

DIVISION DES STUPÉFIANTS  
Vienne

MÉTHODES  
RECOMMANDÉES  
POUR L'IDENTIFICATION  
DE LA COCAÏNE

MANUEL  
A L'USAGE DES LABORATOIRES NATIONAUX  
DE STUPÉFIANTS



NATIONS UNIES  
New York, 1986

ST/NAR/7

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
INTRODUCTION .....	1
I. DESCRIPTION DES COMPOSES PURS .....	4
II. PRODUCTION DE COCAINE ILLICITE .....	7
III. ASPECT PHYSIQUE ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DE LA FEUILLE DE COCA ET DES SUBSTANCES ILLICITES CONTENANT DE LA COCAINE ...	8
A. Feuille de coca .....	8
B. Pâte de coca .....	8
C. Cocaïne .....	8
IV. L'ANALYSE DES SUBSTANCES CONTENANT DE LA COCAINE .....	10
A. Prélèvement d'échantillons .....	10
1. Prélèvement d'échantillons dans un seul emballage .....	10
2. Préparation d'échantillons dans plusieurs emballages....	11
3. Prélèvement d'échantillons de substances contenant de grosses particules .....	12
B. L'analyse de la feuille de coca .....	13
1. Identification physique .....	13
2. Analyse chimique de la feuille de coca (entière ou en poudre) .....	13
C. L'analyse de la pâte de coca et de la cocaïne .....	16
1. Tests d'identification présomptive de la cocaïne .....	16
a) Test de coloration .....	16
b) Test olfactif .....	17
c) Réaction microcristalline .....	18
2. Tests d'identification des anions associés à la cocaïne.	19
a) Tests de solubilité .....	19
b) Tests de précipitation .....	19
3. Chromatographie sur couche mince de la cocaïne .....	21
a) Technique normale .....	21
4. Chromatographie gaz-liquide de la cocaïne .....	25
a) Technique de la colonne à remplissage .....	25
b) Technique de la colonne capillaire .....	27
5. Chromatographie en phase liquide à haute pression (CLHP) de la cocaïne .....	28
6. Spectroscopie infrarouge (IR) de la cocaïne .....	30
7. L'analyse des énantiomères de cocaïne .....	32
a) Examen des microcristaux pour différencier les énantiomères de cocaïne .....	32
b) Autres méthodes permettant de différencier les énantiomères de cocaïne .....	33

## INTRODUCTION

### Généralités

Le nombre des substances inscrites dans les tableaux des conventions et nouvellement placées sous contrôle international a fortement augmenté ces dernières années. L'augmentation reflète la diversification rapide des drogues dont il est fait abus et, en conséquence, une intensification des mesures de réglementation qui font que, d'une part, les substances placées sous contrôle sont plus nombreuses et, d'autre part, que les dispositions législatives et pénales des divers pays ont gagné en qualité mais aussi en rigueur. Parallèlement, les quantités saisies de drogues déjà placées sous contrôle (opiacées, cocaïne et pâte de coca, produits à base de cannabis, amphétamines et composés apparentés) ont aussi augmenté de façon alarmante et sans précédent dans certaines régions. Cette situation nouvelle, caractérisée par un accroissement tant de la fréquence que du volume des saisies, pose un problème difficile non seulement aux services nationaux de répression mais aussi au personnel scientifique et technique des laboratoires médico-légaux.

Les producteurs et trafiquants illicites font preuve de tant d'ingéniosité que de nouvelles drogues ou combinaisons de drogues illicites apparaissent de façon inopinée sur le marché illégal, ce qui oblige les chimistes légistes à agir rapidement et efficacement en faisant preuve eux aussi d'ingéniosité. De même, la multiplication des substances placées sous contrôle et des dispositions législatives correspondantes apportent un surcroît de travail aux laboratoires de stupéfiants et aux laboratoires médico-légaux et ainsi qu'à leur personnel. Les analystes doivent manipuler un plus grand nombre de substances et de préparations et utiliser des méthodes d'identification et d'analyse plus rapides, plus précises et plus spécifiques. De plus, le caractère international du trafic des drogues exige l'échange rapide de données analytiques entre les laboratoires et les services de répression des délits aux niveaux tant national qu'international. Les objectifs seraient beaucoup plus faciles à atteindre si l'on mettait au point des méthodes d'analyse internationalement acceptables. Cette question est d'ailleurs à l'étude depuis quelque temps déjà.

A sa huitième session extraordinaire, en février 1984, la Commission des stupéfiants a demandé au Secrétaire général "d'étudier la possibilité de parvenir à un accord aux niveaux régional et interrégional sur l'adoption de méthodes d'analyse des drogues saisies". La Commission a estimé qu'un examen plus poussé et une harmonisation des nombreuses méthodes d'analyse en usage dans les pays faciliteraient non seulement la tâche du personnel des organismes nationaux mais aussi les échanges d'informations aux niveaux régional et interrégional.

## Objet du manuel

Pour donner suite à la demande de la Commission, la Division des stupéfiants a réuni un groupe de 15 experts à l'invitation de la République fédérale d'Allemagne à Wiesbaden, en octobre 1985. Le présent manuel établi par la Division des stupéfiants de l'Organisation des Nations Unies expose les conclusions du groupe d'experts et a pour but d'aider pratiquement les autorités nationales par la description des méthodes recommandées que les laboratoires médico-légaux devraient utiliser pour l'analyse et l'identification des produits illicites de coca. Le manuel pourra aussi servir de guide aux autorités nationales dans l'évaluation des méthodes appliquées dans les laboratoires d'Etat et par ceux des universités. Ce manuel est le deuxième d'une série de publications similaires qui traite de l'analyse et de l'identification de divers groupes de drogues soumises à un contrôle international. Il a été précédé d'un manuel sur l'analyse de l'héroïne (ST/NAR/6) et il sera suivi d'une publication analogue consacrée à l'analyse des produits illicites du cannabis.

Ces manuels suggèrent des méthodes de nature à faciliter à l'analyste médico-légal le choix d'une technique appropriée pour l'échantillon examiné. L'analyste peut ensuite opter pour l'une ou l'autre des méthodes décrites dans le manuel car il donnera des informations analytiques sûres sur les échantillons auxquels elle est appliquée. Chaque méthode est utilisée depuis un certain nombre d'années dans des laboratoires médico-légaux réputés et elle a été exposée dans des publications scientifiques. Quand il a sélectionné ces méthodes, le groupe d'experts n'ignorait pas que de nombreuses autres, à la fois utiles et acceptables, donnaient une analyse et des renseignements valables à l'analyste médico-légal et que plusieurs autres aussi satisfaisantes étaient décrites dans les publications médico-légales.

## Utilisation du manuel

Peu de méthodes sont parfaites et moins que toutes celles qui servent à l'analyse médico-légale des drogues où l'on doit s'attendre à de notables variations de la forme physique et de la composition des substances examinées. Il appartient à l'analyste qui travaille dans son propre pays de décider de la méthodologie et de l'optique à adopter. L'analyste est seul à avoir vu la substance suspecte et il est mieux placé que quiconque pour juger de la manière correcte d'aborder le problème. De plus, le choix des méthodes diffère nécessairement selon les matériaux de référence et les appareillages existants.

Il n'est pas nécessaire d'appliquer toutes les méthodes décrites à tous les échantillons supposés contenir de la cocaïne. Les exigences pourront différer car il faut tenir compte, entre autres choses, de la variabilité des échantillons recueillis à tel ou tel endroit, des installations disponibles et des preuves normalement admises par le système judiciaire qui est celui de l'analyste. Les méthodes les plus complexes ne s'imposent que pour répondre à certaines exigences médico-légales, par exemple, pour comparer des échantillons ou mettre au point une typologie.

Pour identifier une drogue placée sous contrôle, il faudrait au moins disposer de deux paramètres analytiques indépendants. Chaque fois, ces paramètres devraient être choisis en fonction de la drogue considérée et des moyens de laboratoire à la disposition de l'analyste. C'est ainsi que deux systèmes CCM distincts compteraient comme deux paramètres. Par systèmes CCM distincts, on entend ici que les systèmes de solvants ou les couches étalées sur les plaques sont complètement différents. Si possible, on utilisera trois techniques analytiques différentes, par exemple : test de coloration, chromatographie (CCM, CGL ou CLHP) et spectroscopie (IR ou UV). Dans la pratique, le choix des paramètres est laissé à la discrétion du chimiste.

