لمعظم عينات الكوكايين المشتبه فيها. ووجود بلورات عديمة اللون غير قابلة للذوبان هو مؤشر يدل على احتمال أن الكوكايين قد جرى غشه بواسطة مادة كربوهيدراتية مثل اللاكتوز. ويمكن ترشيح المادة غير القابلة للذوبان وتجفيفها واخضاعها للمزيد من الاختبار، بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء مثلاً. ويمكن أن تدل كمية المادة غير القابلة للذوبان دلالة تقريبية على مدى غش الكوكايين، ولكن يجب أن يلاحظ أن جميع المواد الكربوهيدراتية قابلة للذوبان في الايثانول بدرجات متفاوتة.

٣- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للكوكابين

(أ) الأسلوب العياري

الطلاء: جلّ السيليكا G منشط، على ألواح مدعمة بالزجاج؛ ويحتوي الطلاء على مادة مضافة متفلورة تتفلور عند ٢٥٤ نانومتر.

سمك الطبقة: ٠,٢٥ ملليمتر.

ينبغي خزن الألواح في حالة جفاف، فوق جلّ سيليكاز أزرق، داخل وعاء تجفيف، وينبغي حمايتها من الأبخرة الكيميائية. وينبغي أن يكون تنشيط الألواح قبل استخدامها عند درجة حرارة ١١٠ مئوية لمدة لا تقل عن ٣٠ دقيقة.

حجم اللوح: ٢٠ سم × ٢٠ سم؛ أو ٢٠ سم × ١٠ سم؛ أو ١٠ سم × ٥ سم؛ ويتوقف الاختيار على عدد العينات التي سيجري تطهيرها بالتزامن.

نقطة بداية الشوط = "خط التبقيع": ١ سم من أسفل اللوح.

عمق مذيب التطهير في خزان كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة: لا يزيد على ٠,٥ سم، ولا يقل عن ٠,٣ سم.

المسافة بين الوضعات ("نقاط التبقيع"): عادة ١ سم، ولا تقل عن ٠,٨ سم على الاطلاق. ويجب أن توضع البقع على بعد ١,٥ سم على الأقل من حافة اللوح، بغية التغلب على "تأثير الحافة".

طول الشوط: الطول الأمثل هو ١٠ سم، لأن هذا الرقم يسمح بحساب قيم R_f بسهولة (الطريقة ١ أدناه). ولكن إذا كانت قيم R_f غير مطلوبة فهناك نهج بسيط هو السماح للمذيب بأن يتطهر إلى قمة لوح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة. وفي هذه الظروف، ترتب الألواح بحيث لا يزيد التطهير الأقصى على ١٠ سم (الطريقة ٢ أدناه).

الطريقة ١

في حالة الألواح بحجم ٢٠ سم × ٢٠ سم، يرسم خط على بعد ١١ سم من "نهاية التبقيع"، وهذا يعطي تطهيراً لمسافة ١٠ سم للبقع التي توضع على بعد ١ سم من القاع.

الطريقة ٢

توضع ألواح بحجم ٢٠ سم × ١٠ سم و ١٠ سم × ٥ سم في خزان كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، بحيث تكون الجوانب التي طولها ١٠ سم عمودية، ويسمح للمذيب بالانسياب إلى قمة اللوح؛ وينتج عن ذلك تظهير لمسافة ٩ سم.

ومن المهم في الطريقتين كليهما أن يرصد المحلل تقدم المذيب؛ ويجب إبعاد الألواح من خزان كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة حالما يصل المذيب إلى "خط التظهير" أو قمة لوح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، وبغير ذلك ستنتج بقع غير مركزة.

حجم البقع: ينتشر المحلول الذي يوضع على اللوح إلى الخارج من "نقطة التبقيع". وينبغي الحد من انتشار السائل على هذا النحو بقدر الإمكان، وبغير ذلك ستنتج أثناء التظهير بقع غير مركزة. ولا يزيد الحجم المثالي لنقطة التظهير على ملليمترين في القطر. ولتحقيق ذلك، قد يلزم وضع السوائل في شكل أجزاء صغيرة بدلا من وضعها بواسطة رشّة واحدة من جهاز التبقيع. ويمكن تجفيف الأجزاء الصغيرة بواسطة الهواء الحار أو البارد فيما بين الرشّات. وإذا استخدم الهواء الحار فيجب العناية بالتأكد من أن لا يكون أي من مكونات المزيج الذي يجري فحصه غير ثابت حرارياً.