L'attention est également attirée sur l'importance capitale des ouvrages traitant de drogues dont il est fait abus et des techniques analytiques. En outre, l'analyste doit suivre sans cesse l'évolution des tendances et prendre régulièrement connaissance de ce qui se publie sur les analyses et les questions médico-légales. A cet égard, on pourra se reporter au Dictionnaire multilingue des stupéfiants et des substances psychotropes placés sous contrôle international (ST/NAR/1), qui est un outil capital pour les laboratoires médico-légaux et au manuel "Compétences requises et équipement de base pour un laboratoire de stupéfiants" (ST/NAR/2), qui ont été publiés à cette fin par la Division des stupéfiants. On trouvera dans cette dernière publication une liste d'ouvrages de référence et une sélection de revues réputées.

Des relations étroites avec les services nationaux de répression et les autorités judiciaires ainsi qu'entre les laboratoires nationaux et régionaux de stupéfiants peuvent conduire à une meilleure connaissance des tendances les plus récentes dans la présentation des drogues, le trafic illicite, les techniques de contrebande et d'établissement des preuves à présenter devant les tribunaux. Il sera ainsi possible de faire un choix plus judicieux des techniques analytiques à appliquer aux dernières substances présentées.

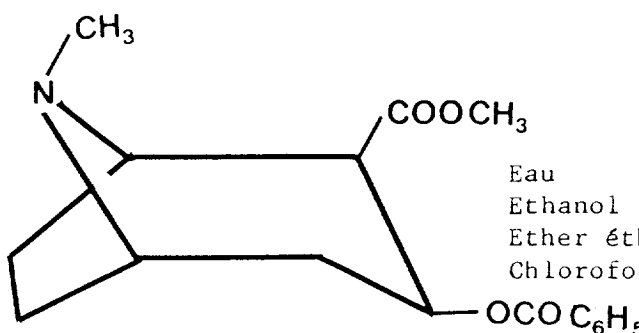
Il est tout aussi important de diffuser rapidement les dernières informations sur les changements apportés aux drogues disponibles sur le marché illicite. Mieux vaut souvent le faire avant de publier un article dans des périodiques spécialisés dans les analyses médico-légales chimiques ou autres analyses chimiques car les publications n'atteignent les milieux médico-légaux que deux ou trois ans après qu'on a connaissance de ces changements. On ne saurait trop insister sur l'intérêt de la diffusion fréquente de rapports nationaux signalant le dernier état de l'évolution des drogues, mais aussi les travaux en cours et les résultats des analyses faites dans les divers laboratoires.

Toutes observations sur le contenu et l'utilité du présent manuel seront les bienvenues. On peut adresser observations et suggestions à l'adresse suivante :

Division des stupéfiants  
Organisation des Nations Unies  
Centre international de Vienne  
B.P. 500  
A-1400 Vienne  
Autriche

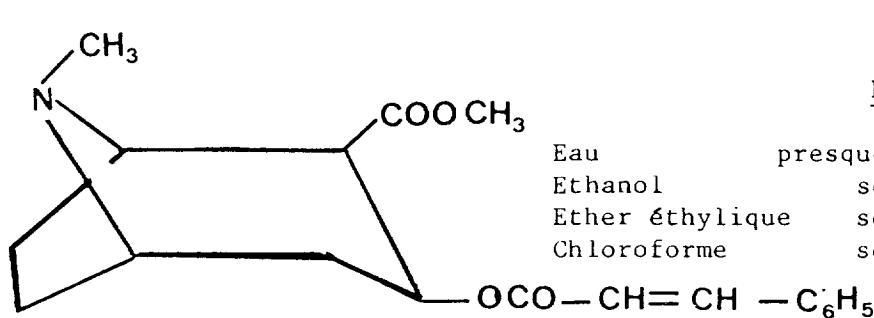
I. DESCRIPTION DES COMPOSES PURS

<u>COCAINE</u>	<u>Points de fusion (°C)</u>	
l-cocaïne		
Beta-cocaïne	<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
Méthylbenzoylecgonine		
Benzoylméthylecgonine	98	157 (200-202)

	<u>Solubilités (lg/ml)</u>	
	<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
Eau	1 300	0,5
Ethanol	7	4,5
Ether éthylique	4	presque insoluble
Chloroforme	0,5	18

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>  
Poids mol. = 303,4

<u>CINNAMOYLCOCAINE</u>	<u>Points de fusion (°C)</u>	
Cinnamoylméthylecgonine		
Cinnamylcocaïne	<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
Méthylbenzoylecgonine		
Benzoylméthylecgonine	121	157 (200-202)

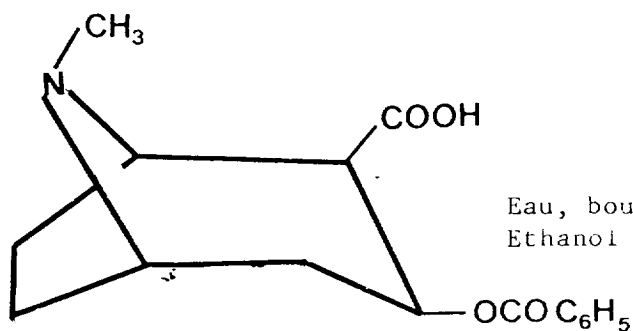
	<u>Solubilités (lg/ml)</u>	
	<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
Eau	presque insoluble	soluble
Ethanol	soluble	soluble
Ether éthylique	soluble	soluble
Chloroforme	soluble	légèrement

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>  
Poids mol. = 329,4

BENZOYLECGONINE  
Ester benzoylique de l'ecgonine

Points de fusion (°C)

<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
195 (anhydre) (dec.)	200
86-92 (tétrahydrate)	



Solubilités (lg/ml)

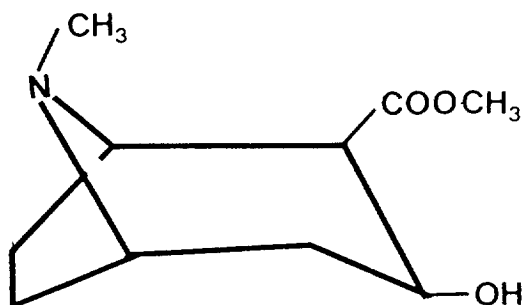
	<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
Eau, bouillante	soluble	soluble
Ethanol	soluble	soluble

$C_{16}H_{19}NO_4$   
Poids mol. = 289,34

METHYLECGONINE  
Ester méthylique de l'ecgonine

Points de fusion (°C)

<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
huile	215



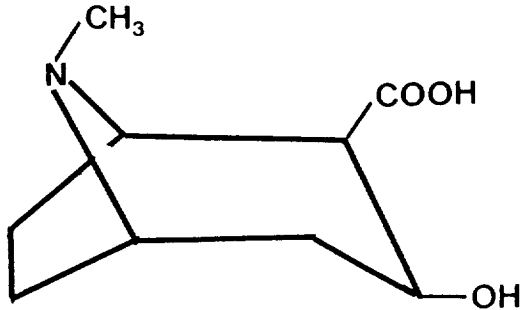
$C_{10}H_{17}NO_3$   
Poids mol. = 199,3

Solubilités (lg/ml)

<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
-------------	---------------------



ECGONINE



Points de fusion (°C)

<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
198 (205)	241 (240-275)

Solubilités (lg/ml)

	<u>Base</u>	<u>Chlorhydrate</u>
Eau	5	soluble
Ethanol	67	légèrement
Méthanol	20	soluble
Ethylacétate	75	

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>  
Poids mol. = 185,22

On trouvera d'autres détails sur ces substances dans le Dictionnaire multilingue des stupéfiants et des substances psychotropes placés sous contrôle international (ST/NAR/1), et dans l'Index Merck qui est d'un usage très répandu.

## II. PRODUCTION DE COCAINE ILLICITE

La description ci-après limite à elle seule des méthodes possibles de production de cocaïne illicite. La production illicite se prête à des variations des techniques, des réactifs et des quantités, mais on est fondé à penser que dans les grandes lignes la façon de procéder sera celle qui est exposée ici.

1. Des feuilles de coca sont mélangées à de l'eau et à une substance comme la chaux, ce qui provoquera une réaction alcaline dans la pulpe ainsi obtenue. Le mélange est broyé, puis additionné de kérosène (ou d'un hydrocarbure équivalent) et agité.
2. On récupère le kérosène et on jette la pulpe de feuilles de coca dont les principes actifs ont été extraits. On mélange l'eau acidifiée au kérosène, on extrait les alcaloïdes en les portant à la phase aqueuse. Le kérosène est éliminé. S'il s'agit d'obtenir de la pâte de coca, on alcalinise l'eau par addition de chaux, d'ammoniaque ou d'un équivalent qui précipite les alcaloïdes les plus basiques. Le précipité, qui contient souvent un mélange de sels minéraux et de la cocaïne brute, est enlevé et séché. Le résultat est de la pâte de coca.
3. Pour produire du chlorhydrate de cocaïne, on dissout la pâte de coca dans de l'acide sulfurique dilué. A ce stade, du permanganate de potassium peut être ajouté jusqu'à ce que la solution reste rose. Le permanganate de potassium est ajouté pour détruire les isomères de cinnamoylcocaïne présents qui constituent une impureté dans la cocaïne. On laisse ensuite la solution se décanter, puis elle est filtrée. Le filtrat est alcalinisé par addition d'ammoniaque et il se produit un précipité de cocaïne base et d'autres alcaloïdes. Le précipité est récupéré par filtrage, lavé à l'eau et séché.
4. La cocaïne base brute est dissoute dans l'éther éthylique. La solution est filtrée et de l'acide chlorhydrique concentré et de l'acétone sont ajoutés. Le chlorhydrate de cocaïne qui se précipite est recueilli par filtrage et séché.

### III. ASPECT PHYSIQUE ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DE LA FEUILLE DE COCA ET DES SUBSTANCES ILLICITES CONTENANT DE LA COCAINE

Il convient de souligner qu'il n'y a pas deux échantillons de feuille de coca, de pâte de coca ou de chlorhydrate de cocaïne qui aient exactement le même aspect physique.

#### A. Feuille de coca

Les feuilles de coca ressemblent assez à des feuilles de *Laurus nobilis*. Différentes espèces d'Erythroxylon produisent des feuilles dont la dimension et l'aspect diffèrent. Dans toutes les essences, la face supérieure de la feuille est plus foncée que la face inférieure qui peut être vert-gris. La face inférieure des feuilles présente parallèlement à la nervure centrale deux lignes qui sont jugées caractéristiques de la feuille de coca.

Les feuilles d'Erythroxylon coca Lam. se distinguent par leur largeur et leur épaisseur, leur forme plus ou moins elliptique, leur bout assez pointu et leur couleur vert foncé. Les feuilles d'Erythroxylon novogranatense (Morris) Hieron sont plus petites, plus étroites, plus minces et elles ont le bout arrondi. Elles sont d'un vert-jaune brillant. Les feuilles d'Erythroxylon novogranatense var. truxillense (Rusby) Plowman sont encore plus petites et plus étroites, mais elles sont plus épaisses que les précédentes et elles sont très vertes.

#### B. Pâte de coca

Poudre de couleur blanchâtre, crème ou beige. Rarement fine, contient souvent des agrégats et elle est généralement humide. Sauf dans les rares cas où les agrégats sont cristallins, une légère pression suffit généralement pour les écraser. La pâte de coca a une odeur caractéristique.

#### C. Cocaïne

Bien que tirée d'un produit naturel légèrement variable et obtenue par lots d'une façon qui peut beaucoup différer d'une fois à l'autre, la cocaïne apparaît relativement régulière en comparaison des produits d'héroïne, par exemple. Il n'y a cependant pas deux échantillons illicites de cocaïne qui soient exactement identiques. Elle se présente le plus souvent comme une poudre blanche ou blanchâtre, qui est souvent fine et rarement humide. Elle a une odeur caractéristique.

L'adultération est comparativement rare (mais non inconnue) dans les pays en développement où la substance qui entre dans le trafic international a souvent une pureté de 80 à 90 % (chlorhydrate de cocaïne). L'adultération et la transformation ultérieures dans les pays développés aux fins du trafic se traduisent habituellement par l'addition d'un anesthésique local de synthèse qui n'est pas soumis à contrôle (lidocaïne, procaïne ou benzocaïne, par exemple) ou d'un hydrate de

carbone (par exemple, mannitol, lactose ou glucose). Dans un cas comme dans l'autre, l'aspect physique n'est guère modifié car presque tous les adultérants sont eux-mêmes des poudres fines, blanches et sèches.

La pureté caractéristique qui entre dans le trafic de la cocaïne dans les pays développés est environ de 30 %; la substance sur laquelle porte le trafic international est adultérée avec trois fois environ son propre poids de diluant.

Occasionnellement, on trouve de la cocaïne qui contient de gros cristaux, parfois incolores ("cocaïne roche"). Ces cristaux peuvent être très durs. En général, une partie, sinon la majeure partie, de ces échantillons consiste en une substance semblable à la cocaïne "poudre" ordinaire.

Si la substance dont l'analyse médico-légale est demandée ne présente physiquement aucun rapport avec la description donnée ici, il ne faut évidemment pas en conclure que cette substance n'est ni de la cocaïne ni un produit contenant de la cocaïne.

#### IV. L'ANALYSE DES SUBSTANCES CONTENANT DE LA COCAINE

##### A. Prélèvement d'échantillons

Le but principal d'une méthode de prélèvements d'échantillons est la réalisation d'une analyse chimique correcte et significative. Comme la plupart des méthodes - qualitatives et quantitatives - utilisées dans les laboratoires médico-légaux pour l'examen des drogues ne nécessitent que de petites quantités déterminées de substance, il est essentiel que ces quantités soient parfaitement représentatives de la masse de laquelle elles ont été tirées. Il convient de prélever les échantillons en se conformant aux principes de la chimie analytique qui sont énoncés, par exemple, dans les pharmacopées nationales ou qui ont été définis par des organisations comme l'Association des chimistes analytiques officiels.

Il peut arriver que des raisons juridiques empêchent de procéder normalement pour le prélèvement et l'homogénéisation des échantillons; c'est par exemple le cas quand l'analyste souhaite conserver une partie de la substance comme pièce à conviction. On peut se trouver dans l'obligation de procéder à deux essais distincts pour deux substances au lieu de les mélanger pour faire une seule analyse, cela parce que les deux poudres ont été présentées séparément par le fonctionnaire qui a opéré la saisie et parce que le système judiciaire qui est celui de l'analyste impose la communication de résultats pour chaque pièce à conviction qui doit être présentée aux tribunaux.

Pour éviter de gaspiller des ressources et du temps qui sont précieux, il convient que les analystes médico-légaux utilisent aussi souvent que possible un système approuvé de prélèvement d'échantillons et réduisent de cette façon le nombre des déterminations quantitatives qui sont nécessaires. Pour pouvoir plus facilement le faire, l'analyste médico-légal sera parfois amené à examiner tel ou tel cas avec les fonctionnaires responsables des saisies et les juristes avec lesquels il travaille.

Le plus souvent, la cocaïne se présente sous forme de poudre fine mais il arrive qu'elle contienne des agrégats, durs ou mous selon le cas. Leur taille peut fortement différer. Une saisie de cocaïne peut consister en une saisie de substance placée dans un récipient ou un emballage unique ou contenue dans un certain nombre d'emballages.

##### 1. Prélèvement d'échantillons dans un seul emballage

Le cas le plus simple de prélèvement d'échantillons est celui dans lequel les quantités à analyser se trouvent dans un seul emballage - car la cocaïne se présente le plus souvent sous forme de poudre. Retirer la substance de son emballage, puis la placer dans un sac propre transparent en plastique, et la peser pour obtenir son poids net. La substance doit être ensuite parfaitement homogénéisée avant d'être soumise à une série d'essais chimiques, mais on peut déjà faire à ce stade des tests d'identification présumptive si l'échantillonnage ou l'homogénéisation risquent d'être longs et que des doutes subsistent sur l'identité de la substance. Pour homogénéiser une poudre, le plus simple est de l'agiter longuement dans le sac en plastique transparent dans lequel on l'a mise.

Si la poudre contient des agrégats, on peut les désagréger en la faisant passer dans des tamis de plus en plus fins, en la pilant dans un mortier ou encore en la malaxant avec un mixeur ou un robot de cuisine adapté à cet usage.