خزان كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة وغطاؤه: يفضل أن يكون كلاهما من زجاج نقي؛ وينبغي أن يكون الخزان مبطناً بورق ماز، للمساعدة على التشبع. وينبغي أن يكون الغطاء محكم السد، للتقليل إلى الحد الأدنى من تبخر المذيب. ويمكن أن يكون الزجاج مسنّفاً و/أو أن توضع مسحة من جلّ البترول على الحافة.

مذيب التظهير: إذا كان المذيب خليطاً، فينبغي إعداده بدقة بقدر الإمكان وذلك باستخدام اسطوانات القياس بعناية. وإذا كانت نفس نظم الإذابة تستخدم يومياً فقد يكون من الملائم الحصول على كل مكون بواسطة جهاز توزيع أوتوماتي. ويمكن أن يتم المزج داخل خزان كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة. وينبغي أن يوضع المذيب، سواء أكان خليطاً أو محتويّاً على مكون واحد، داخل خزان كروماتوغرافيا قبل وقت يكفي لاتاحة تحقيق التشبع. وفي حالة الخزانات المبطنّة بالورق، ينبغي أن يستغرق ذلك نحو خمس دقائق.

ومن المهم ملاحظة أنه، بالنسبة لنظم تظهير معينة، يجب تجديد المذيب بعد كل تظهير، أو على الأقل بعد كل شوطين أو ثلاثة.

مذيبات التنظيف

النظام ألف:	كلوروفورم	٢٥ في المائة بالحجم
	ديوكسان	٦٠ في المائة بالحجم
	خلات الإيثيل	١٠ في المائة بالحجم
	أمونيا (٢٩ في المائة)	٥ في المائة بالحجم
النظام باء:	ميثانول	١٠٠ جزء بالحجم
	أمونيا (٢٩ في المائة)	١,٥ جزء بالحجم
النظام جيم:	سيكلوهيكسان	٧٥ في المائة بالحجم
	توليولين	١٥ في المائة بالحجم
	أمين ثنائي الإيثيل	١٠ في المائة بالحجم

تحضير المحاليل التي ستوضع على لوح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

عينات الكوكايين غير المشروع

بتركيز ١ ملليغرام لكل مليلتر في الميثانول.

المحاليل العيارية*

جميعها تحضر بتركيز ١ ملليغرام لكل مليلتر في الميثانول.

الفحص البصري

يجب تجفيف الألواح قبل الفحص البصري. ويمكن عمل ذلك في درجة حرارة الغرفة أو باستخدام هواء ساخن، وهذا أسرع. وفي الحالة الأخيرة، يجب العناية بأن لا يكون أي من المكونات الهامة غير ثابت حرارياً. ومن المهم للتنظيف السليم للألوان أن تزال من اللوح جميع آثار الأمونيا أو المواد القاعدية الأخرى.

* ملحوظة: شكل العيارات المستخدمة، سواء أكان ملحا أو قاعدة، غير مهم. ويكفي استخدام أي من الشكلين؛ فعلى ألواح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة تتحرك المركبات دائما في شكل قاعدة حرة.

طرائق الفحص البصري

- ١- ضوء فوق بنفسجي بطول موجي ٢٥٤ نانومتر.
- ٢- كاشف يودوبلاتينات البوتاسيوم المحمض.
- ٣- كاشف دراغندورف (مونييه).

تحضير كواشف الرش

كاشف يودوبلاتينات البوتاسيوم المحمض

يذاب ٠,٢٥ غرام من الكلوريد البلاينيك وه ٥ غرامات من يوديد البوتاسيوم في الماء ليصبح الحجم ١٠٠ مليلتر، ويضاف ٢ مليلتر من حمض الهيدروكلوريك المركز.

كاشف دراغندورف

يخلط ٢ غرام من تحت نترات البزموت و٢٥ مليلترا من حمض الخليك (الجليدي) المركز و١٠٠ مليلتر من الماء لانتاج المحلول (١)؛ ويذاب ٤٠ غراماً من يوديد البوتاسيوم في ١٠٠ مليلتر من الماء لانتاج المحلول (٢).