La technique du quartage peut aussi être utilisée. L'échantillon est agité ou brassé et les gros fragments sont réduits au besoin. La substance est ensuite versée sur une surface plane de façon à former un cône. Ce "cône" ayant été aplati, on découpe la substance en quartiers selon deux diamètres qui se coupent à angle droit. Deux quartiers opposés forment un échantillon et le reste est replacé dans le sac où la substance avait été prise. S'il apparaît souhaitable de pousser plus loin le quartage pour obtenir un échantillon plus petit, on réduit encore la taille des particules, puis après avoir mélangé vigoureusement la substance, on la verse sur une surface plane et on la divise comme ci-dessus.

## 2. Préparation d'échantillons dans plusieurs emballages

L'analyste devra procéder à un examen visuel du contenu de tous les emballages et éventuellement, à un test simple de coloration ou à une chromatographie sur couche mince pour déterminer :

1. Si tous les emballages contiennent ce qu'on suppose être de la cocaïne (ou substance contenant de la cocaïne), et/ou

2. Si un ou plusieurs emballages contiennent une substance différente de celle de la majorité des emballages. L'indicateur le plus simple est l'aspect physique de la poudre. Si un ou plusieurs emballages ont manifestement des contenus autres, il faut les mettre à part et en faire une analyse distincte.

Pour la préparation d'un échantillon composé de substances tirées de plusieurs emballages, procéder comme suit :

- a) S'il y a moins de 10 emballages - prélever un échantillon dans chacun;
- b) S'il y en a de 10 à 100 - prendre 10 emballages au hasard;
- c) S'il y en a plus de 100 - prendre au hasard un nombre d'emballages égal à la racine carrée du nombre total d'emballages arrondi au nombre entier supérieur.

Si on constate que les poudres sont les mêmes, on peut mettre ensemble les contenus d'un certain nombre d'emballages; la masse obtenue peut être homogénéisée, par exemple dans un robot de cuisine adapté à cet usage. Autre solution possible, le quartage de la masse.

Quand différents types de substances ont été identifiés dans les divers emballages, il faut préparer comme ci-dessus un échantillon composite pour chaque sous-groupe.

Les erreurs d'échantillonnage inhérentes aux méthodes quantitatives sont moindres, quand de grosses quantités déterminées de substance font l'objet de dilutions successives avec le solvant utilisé. Si l'échantillon total est de grande taille, cette méthode peut s'appliquer. Cependant, quand de grandes quantités de substance sont dissoutes la première fois, il peut falloir ajouter le solvant à la pipette pour éviter des erreurs dues à des matières insolubles. On trouvera rarement de grosses quantités de matières insolubles dans des échantillons de cocaïne saisis dans les pays en développement ou aux points d'importation dans des pays développés. Quoi qu'il en soit, il y a fréquemment des adultérants insolubles dans les échantillons de drogues vendus à la sauvette dans les pays développés.

### 3. Prélèvement d'échantillons de substances contenant de grosses particules

Si les particules sont faciles à réduire en poudre, il convient de les broyer, et d'appliquer ensuite la méthode de prélèvement indiquée plus haut. La réduction en poudre peut se faire dans un mortier avec un pilon, dans un mixeur ou un robot de cuisine ordinaire ou dans un broyeur industriel. Si la substance n'est pas facile à dissocier, il faut alors prélever au hasard des particules de tailles diverses prises dans trois parties au moins de la quantité de substance à étudier. Il convient de prélever au moins un gramme de substance, de faire une pesée précise et d'en faire l'analyse.

## B. L'analyse de la feuille de coca

Comme la feuille de coca est un produit végétal, la méthode d'analyse à appliquer sera différente de celle qui est utilisée pour la substance qui en est extraite, qu'il s'agisse de pâte de coca impure ou de la cocaïne plus pure. Les méthodes d'échantillonnage sont valables pour les saisies de feuille de coca à condition que l'analyse adapte la méthode d'échantillonnage pour tenir compte du fait que la substance feuille est physiquement différente de la poudre. Les méthodes d'échantillonnage et d'analyse qui sont décrites sont aussi applicables, avec des modifications mineures, à la pâte de coca ou à la cocaïne.

La feuille de coca fait rarement l'objet d'un trafic en dehors des pays du monde en développement où le coca est cultivé. Le cas peut cependant se présenter et c'est pourquoi cette section a été incluse dans le manuel. Elle aidera l'analyste dans les rares cas où il ou elle aura à s'occuper de feuilles de coca.

L'identification tant de la feuille de coca que de la poudre de feuille de coca devrait être à la fois botanique et chimique. L'idéal serait que l'analyste ait une formation de botaniste et de chimiste et dispose de substances types de référence utilisables dans l'une et l'autre techniques.

### 1. Identification physique

#### 1. Feuille de coca entière

Cette substance est décrite à la page 8. Un examen au microscope devrait être fait aux fins de confirmation.

#### 2. Feuille de coca en poudre

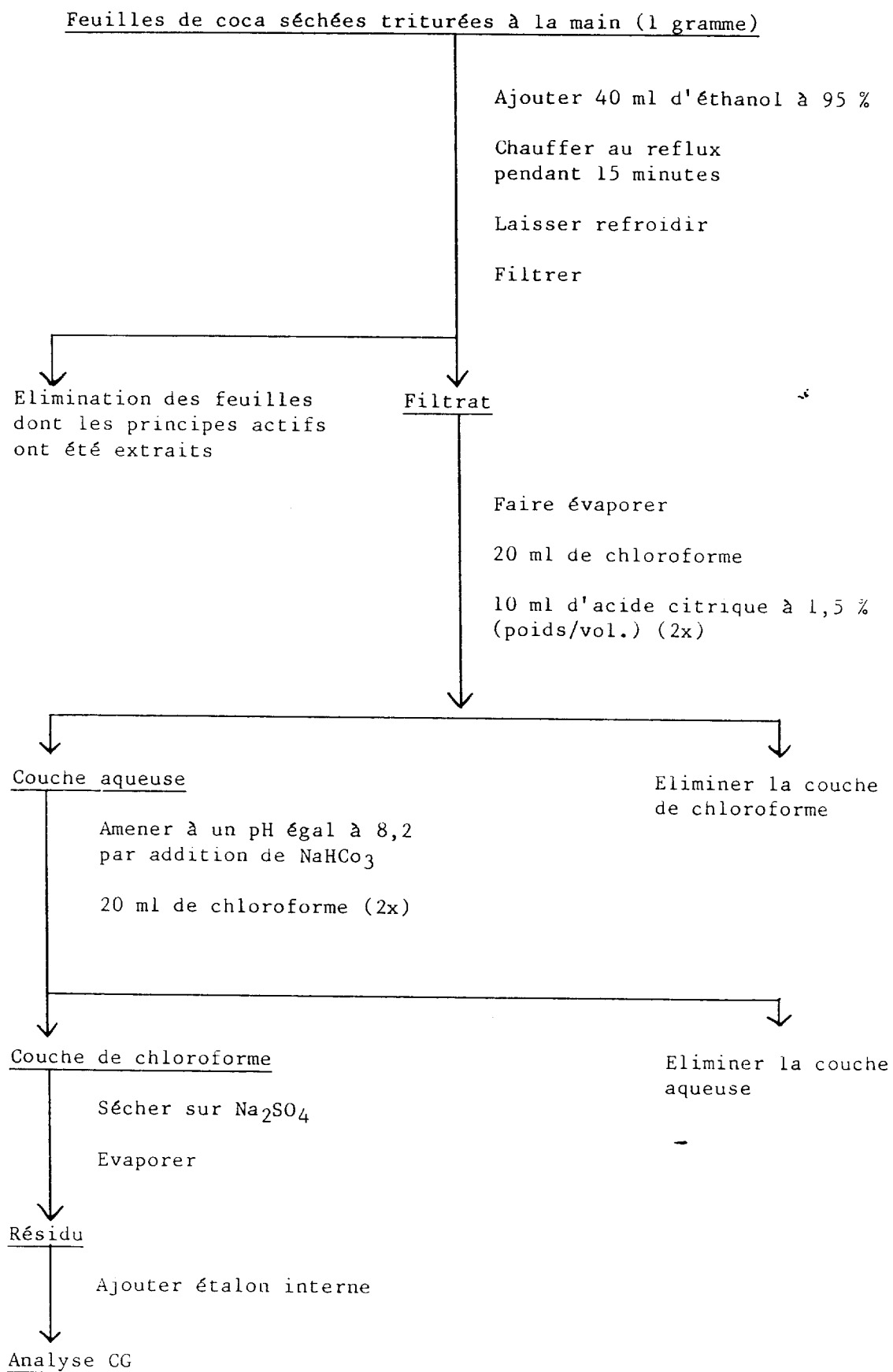
L'identification peut se faire au microscope. Les manuels de référence qui traitent des drogues végétales en poudre contiennent une section consacrée à la feuille de coca (par exemple, "Powdered Vegetables Drugs", Jackson, B.P. et Snowden, D.W., Churchill, Londres, 1968, p. 44).

### 2. Analyse chimique de la feuille de coca (entière ou en poudre)

Une brève immersion dans de l'éthanol en ébullition est efficace pour extraire les alcaloïdes de type ecgonine et la décomposition de la cocaïne est réduite à un minimum. L'extraction au moyen de méthanol chaud s'est également révélée efficace.

Une procédure systématique d'extraction quantitative correspondra au schéma reproduit ci-après [tiré du Journal of Ethnopharmacology, 3 (1981), p. 293 à 298].





Si l'extraction quantitative des alcaloïdes n'est pas requise, une extraction de courte durée à la température ambiante peut suffire. Les feuilles (de préférence hachées ou réduites en poudre) peuvent être pilées dans un mortier avec de l'éthanol ou du méthanol.

On procède à une CCM de l'extrait alcoolique pour obtenir une analyse qualitative de la feuille de coca ou (si l'extraction quantitative a été faite) on peut recourir à la CGL ou à la CLHP pour évaluer la teneur en cocaïne de la feuille.

C. L'analyse de la pâte de coca et de la cocaïne

1. Tests d'identification présomptive de la cocaïne

a) Test de coloration

Il faut souligner que les résultats positifs de tests de coloration permettent simplement de présumer que la cocaïne pourrait être présente. Les tests de coloration en vue de la recherche de cocaïne risquent tout spécialement de donner des résultats positifs faux. De nombreuses autres substances, souvent inoffensives et non soumises à contrôle par les législations nationales ou les traités internationaux, peuvent donner des couleurs analogues avec les réactifs utilisés pour les tests. Un certain nombre de ces réactifs sont soit des stupéfiants soumis à contrôle et qui se présentent souvent sous forme de poudres blanches (par exemple, la méthaqualone) ou des anesthésiques locaux de synthèse qui sont souvent substitués à la cocaïne dans le trafic illicite. Il est impératif que les analystes confirment les résultats des tests de coloration en utilisant une ou plusieurs des autres techniques possibles.

Il importe de contrôler avec soin tous les réactifs utilisés dans les tests de coloration pour s'assurer qu'ils ne sont pas décomposés. Ceux qui ont eux-mêmes changé de couleur peuvent conduire à des conclusions erronées quant à la nature de la substance soumise au test.

Le test colorimétrique décrit ci-après est connu sous le nom de Test de Scott :

REACTIFS

- Solution 1      2 % de thiocyanate de cobalt -  $\text{Co}(\text{CNS})_2$  - dissous dans une solution d'une part d'eau pour 96 % de glycérine (qualité pharmaceutique)
- Solution 2      Acide chlorhydrique (concentré)
- Solution 3      Chloroforme

METHODE

La quantité de substances à soumettre au test doit tout juste suffire pour couvrir la pointe d'une micro-spatule.

- PHASE 1      La substance étant placée dans une éprouvette, ajouter 5 gouttes de la solution 1 puis agiter le mélange. En présence de cocaïne, une couleur bleue apparaît immédiatement. Si aucune couleur bleue n'est visible, ajouter davantage de substance. S'il n'y a toujours pas de couleur bleue, c'est que l'échantillon ne contient pas de cocaïne.
- PHASE 2      Ajouter une goutte de la solution 2 et agiter. La couleur bleue disparaîtra et une solution rose clair devrait être visible. Si toute la couleur bleue ne disparaît pas, ajouter une deuxième goutte (pas plus) de la solution 2.

PHASE 3 Ajouter plusieurs gouttes de la solution 3 (chloroforme) et agiter. La couche de chloroforme prendra une couleur bleue intense si de la cocaïne est présente.

#### RESULTATS

Phencyclidine, débucarine, butarine et méthapyrilène, qui donnent la même couleur que la cocaïne à la PHASE 1, se distinguent toutes de la cocaïne à la PHASE 3 où la cocaïne est seule à donner une couche de chloroforme bleue.

#### Notes

1. Les quantités utilisées des solutions 1 et 3 ne sont pas critiques mais le rapport solution 1/solution 2 est critique. Si de l'acide chlorhydrique en excédent est ajouté à la solution 1 après apparition de la couleur bleue en présence de cocaïne, on aura une solution bleue et non rose; ce bleu ne passera pas dans la couche de chloroforme. En cas d'excédent de cocaïne à la PHASE 1, il est parfois nécessaire d'ajouter 2 gouttes d'acide chlorhydrique, mais il convient de ne pas en utiliser plus.

2. Le test donne des résultats même quand la teneur en cocaïne des échantillons ne dépasse pas 1 %.

3. Il ressort de l'expérience que la solution 1 reste utilisable pendant six mois au moins.

#### b) Test olfactif

La mise en garde relative aux tests de coloration vaut également pour le test olfactif de la cocaïne.

#### REACTIF

Sodium méthanolique ou hydroxyde de potassium (1 g d'hydroxyde de potassium ou de sodium dissous dans 20 ml de méthanol).

#### METHODE

La substance à soumettre au test, séchée, est totalement humidifiée avec le réactif puis, après évaporation de l'excès d'alcool, on compare l'odeur caractéristique de l'échantillon avec celle de la substance cocaïne normale.

#### Notes

1. On a soumis aux tests plus de 100 drogues pour déterminer d'éventuelles interférences et seule la pipérocaïne (qui est également un ester de benzoate) a donné un résultat positif. Certains amines comme les amphétamines donnent une "odeur faible de poisson".

2. La sensibilité est plus grande qu'avec les tests réalisables sur le terrain, par exemple, le test de Scott.

3. L'échantillon et le réactif doivent être conservés à l'abri de l'eau qui a une influence sur la réaction.

4. L'idéal serait de faire en même temps le test olfactif sur la substance considérée et sur de la substance de cocaïne normale et de comparer les odeurs.

c) Réaction microcristalline

Les mises en garde relatives aux tests de coloration et olfactifs valent également pour les réactions microcristallines.

REACTION AU CHLORURE DE PLATINE

REACTIF

1 g de chlorure platinique est dissous dans 20 ml d'eau.

METHODE

Environ 2 mg de l'échantillon sont placés sur une lamelle de microscope et dissous dans une goutte d'acide chlorhydrique 1N. Une goutte du réactif est ajoutée. Les cristaux qui en résultent doivent être examinés avec un grossissement de 100 environ au microscope. Il conviendrait de faire simultanément une analyse de la cocaïne normale. On peut faire varier la dilution de la substance soumise au test ou l'acide chlorhydrique de façon à obtenir des résultats optimaux.

## 2. Tests d'identification des anions associés à la cocaïne

### a) Tests de solubilité

#### METHODE

1. Dissoudre une partie (1 g environ) de la poudre ou de la substance dans environ 5 ml d'eau distillée ou désionisée. Dans le cas de petites saisies, utiliser 0,1 g avec 0,5 ml d'eau.
2. Dissoudre une partie (1 g environ) de la poudre ou substance dans environ 5 ml d'éthanol. S'il s'agit de petites saisies, dissoudre 0,1 g dans 0,5 ml d'éthanol. L'opération révélera la présence d'éventuelles matières insolubles dans l'éthanol, telles les hydrates de carbone. Les hydrates de carbone sont peu solubles dans l'éthanol.

#### Note

Ce test est très utile quand la taille de l'échantillon permet d'utiliser une forte quantité de la poudre sans pour autant réduire de beaucoup la totalité de la pièce à conviction qui peut être produite en justice. Pour l'utiliser dans le cas de petites saisies, on réduira à la fois les quantités de substance soumise au test et de solvant.

### b) Tests de précipitation

#### REACTIFS

1. Acide nitrique : concentré (contient 70 % poids/poids de  $\text{HNO}_3$ ).
2. Acide chlorhydrique : concentré (contient 35-38 % poids/poids de  $\text{HCl}$ ).
3. Solution d'ammoniaque diluée : contient approximativement 10 % poids/poids de  $\text{NH}_3$  et s'obtient par dilution d'une solution d'ammoniaque concentrée (375 ml par litre d'eau).
4. Solution de nitrate d'argent : une solution à 5 % poids/vol. de nitrate d'argent dans l'eau.
5. Solution de chlorure de barium : une solution de 10 % poids/vol. de chlorure de barium dans l'eau.