يخلط ١٠ مليلترات من المحلول (١) و١٠ مليلترات من المحلول (٢) و٢٠ مليلترا من حمض الخليك (الجليدي) المركز و١٠٠ مليلتر من الماء لانتاج كاشف دراغندورف.

النتائج

قيم $R_f \times 100$:

نظام التطهير			المركب
ألف	باء	جيم	
٨١	٥٩	٥٦	الكوكايين
صفر	٨٤	صفر	الإيكغونين
٦١	٦٥	٤٤	المثيل إيكغونين
صفر	٢٥	صفر	البنزويل إيكغونين
٨٣	٥٩	٥١	السينامويل كوكايين
٦٣	٥٦	٢٥	التتراكاين
٧٧	٨٠	١١	البنزوكايين
٧٧	٦٩	٥٥-٤٠ (خ)	الليدوكايين
٦١	٤٩	٦٩	البثيدين
٨١	٧٨	٣٨	الميثاكالون
٧٥	٤٥-٣١ (خ)	٧٤	الميثادون
٦١	٥٥	١٦-٨ (خ)	البروكايين

(خ) = يظهر خط، وليس بقعة، على لوح الكروماتوغرافيا.

٤ - كروماتوغرافيا الغاز والسائل للكوكايين

(أ) أسلوب العمود المعبأ

جهاز الكشف	كاشف التأين اللهبى (FID) (هيدروجين بتدفق ٣٠ مليلترا في الدقيقة، هواء بتدفق ٤٥٠ مليلترا في الدقيقة).
العمود	٦ أقدام (أو متران)، القطر الداخلي ٢-٤ ملليمترات.
التعبئة	SE-30؛ OV-1؛ OV-17.
الغاز الحامل	نيتروجين بتدفق ٣٠ مليلترا في الدقيقة.
ظروف العمل	درجة حرارة الحاقن: ٢٢٠ درجة مئوية.
	درجة حرارة الفرن: ٢٢٠ درجة مئوية.
	درجة حرارة جهاز الكشف: ٣٠٠ درجة مئوية.

tetraphenylethylene أو n-tetracosane	العيار الداخلي
N,O bis-trimethylsilyacetamide (BSA)	عامل الاشتقاق
.N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA) أو	

تهيئة الأعمدة المعبأة

يجب تهيئة جميع الأعمدة المعبأة قبل استعمالها. وعادة تكون درجة الحرارة التي تجرى فيها التهيئة أعلى بمقدار ٣٠ درجة مئوية على الأقل من درجة الحرارة التي سيجرى فيها التحليل، إلا إذا كان ذلك سيزيد على درجة حرارة التشغيل العليا للعمود التي حددها الصانع. وفي هذه الحالة يجب استخدام فارق حراري أقل وإطالة مدة التهيئة كثيراً. فمثلاً: للعمود الذي ينبغي أن يستخدم عند درجة حرارة ٢٣٥ مئوية، والذي درجة حرارة التشغيل العليا له ٣٠٠ مئوية، تكون درجة الحرارة المثالية للتهيئة ٢٧٠ مئوية. ومدة التهيئة المعتادة هي ليلة كاملة، أو ١٥ ساعة على الأقل. وإذا كان الحد الأقصى الموصى به للعمود في هذا المثال هو ٢٨٠ درجة مئوية فينبغي إجراء التهيئة عند ٢٦٠ درجة مئوية ولمدة ٣٠ ساعة.

قد يلزم لبعض الأعمدة أن تكون التهيئة من مساء يوم الجمعة إلى صباح يوم الاثنين. وأثناء التهيئة، يمرر الغاز الحامل، الذي سيستخدم على سبيل التجربة، عبر العمود بنفس معدل التدفق الذي يستخدم في التحليل، أي: النيتروجين بتدفق ٣٠ ملليلتر في الدقيقة مقاساً في درجة حرارة التهيئة. ومن الضروري أثناء التهيئة عدم توصيل نهاية عمود كروماتوغرافيا الغاز بمدخل جهاز الكشف الخاص بكروماتوغرافيا الغاز. والسبب في ذلك هو أن السيليكا تنزف، أثناء التهيئة، من الجزء الصلب من الطور الثابت وتتراكم سريعاً داخل جهاز الكشف. ومن شأن ذلك أن يؤثر تأثيراً شديداً في استجابة جهاز الكشف وأن يؤدي في النهاية، في حالة كاشف التأين اللهب، إلى منع احتراق الهيدروجين وذلك بسد مدخل الموقد. وفي التشغيل العادي تنزف السيليكا من عمود كروماتوغرافيا الغاز، وانسداد موقد كاشف التأين اللهب هو من أشيع أسباب تدهور استجابة جهاز الكشف. وفي هذه الظروف، يوجد نهج بسيط هو رفع درجة حرارة تشغيل جهاز الكشف بمقدار يصل إلى ما بين ٥٠ و ١٠٠ درجة مئوية (إذا كان ذلك في نطاق قدرة جهاز كروماتوغرافيا الغاز). والغرض من ذلك هو احتراق السيليكا المترسبة وتطايرها. وإذا لم ينجح ذلك فيكون الحل الوحيد هو إزالة الموقد من كاشف التأين اللهب وإزالة رواسب السيليكا ميكانيكياً. وقد ثبتت فعالية الغسل بالماء والمنظفات والمسنقرات ثم التجفيف بواسطة مذيبات عضوية.

الطريقة

يحضر محلول هيدروكلوريد الكوكايين العياري بتركيز ٤٠ ملليغرام لكل ١٠٠ ملليلتر في الايثانول أو الميثانول.

ويعالج الكوكايين غير المشروع بنفس الطريقة، باستخدام عينة لا تقل عن ٢٠ ملليغراما للتوصل إلى تركيز للكوكايين يساوي تقريباً تركيز المحلول العياري. وللإطلاع على طريقة الاشتقاق، انظر أسلوب العمود الشعري. ويحقق ما بين ميكرولترين وه ميكرولترات حسب الاقتضاء.

ويمكن حساب المحتوى من أي مكون (النسبة المئوية) باستخدام الصيغة العامة التالية:

$$C_x \% = \frac{C_{r.std.}}{100 C_{sam}} \times \frac{A_x / \text{int.std.in sam. chrom}}{A_{r.std.} / A_{\text{int.std.in std. chrom.}}}$$

حيث

المحتوى من المكون (×) في العينة (وزن/وزن في المائة). = C_x%

تركيز المادة (×) في المحلول العياري المرجعي (وزن/وزن في المائة). = Cr. std.

مجال الذروة للمادة (×) أثناء إجراء كروماتوغرافيا العينة. = A_x

مجال الذروة للعيار الداخلي المحصل عليه أثناء إجراء كروماتوغرافيا العينة. = A_{int.std.in sam. Chrom.}

مجال الذروة للعيار الداخلي الذي يحصل عليه أثناء إجراء كروماتوغرافيا المحلول العياري. = A_{int.std.in std. Chrom.}

تركيز العينة (وزن/حجم في المائة). = C_{sam.}

(ب) أسلوب العمود الشعري

العمود	OV-1 - عمود شعري من السيليكا المنصهرة المرتبطة كيميائياً
سمك الطبقة الرقيقة	٠,١٥ ميكرون
الطول	٢٥ متراً بقطر داخلي ٠,٣٢ ملليمتر
الغاز الحامل	هيدروجين
معدل التدفق	٢ ملليلتر في الدقيقة
معدل الانشطار	٥٠:١

جهاز الكشف كاشف التأين اللهبى
درجات حرارة التشغيل الحاقن ٢٥٠ درجة مئوية.
جهاز الكشف ٢٨٠ درجة مئوية.
البرنامج يبدأ عند ١٥٠ درجة مئوية، ويزداد فوراً بمعدل ٩
درجات مئوية في الدقيقة ليصل إلى ٢٨٠ درجة مئوية.
تحضير العينة: تخلط ٣-٤ ملليغرامات من العينة و١-٢ ملليغرام من العيار الداخلى (n-C₂₄H₅₀)
و١ ملليلتر كلوروفورم، و٢,٠ ملليلتر بيريدين و١,٥ ملليلتر MSTFA (عامل اشتقاق) (silylating
reagent)، وتسخن بدرجة حرارة ٧٠ مئوية لمدة ١٠ دقائق.
الحجم الذي يحقن: ١ ميكرو لتر.