#### RESULTATS

##### Chlorures

Les solutions de chlorures, quand elles sont traitées avec une solution de nitrate d'argent, forment un précipité grumeleux blanc qui est insoluble dans l'acide nitrique mais soluble, après avoir été bien lavé à l'eau, dans une solution d'ammoniaque diluée, dans laquelle il se reprécipite par addition d'acide nitrique.

## SULPHATES

Les solutions de sulphates, quand elles sont traitées dans une solution de chlorure de barium, donnent un précipité blanc qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Les produits de la cocaïne illicite solubles dans l'eau sont invariablement des chlorures; la présence d'un autre anion quel qu'il soit est extrêmement rare, mais celle de sulphates a été constatée. Les résultats de ce test doivent être confirmés si possible par spectroscopie infrarouge et/ou par des méthodes de diffraction de rayons X.

Dans les échantillons qui risquent le plus de contenir de la cocaïne, il y a toutes chances que la poudre ou la substance soit totalement soluble dans l'éthanol. La présence de cristaux incolores insolubles donne à penser que la cocaïne a été adultérée (par coupage) avec un hydrate de carbone tel que le lactose. La substance insoluble peut être filtrée, séchée et soumise à un test supplémentaire, par exemple par spectroscopie aux infrarouges. La quantité de substance insoluble peut donner une idée approximative de l'importance d'adultération de la cocaïne, mais il faut noter que tous les hydrates de carbone sont plus ou moins solubles dans l'éthanol.

### 3. Chromatographie sur couche mince de la cocaïne

#### a) Technique normale

Etallement de la couche : gel de silice activé G sur plaques de verre; la couche contient un additif fluorescent qui entre en fluorescence à 254 nm.

Epaisseur de la couche : 0,25 mm.

Les plaques doivent être conservées au sec au-dessus d'un gel de silice bleu à l'intérieur d'un dessiccateur et il faut les protéger contre les vapeurs chimiques. L'activation des plaques avant emploi doit se faire à 110 °C pendant 30 minutes au moins.

Dimension des plaques : 20 x 20 cm; 20 x 10 cm; 10 x 5 cm; le choix dépend du nombre des échantillons à développer simultanément.

Point de départ de la migration = "ligne de touches" : 1 cm du bas de la plaque.

Profondeur du solvant servant au développement de la cuve CCM : pas plus de 0,5 cm, pas moins de 0,3 cm.

Distance entre applications ("points de touche") : généralement 1 cm, jamais moins de 0,8 cm. Les touches doivent être déposées à au moins 1,5 cm du bord de la plaque de façon à éviter tout "effet de bordure".

Longueur de la migration : la longueur optimale est de 10 cm car elle permet de calculer facilement les valeurs de Rf (méthode 1 ci-dessous). Cependant si les valeurs de Rf ne sont pas indispensables, une méthode simple consiste à laisser le solvant se développer jusqu'au haut de la plaque CCM. Dans ces conditions, les plaques sont disposées de façon que le développement maximal ne dépasse pas 10 cm (méthode 2 ci-après).

#### Méthode 1

Avec des plaques de 20 x 20 cm, tracer une ligne à 11 cm du "côté des touches", ce qui donne un développement de 10 cm pour des touches déposées à 1 cm du bas de la plaque.

#### Méthode 2

Les plaques de 20 x 10 cm et de 10 x 5 cm sont placées dans la cuve CCM, de façon que les côtés de 10 cm soient à la verticale; quand le solvant s'écoulera jusqu'au haut de la plaque, on obtiendra un développement de 9 cm.

Il importe que l'analyste suive attentivement la progression du solvant quelle que soit la méthode utilisée; les plaques doivent être retirées de la cuve CCM dès que le solvant atteint la "ligne de développement" ou le haut de la plaque CCM, sinon les touches seront diffuses.



Taille des touches : la solution appliquée sur la plaque s'étale vers l'extérieur à partir de la "ligne de touche". Cette diffusion de la solution doit être limitée dans toute la mesure du possible sinon les taches produites au cours de la migration seront diffuses. La taille idéale des touches ne doit pas dépasser 2 mm de diamètre. Pour cela il peut falloir appliquer les solutions par petites parties déterminées et non en une seule opération du matériel utilisé pour déposer les touches. Les petites quantités déterminées peuvent être séchées à l'air chaud ou froid entre chaque dépôt. Si de l'air chaud est utilisé, il faut s'assurer qu'aucun élément du mélange à examiner n'est instable à la chaleur.

La cuve CQM et son couvercle : de préférence ils devraient être en verre transparent. La cuve doit être tapissée de papier adsorbant pour faciliter la saturation. Le couvercle doit être bien ajusté pour que les pertes de solvant par évaporation soient minimales. On peut poncer le verre pour obtenir une fermeture à l'émeri ou enduire le bord de vaseline.

Le solvant de développement : s'il s'agit d'un mélange, il faut le faire avec le maximum de précision en utilisant des éprouvettes graduées. Si les mêmes systèmes de solvant sont utilisés chaque jour, il peut y avoir intérêt à utiliser un verseur automatique. Le mélange peut se faire dans la cuve CQM. Le solvant de développement, qu'il s'agisse d'un mélange ou d'un seul élément, doit être mis dans la cuve CQM assez tôt pour que la saturation puisse se faire. Avec des cuves tapissées de papier, il faut compter environ cinq minutes.

Il est important de noter qu'avec certains systèmes de développement, le solvant doit être renouvelé après chaque développement, ou au moins après deux ou trois migrations.

#### SOLVANTS DE DEVELOPPEMENT

SYSTEME A :	Chloroforme	25 %/vol.
	Dioxane	60 %/vol.
	Acétate d'éthyle	10 %/vol.
	Ammoniaque (29 %)	5 %/vol.
SYSTEME B :	Méthanol	100 parties/vol.
	Ammoniaque (29 %)	1,5 partie/vol.
SYSTEME C :	Cyclohexane	75 %/vol.
	Toluène	15 %/vol.
	Diéthylamine	10 %/vol.

#### Préparation de solutions à appliquer aux plaques CQM

#### Echantillons de cocaïne illicite

Concentration de 1 mg par ml dans le méthanol.

Solutions témoins\*

Pour toutes, la concentration est de 1 mg par ml de méthanol.

EXAMENS VISUELS

Les plaques doivent être séchées avant l'examen visuel. Le séchage peut se faire à la température ambiante ou, plus rapidement, à l'air chaud. Dans ce dernier cas, il faut s'assurer qu'aucun composé intéressant n'est thermiquement instable. Pour obtenir un développement des couleurs satisfaisant, il faut éliminer de la plaque toutes les traces d'ammoniaque ou d'autres bases.

Méthodes d'examen visuel

1. Lumière ultraviolette, 254 nm
2. Réactif d'iodoplatinate de potassium acidifié
3. Réactif de Dragendorff (Munier)

Préparation de réactifs à pulvériser

REACTIF DE IODOPLATINATE DE POTASSIUM ACIDIFIE

Dissoudre 0,25 g de chlorure platinique et 5 g d'iodure de potassium dans 100 ml d'eau et ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique concentré.

REACTIF DRAGENDORFF

Mélanger 2 g de sous-nitrate de bismuth, 25 ml d'acide acétique (glacial) concentré et 100 ml d'eau pour obtenir la solution 1); dissoudre 40 g d'iodure de potassium dans 100 ml d'eau pour obtenir la solution 2).

Mélanger 10 ml de la solution 1), 10 ml de la solution 2), 20 ml d'acide acétique (glacial) concentré et 100 ml d'eau pour obtenir le réactif de Dragendorff.

RESULTATS

Valeurs de  $R_f \times 100$  :

COMPOSE	SYSTEME DE DEVELOPPEMENT		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Cocaïne	81	59	56
Ecgonine	0	84	0
Méthylecgonine	61	65	44
Benzoylecgonine	0	25	0
Cinnamoylecgonine	83	59	51

\*N.B. Que la solution témoin soit un sel ou une base est sans importance. Les deux donneront satisfaction; sur les places CQM, les composés se déplacent toujours comme une base libre.