٥- كروماتوغرافيا السوائل العالية الأداء للكوكابين

شروط العمل

العمود ١٦٠ ملليمترًا بقطر داخلي ٥.٠ ملليمترات
مادة التعبئة أوكتاديسيل - سيليكس من رتبة كروماتوغرافيا السوائل العالية الأداء
٥ ميكرون

الطور المتحرك

الميثانول (٣٠٠ ملليلتر)، وماء (٧٠٠ ملليلتر)، ١ في المائة (حجم/حجم)
حمض الفسفوريك (١٠٠٠ ملليلتر)، و-n-هكسيل أمين (١٠.٧١ غرامات؛
١٤ ملليلترًا) الرقم الهيدروجيني = ٢.٥.

الشاطف بء

الميثانول (١٠٠٠ ملليلتر)، و١ في المائة (حجم/حجم) حمض الفسفوريك
١٠٠٠ ملليلتر، و-n-هكسيل أمين (١٠.٧١ غرامات؛ ١٤ ملليلترًا) الرقم
الهيدروجيني = ٢.٨.

يحضر حمض الفسفوريك (١ في المائة) بإذابة حمض الفسفوريك المركز (١٧ غراماً) في الماء
المقطر (١٠٠٠) ملليلتر.

إزالة الغازات من الطور المتحرك

يجب قبل بدء التحليل إزالة غاز الغلاف الجوي الذائب في الطور المتحرك. وإذا لم
يحدث ذلك فإن الغاز يخرج من المحلول ويشكل فقاعات صغيرة إما في الأنابيب التي توصل بين
خزان المذيب ورأس المضخة (أو رؤوس المضخات) أو داخل أسطوانة (أسطوانات) رأس المضخة
(رؤوس المضخات). وفي أي من الحالتين، ولا سيما في الحالة الأخيرة، سيتوقف الضخ وسيتقوض
التظهير الكروماتوغرافي.

وأبسط طريقة لإزالة الغاز الذائب هي غمر المزيج الشاطف في مغطس فوق صوتي بقدرة
عالية لمدة لا تقل عن ١٠ دقائق. وثمة مشكلة قد تنشأ عند استخدام هذا النهج وهي أن ماء
المغطس فوق الصوتي قد يصبح دافئاً أثناء المدة الطويلة التي تستغرقها إزالة الغاز، ويمكن أن
تنتقل الحرارة إلى الشاطف. ومن شأن إضافة الثلج إلى الماء في المغطس فوق الصوتي أن تؤدي إلى
إبقاء الشاطف في درجة الحرارة المحيطة. وإزالة الغاز بهذه الطريقة يمكن أداؤها في الموقع بتدبير
استخدام مغطس فوق صوتي مكرس لهذا الغرض يشكل جزءاً من مجمل نظام كروماتوغرافيا
السوائل العالية الأداء. ويوضع خزان المذيب داخل المغطس فوق الصوتي. وينبغي أن تكون مدد
إزالة الغاز متواترة وقصيرة نسبياً، ويمكن أن تكون هذه المدد بين كل تظهير كروماتوغرافي وآخر.
ويجب عند إزالة الغاز أن يوضع في الاعتبار تركيب الشاطف. فالمكونات السريعة التطاير بوجه

خاص و/أو التي لا تشكل سوى نسبة قليلة من الشاطف لا ينبغي تعريضها عدة مرات لعملية إزالة الغاز. ومن الضروري إبقاء خزان الشاطف مغلقاً أمام الغلاف الجوي بغية تفادي مشكلة الغازات الدائبة.

وقد ادعى أن الأسلوب فوق الصوتي ليس فعالاً تماماً، وأن الطريقة الكفؤة الوحيدة لإزالة الغازات من الشواطف هي تمرير غاز الهليوم أو غاز الأرغون ببطء عبر المحلول. وهذه الطريقة أيضاً يمكن تنفيذها في الموقع عن طريق توصيل اسطوانة من غاز الهليوم أو الأرغون بالأنابيب إلى خزان المذيب. ويمكن إجراء الإزالة المتكررة للغازات بين عمليات التطهير الكروماتوغرافي. ومن المهم إبقاء خزان المذيب في جو من الغاز الخامل المختار لإزالة الغاز.

معدل التدفق ٢,٠ مليلتر في الدقيقة لكلا الشاطفين.

الكشف ضوء فوق بنفسجي بطول موجي من ٢٣٠ نانومتر.