Tetracaïne	63	56	25
Benzocaïne	77	80	11
Lidocaïne	77	69	40-55(s)
Péthidine	61	49	69
Méthaqualone	81	78	38
Méthadone	75	31-45(s)	74
Procaïne	61	55	8-16(s)

(s) = des stries, et non des taches, se forment sur la plaque CQM.

#### 4. Chromatographie gaz-liquide de la cocaïne

##### a) Technique de la colonne à remplissage

Détecteur	DIF (hydrogène : 30 ml par minute; air : 450 ml par minute)
Colonne	6 pieds (ou 2 m) de hauteur, diamètre intérieur de 2 à 4 mm
Remplissage	SE-30; OV-1; OV-17
Gaz porteur	Azote : 30 ml par minute
Températures de fonctionnement	Injecteur : 220 °C Four : 220 °C Détecteur : 300 °C
Etalon interne	n-tétracosane ou tétraphényléthylène
Agent de dérivation	N,O bis-triméthylsilylacétamide (BSA) ou N-méthyl-N-triméthylsilyltrifluoroacétami de (MSTFA)

##### Conditionnement des colonnes à remplissage

Toutes les colonnes à remplissage doivent être conditionnées avant d'être utilisées. Normalement, la température de conditionnement doit être supérieure d'au moins 30 °C à la température de l'analyse, à moins qu'on risque de dépasser la température maximale que le fabricant indique pour la colonne. Dans ce cas, il faudra réduire l'écart entre les deux températures et allonger sensiblement la durée du conditionnement. Exemple : pour une colonne dont la température de fonctionnement est 235 °C et la température maximale de 300 °C, la température idéale de conditionnement sera 270 °C. La durée du fonctionnement est normalement d'une nuit, soit un minimum de 15 heures. Si dans l'exemple choisi la température maximale recommandée pour la colonne était de 280 °C, le conditionnement pourrait se faire à 260 °C pendant 30 heures. Pour certaines colonnes, le conditionnement doit durer du vendredi soir au lundi matin.

Pendant le conditionnement, faire passer dans la colonne le gaz porteur qui sera employé pour l'analyse en lui donnant le même débit que pour cette analyse; le débit de l'azote sera de 30 ml par minute à la température de conditionnement. Pendant le conditionnement, il est essentiel que l'extrémité de la colonne CG ne soit pas en communication avec l'admission du détecteur CG. En effet, la silice s'écoule de la partie solide de la phase stationnaire pendant le conditionnement et elle ne tarderait pas à s'accumuler dans le détecteur. Cette accumulation modifierait fortement la réponse du détecteur et, dans le cas d'un détecteur à ionisation de flammes (DIF), finirait par arrêter la combustion de l'hydrogène en obturant la buse du brûleur. En fonctionnement normal, la silice s'écoule de la colonne CG et l'obturation d'un brûleur DIF est une des causes les plus fréquentes de modification de la réponse du détecteur. Cela étant, il suffit d'élever

la température de fonctionnement du détecteur de 50 à 100 °C (si le chromatographe à gaz supporte cette température). Le but de cette élévation de température est de volatiliser ("brûler") le dépôt de silice. En cas d'échec, démonter le brûleur du DIF et éliminer mécaniquement le dépôt de silice. Le lavage à l'eau avec du détergent et des abrasifs, suivi d'un séchage avec des solvants organiques, donne de bons résultats.

#### METHODE

La solution témoin de chlorhydrate de cocaïne se prépare à la concentration de 40 mg par 100 ml d'éthanol ou de méthanol.

Procéder de même pour la cocaïne illicite, en utilisant un échantillon de 20 mg pour obtenir une concentration de cocaïne plus ou moins égale à celle de la solution témoin. Méthode de dérivation - voir la technique décrite à propos de la colonne capillaire. Injecter 2 à 5 microlitres selon qu'il conviendra.

La teneur (%) de n'importe quel élément peut être calculée avec la formule générale ci-après :

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

Où :

$C_x\%$  = teneur en élément x de l'échantillon  
(poids/poids en %)

$C_{r. \text{ std.}}$  = concentration de substance x dans la solution  
témoin de référence (poids/poids en %)

$A_x$  = aire de pic pour une substance x sur le  
chromatogramme de l'échantillon

$A_{r. \text{ std.}}$  = aire de pic pour la substance obtenue sur le  
chromatogramme du témoin

$A_{\text{int. std. in sam. chrom.}}$  = aire de pic de l'étalon interne obtenu sur le  
chromatogramme de l'échantillon

$A_{\text{int. std. in std. chrom.}}$  = aire de pic de l'étalon interne obtenu sur le  
chromatogramme du témoin

$C_{\text{sam.}}$  = concentration de l'échantillon  
(poids/vol. en %)

b) Technique de la colonne capillaire

Colonne	OV-1 - capillaire en silice fondue, chimiquement liée
Epaisseur de la pellicule	0,15 um
Longueur	25 m par 0,32 mm de diamètre intérieur
Gaz porteur	hydrogène
Débit	2 ml par minute
Taux d'échappement	1:50
Détecteur	détecteur à ionisation de flamme (DIF)
Températures de fonctionnement	injecteur ..... 250 °C détecteur ..... 280 °C programme ..... début à 150 °C, élévation immédiate de 9 °C par minute jusqu'à atteindre 280 °C

Préparation des échantillons : 3-4 mg de l'échantillon, 1-2 mg de l'étalon interne (n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>), 1 ml de chloroforme, 0,2 ml de pyridine et 0,15 ml de MSTFA (réactif de silanisation) sont mélangés et chauffés à 70 °C pendant 10 minutes.

Volume d'injection                    1 ul

## 5. Chromatographie en phase liquide à haute pression (CLHP) de la cocaïne

### Spécifications

Colonne 160 mm par 5,0 mm de diamètre intérieur

Substance de remplissage octadécyl-silice qualité CLHP 5 um

### Phases mobiles

Eluant A méthanol (300 ml), eau (700 ml), 1 %  
(vol/vol) d'acide phosphorique (1 000 ml) et  
n-héxylamine (10,71 g; 14 ml) (pH = 2,5)

Eluant B méthanol (1 000 ml), 1 % (vol/vol) d'acide  
phosphorique (1 000 ml) et de n-héxylamine  
(10,71 g; 14 ml) (pH = 2,8)

L'acide phosphorique (1 %) se prépare par dissolution de l'acide orthophosphorique concentré (17 g) dans de l'eau distillée (1 000 ml).

### Dégazage de la phase mobile

Le gaz atmosphérique dissous dans la phase mobile doit être éliminé avant le début de l'analyse. Faute de quoi, le gaz sort de la solution et forme de petites bulles, soit dans le tube reliant le réservoir de solvant et la tête de pompe ou dans le cylindre de la tête de pompe. (Il peut y avoir plusieurs têtes de pompes et plusieurs cylindres.) Dans un cas comme dans l'autre, particulièrement dans le deuxième, le pompage cesserait et la chromatographie ne vaudrait rien.

La façon la plus simple d'éliminer les gaz dissous consiste à immerger le mélange éluant dans un bain ultrasonique à grande puissance pendant 10 minutes au minimum. Cette façon de procéder peut être difficile s'il y a réchauffement de l'eau du bain ultrasonique pendant une longue période de dégazage et transmission de la chaleur à l'éluant. L'addition de glace à l'eau dans le bain ultrasonique maintiendra l'éluant à la température ambiante. Le dégazage opéré par cette méthode peut se faire in situ, mais en prenant des dispositions pour que le bain ultrasonique fasse partie de l'ensemble du système CLHP. Le réservoir de solvant est placé dans le bain ultrasonique. Les périodes de dégazage doivent être fréquentes et relativement courtes, éventuellement entre chaque développement chromatographique. La composition de l'éluant doit être prise en considération pour le dégazage. Les éléments qui sont particulièrement volatiles et/ou ne constituent qu'une faible fraction de l'éluant ne devraient pas être soumis à des dégazages fréquents. Si l'on veut éviter la dissolution des gaz, il faut tenir le réservoir d'éluant à l'abri de l'atmosphère.

On a soutenu que la technique ultrasonique n'est pas pleinement efficace et que la seule façon absolue de dégager les éluants était de faire passer lentement de l'hélium ou de l'argon à travers la solution. On peut aussi employer cette méthode in situ, en reliant la bouteille d'hélium ou d'argon au réservoir de solvant par l'intermédiaire d'un tube. Des dégazages fréquents peuvent se faire entre les développements

chromatographiques. Il est important que la pression dans le réservoir de solvant reste inférieure d'une atmosphère à celle du gaz inerte choisi pour le dégazage.