تحضير العينة تذاب جميع المواد في الشاطف الملائم.

المحاليل العيارية يذاب ١ ملليغرام تقريباً من أي من المواد التالية في ١٠ ملليلترات من الشاطف:

الكوكابين

مقرون-سينامويل كوكابين

ترانس-سينامويل كوكابين

بروكابين

ليغنوكابين

أميلوكابين

بوتاكابين

بنزوكابين

حجم الحقن ٢٠ ميكروتر بواسطة حاقن حلقي.

الحساب الكمي حسب مجالات الذروة، باستخدام طريقة العيار الداخلي أو طريقة العيار الخارجي.

النتائج

فيما يلي ترتيب الشطف ومعدلات الموسعة (capacitance) المناظرة (K')* للشايط
ألف :

٠,٠	بروكايين
٠,٧٩	ليغنوكايين
٢,٦٨	كوكايين
٦,٣	مقرون-سينامويل كوكايين
٧,١٩	اميلوكايين
٨,٩٧	بوتاكايين
١٠,٦٥	ترانس-سينامويل كوكايين
٢٠,٠٦	بنزوكايين

$$\frac{t_r - t_0}{t_0} = K' \text{ معدل الموسعة } *$$

حيث

t_r = وقت شطف المركب

t_0 = وقت شطف المادة غير المحتجزة (حقنة الميثانول)

٦- التحليل الطيفي للكوكابين بالأشعة تحت الحمراء

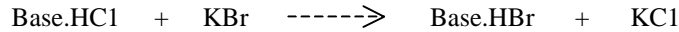
إعداد العينة

١- طريقة القرص الهاليدى

يخلط نحو ٢ ملليغرام من المادة الجافة المسحوقة سحقاً ناعماً مع حوالي ٢٠٠ ملليغرام من هاليد قلوي، ويطنح إما ميكانيكياً في مطحنة كرة عقيق أو باليد في هاون عقيق، ويضغط حتى يصبح قرصاً رقيقاً. والأمثل هو انتاج قرص شفاف بقدر الإمكان.

وفي الأصل كان بروميد البوتاسيوم هو الهاليد القلوي الذي يستخدم، ويشار إلى هذا الأسلوب في كثير من الأحيان بعبارة "طريقة قرص بروميد البوتاسيوم". كذلك استخدم كلوريد البوتاسيوم على نطاق واسع، ويعتبر في كثير من الأحيان أفضل من بروميد البوتاسيوم لأنه أقل امتصاصاً للرطوبة. وأياً كان الهاليد المستخدم فالأفضل أن يكون من "عيار الأشعة تحت الحمراء" ("IR standard") ويجفف في درجة حرارة ١٠٥ مئوية لمدة لا تقل عن ساعة واحدة، ويخزن فوق مادة مجففة قوية (مثلاً خامس أكسيد الفسفور) في جهاز تجفيف. ومن المقبول استخدام هاليدات من الرتبة التحليلية، تسحق لتصبح بنفس درجة مادة "عيار الأشعة تحت الحمراء"، وتجفف بنفس الدرجة.

والعيب الرئيسي في هذه الطريقة هو الحاجة إلى معدات ضغط الأقراص. غير أنه يوجد حالياً عدد من نظم ضغط الأقراص متوافرة تجارياً ومعقولة التكلفة للغاية مقارنة بتكلفة الفوتومتر الطيفي للأشعة تحت الحمراء. وثمة عيب آخر هو إمكانية إنتاج طيف خاطئ إذا حدث تحلل مزدوج أثناء إعداد القرص:



ولذلك ينبغي فحص المواد الهيدروكلوريدية دائماً في كلوريد البوتاسيوم وليس في بروميد البوتاسيوم. وينبغي إجراء اختبار الأنيون باستخدام مفاعلات الترسيب قبل إجراء التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

والميزة الرئيسية لطريقة قرص الهاليد هي أنها، لا تسبب تداخلاً في الطيف الناتج على شرط كون مشتت الهاليد خالياً من الماء. وثمة ميزة صغرى أخرى هي أن الأقراص يمكن أن تخزن لمدة غير محدودة إذا مورست العناية بها. ويمكن أن يكون ذلك هاما في أية إجراءات قانونية لاحقة. كذلك فإن المادة التي يجري فحصها يمكن استردادها من القرص الهاليدى لإجراء مزيد من الإختبارات.

٢- طريقة القرص الهاليدي البالغ الصغر

توجد قوالب صب متوافرة تجارياً يمكن أن تنتج أقراص هاليدية بقطر لا يزيد على ملليمتر واحد. وفي هذه الحالة، لا بد أن تنخفض كمية الهاليد انخفاضاً هائلاً (إلى نحو ١ ملليغرام). ومعظم التطبيقات التي يستخدم فيها هذا الأسلوب هي في استعمال الأشعة تحت الحمراء لفحص المكونات المجهولة التي شطفت من ألواح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة. ويمكن أن يستخدم هذا الأسلوب أيضاً إذا كان لدى المحلل أقل من ملليغرام واحد من العينة.

٣- طريقة مسحوق النوجول (طريقة البرافين السائل)

تطحن العينة (٢-٣ ملليغرامات) لتصبح مسحوقاً ناعماً، وتخلط مع قطرة واحدة من البرافين السائل، وتطحن في هاون عقيق. ثم تضاف إليها كمية كافية من السائل بحيث يصبح تماسك المسحوق النهائي كتماسك دهان رقيق. وينشر المسحوق على قرص هاليدي قلوي، يكون عادة من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم، ويوضع قرص مماثل فوق المسحوق. وينبغي أن تكون الطبقة الموجودة بين قرصي الهاليد خالية من الفقاعات الهوائية.

والعيب الواضح في هذه الطريقة هو التداخل الذي يحدثه البرافين السائل في طيف الأشعة تحت الحمراء. ومزيتها هي أن الجهاز الوحيد اللازم هو هاون ومدق، وقرص هاليدياً.

النتائج

تحدث ذروات رئيسية عند الأرقام الموجية (سم⁻¹) المبينة أدناه بحسب ترتيب مقدار الامتصاص. غير أن الترتيب قد يختلف من عينة إلى أخرى (طريقة القرص الهاليدي):

قاعدة الكوكايين ١٢٧٥، ١٧٠٠، ١١٠٦، ١٧٢٨، ٧١٠، ١٠٤٠، ١٢٨٠.
هيدروكلوريد الكوكايين .. ١٧١٢، ١٧٣٠، ١٢٧٦، ١٢٣٠ (ذروة ثانوية)، ٧٣٢، ١١٠٦، ١٠٧٥،
١٠٢٥.

التمييز بن مقرون-سينامويل الكوكايين وترانس-سينامويل الكوكايين:

١- الامتصاص الكبير عند ١٣٢٠ سم⁻¹ الموجود في طيف ترانس-سينامويل الكوكايين لا يوجد في طيف مقرون-سينامويل الكوكايين؛

٢- في طيف ترانس-سينامويل الكوكايين، يكون مقدار الامتصاص عند ١٦٢٥ سم⁻¹ مساوياً تقريباً لمقدار الامتصاص عند ١٧٤٥ سم⁻¹ و١٦٩٥ سم⁻¹، بينما في طيف مقرون-سينامويل الكوكايين، يكون الامتصاص عند ١٦٢٥ سم⁻¹ أقل من الامتصاص عند ١٧٤٥ سم⁻¹ و١٧١٥ سم⁻¹.

٧- تحليل الايسومرات البصرية التعاكسية للكوكايين (الإنانتيومرات)

يمكن التنبؤ من الصيغة التركيبية للكوكايين بأربعة أزواج من الإنانتيومرات. ولكل فرد من زوج معين من الإنانتيومرات علاقة ايسومرية غير تعاكسية (diastereoisomeric relationship) بأفراد جميع الأزواج الأخرى. وقد تم تركيب جميع الايسومرات غير التعاكسية، وحددت تشكيلاتها (configurations) وتشابهاتها (conformations) بطرائق مختلفة.

والانانتيومر الوحيد الذي يوجد طبيعياً للكوكايين هو 1-كوكايين، وقد حكمت المحاكم في بعض البلدان بأن 1-كوكايين وحده هو المادة المخدرة غير المشروعة بموجب التشريعات ذات الصلة. وما لم يتمكن المحلل من اقناع المحكمة بأنه نجح في التوصل إلى أن الكوكايين هو 1-كوكايين فقد تحقق المحاكمة في تلك البلدان.

وقد وضعت طرائق للتغلب على هذه المشكلة القانونية. واحدى تلك الطرائق مبيئة أدناه تفصيلاً. مع إشارات إلى نهج أخرى.

(أ) اختبار البلورات المجهرية لتمييز انانتيومرات الكوكايين

الكواشف

١- حمض (TDTA) Di-p-toluoyl-d-tartaric acid في كحول مخفف وجليسيرين.

٢- حمض (TLTA) Di-p-toluoyl-1-tartaric acid في كحول مخفف وجليسيرين.

تركيز المحلول: ١ ملليغرام لكل مليلتر.

توضع ١٠ ملليغرامات من TDTA و ١٠ ملليغرامات من TLTA في دورقين حجميين منفصلين، وتذاب الكميتان في ١ ملليغرام من الكحول الإيثيلي، ثم يضاف إليها ٨ ملليلترات من الماء و ١ ملليلتر من الغليسيرين للوصول إلى الحجم المطلوب.

ملحوظة: تتشكل البلورات في هذين الكاشفين بعد نحو ثلاثة أشهر. وينبغي إعداد محاليل جديدة إذا لم تحقق المحاليل القديمة نتائج مع الكوكايين الأصيل.

الطريقة

إذا لم يكن الكوكايين موجوداً في شكل ملح هيدروكلوريدي، فيجب تحويله إلى هذا الشكل. وتجرى اختبارات البلورات المجهرية على شريحة مجهرية، تفحص بالنظر من خلال مجهر استقطاب بتكبير يبلغ ما بين ١٠٠ ضعف و ١٢٥ ضعفاً، مع إدخال الموشور (analyser)

وبدون ادخاله. وتجري جميع الاختبارات مباشرة على الكوكايين المستخرج. وتوضع قطرة من الكاشف على الشريحة، ثم تضاف كمية صغيرة من العينة وتحرك.

النتائج

عند استخدام الكاشف TDTA، يعطي هيدروكلوريد 1-كوكايين، بعد دقيقة واحدة تقريباً، بلورات نجمية متماثلة تقريباً. وعند تشكل البلورات لأول مرة، يكون لونها في الضوء المستقطب أبيض مائلاً إلى الرمادي أو أبيض خالصاً. وبعد أن تنمو البلورات لمدة عدة دقائق، تكتسب بعض البلورات النجمية ألواناً مختلفة (الأحمر والأزرق والأخضر والأصفر) على الأذرع، ويتوقف ذلك على توجهها.

وباستعمال الكاشف TLTA، يشكل هيدروكلوريد 1-كوكايين فوراً بلورات بيضاء مائلة إلى الرمادي. ويتراوح تشكيل هذه البلورات بين مجموعة من الإبر المنفردة وخصل وأشكال مروحية وحرزٌ محزوزة.

ويعطي هيدروكلوريد D-كوكايين تشكياً بلورياً معاكساً تماماً لبلورات هيدروكلوريد 1-كوكايين، فبعد حوالي دقيقة يعطي بلورات نجمية متماثلة تماماً تقريباً مع الكاشف TLTA وبلورات تتراوح بين إبر منفردة وخصل وأشكال مروحية وحرزٌ مع الكاشف TDTA.

وقد طبق هذا الاختبار على مواد تخدير موضعي تركيبية أخرى ووجد أن أيّاً منها لا يتداخل. ومن المهم لنجاح طريقة التحديد هذه استخراج الكوكايين من المادة الحاملة للعينة وتحويله إلى ملح هيدروكلوريدي.

(ب) الطرائق البديلة الخاصة بتمييز الانانتيومرات

بواسطة كروماتوغرافيا السوائل العالية الأداء:

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, Vol 98, 1979, pp 501-2

بواسطة كروماتوغرافيا السوائل العالية الأداء، وكروماتوغرافيا الغاز، وكروماتوغرافيا الغاز/التحليل الطيفي الكتلي بالتأين الكيميائي:

Journal of chromatograph, Vol 193, 1980, pp 371-380

بواسطة كروماتوغرافيا السوائل العالية الأداء، وكروماتوغرافيا الغاز، وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، والتحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي، والتحليل الطيفي الكتلي بالصدمة الإلكترونية:

Journal of Forensic Sciences, Vol 26 (No.1), 1981, pp 12-26