Débit	2,0 ml par minute pour les deux éluants
Détection	UV à 230 nm
Préparation de l'échantillon	Toutes les substances sont dissoutes dans l'éluant approprié
Solutions témoins	Dissoudre environ 1 mg dans 10 ml d'éluant de l'une des substances suivantes :
	Cocaïne Cis-cinnamoylcocaïne Trans-cinnamoylcocaïne Procaïne Lignocaïne Amylococaïne Butacaïne Benzocaïne
Volume d'injection	20 ul par injecteur à boucle
Quantification	par aires de pic, méthodes de l'étalon interne ou externe

#### RESULTATS

L'ordre d'élution et les taux de capacitance correspondants (K')\* pour l'éluant A sont les suivants :

Procaïne	0,0
Lignocaïne	0,79
Cocaïne	2,68
Cis-cinnamoylcocaïne	6,3
Amylococaïne	7,19
Butacaïne	8,97
Trans-cinnamoylcocaïne	10,65
Benzocaïne	20,06

\* Taux de capacitance  $K' = \frac{t_r - t_0}{t_0}$

où

$t_r$  = temps d'élution du composé

$t_0$  = temps d'élution de la substance non conservée (injection de méthanol)



## 6. Spectroscopie infrarouge (IR) de la cocaïne

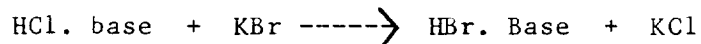
### Préparation des échantillons

#### 1. Méthode du disque d'haloïde

2 mg environ de la substance, en poudre fine et sèche, sont mélangés avec 200 mg environ d'haloïde alcalin broyé soit mécaniquement avec un moulin à billes d'agate, soit à la main dans un mortier d'agate, et comprimés pour former un disque mince. L'idéal est d'obtenir un disque aussi translucide que possible.

A l'origine, l'haloïde alcalin utilisé était du bromure de potassium et la technique était souvent appelée "méthode du disque KBr". Le chlorure de potassium a lui aussi été largement utilisé et il est souvent jugé supérieur au bromure de potassium parce qu'il est moins hygroscopique. Quel que soit l'haloïde utilisé, il doit être de "qualité infrarouge", séché à 105 °C pendant au moins une heure, et conservé dans un dessiccateur puissant (l'anhydride phosphorique, par exemple). On peut aussi employer des haloïdes de la qualité analytique amenés à la même granulométrie que la substance "normale IR" et séchés au même degré de dessiccation.

Le gros inconvénient de cette méthode est qu'il faut avoir le matériel voulu pour comprimer les disques. Toutefois, il y a actuellement dans le commerce plusieurs types de presses à disques qui sont beaucoup moins coûteuses que le spectrophotomètre IR. Elle a un autre inconvénient, à savoir la production éventuelle d'un spectre défectueux si une double décomposition a lieu pendant la préparation du disque :



C'est pourquoi il convient de toujours rechercher les chlorhydrates dans le chlorure de potassium et non dans le bromure de potassium. Le test d'identification des anions avec réactifs précipitants doit précéder la spectroscopie IR.

Le principal avantage de la méthode du disque d'haloïde, à condition que le dispersant de l'haloïde ne contienne pas d'eau, est de ne pas provoquer en principe d'interférence dans le spectre obtenu. Un autre avantage, mineur celui-là, est que les disques peuvent être stockés indéfiniment s'ils sont manipulés avec soin. Cela peut être important lors de toute action judiciaire ultérieure. De plus, les substances examinées peuvent être extraites du disque d'haloïde pour d'autres tests.

#### 2. Méthode du microdisque d'haloïde

Il existe dans le commerce des moules avec lesquels on peut obtenir des disques d'haloïde n'ayant qu'un millimètre de diamètre. Dans ce cas, il faut réduire fortement la quantité d'haloïdes (1 mg environ). Cette technique est surtout utilisée lorsqu'on procède à un examen IR d'éléments inconnus qui ont été élués de plaques CCM. Elle peut également être utilisée quand l'analyste n'a qu'un échantillon de moins d'un milligramme.

### 3. Méthode de la pâte à l'huile Nujol (méthode de la paraffine liquide)

L'échantillon réduit en poudre fine (2 à 3 mg) est mélangé avec une goutte de paraffine liquide et broyé dans un mortier d'agate. On ajoute ensuite la quantité voulue de liquide pour donner au mélange la consistance d'une crème fluide. Le mélange est étalé sur un disque d'haloïde alcalin (habituellement NaCl ou KBr), et un disque identique est placé par-dessus. La pellicule qui se trouve entre les disques d'haloïde ne doit contenir aucune bulle d'air.

L'inconvénient majeur de cette méthode est l'interférence de la paraffine liquide sur le spectre IR. Elle a l'avantage de ne nécessiter qu'un mortier et un pilon et deux disques d'haloïde.

#### RESULTATS

Les pics principaux sont observés pour les longueurs d'ondes suivantes ( $\text{cm}^{-1}$ ) qui ont été rangées par ordre de grandeur de l'absorbance. La séquence peut cependant varier d'un échantillon à l'autre (méthode du disque d'haloïde) :

Base de cocaïne .. 1275, 1700, 1106, 1728, 710, 1040, 1280.

Cocaïne HCl .. 1712, 1730, 1276, 1230 (pic latéral), 732, 1106, 1075, 1025.

Différenciation de la cis-cinnamoylcocaïne et de la trans-cinnamoylcocaïne :

1. La forte absorbance à  $1\ 320\ \text{cm}^{-1}$  dans le spectre de la trans-cinnamoylcocaïne fait défaut dans le spectre de la cis-cinnamoylcocaïne;

2. Dans le spectre de la trans-cinnamoylcocaïne, l'absorbance à  $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$  est plus ou moins du même ordre de grandeur que les absorbances à  $1\ 745$  et  $1\ 695\ \text{cm}^{-1}$  alors que dans le spectre de la cis-cinnamoylcocaïne, l'absorbance à  $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$  est plus faible que les absorbances à  $1\ 745$  et  $1\ 715\ \text{cm}^{-1}$ .

## 7. L'analyse des énantiomères de cocaïne

La formule structurelle de la cocaïne annonce l'existence de quatre couples d'énantiomères. Chaque membre d'un couple donné d'énantiomères a une relation diastéréoisomérique avec les membres de tous les autres couples. La synthèse de tous les diastéréoisomères a été réalisée et leurs configurations et conformations ont été déterminées par diverses méthodes.

Le seul énantiomère de la cocaïne que l'on rencontre dans des conditions naturelles est la cocaïne-l, et les tribunaux de certains pays ont décidé que la cocaïne-l seule est une drogue illicite aux termes de la législation. A moins que l'analyste ne puisse convaincre le tribunal qu'il a réussi à déterminer que la cocaïne est une cocaïne-l, les poursuites peuvent tourner court dans ces pays.

Des méthodes ont été mises au point pour résoudre ce problème juridique. L'une d'elles est décrite en détail ci-après et les références relatives à d'autres sont indiquées.

### a) Examen des microcristaux pour différencier les énantiomères de cocaïne

#### REACTIFS

1. Acide tartrique-d-di-p-toluoyl (ATTD) dans de l'alcool dilué avec de la glycérine.
2. Acide tartrique-l-di-p-toluoyl (ATTL) dans de l'alcool dilué avec de la glycérine.

Concentration des solutions : 1 mg par ml.

10 mg d'ATTD et d'ATTL sont placés dans des flacons distincts d'une contenance de 10 ml, dissous dans 1 ml d'alcool éthylique, puis additionnés de 8 ml d'eau et de 1 ml de glycérine pour arriver au volume recherché.

N.B. Des cristaux se forment dans ces réactifs après trois mois environ. Des solutions fraîches doivent être préparées si les anciennes ne parviennent pas à donner des résultats avec de la cocaïne authentique.

#### METHODE

S'il n'y a pas de cocaïne présente sous forme de sel de chlorhydrate, il faut l'amener à cette forme. Les tests de microcristallographie sont réalisés sur une lamelle de microscope examinée à travers un microscope polarisant d'un grossissement de 100 à 125, avec et sans insertion de l'analyseur. Tous les tests sont réalisés directement sur la cocaïne extraite. Une goutte de réactif est placée sur la lamelle, puis une petite quantité de l'échantillon est ajoutée au réactif et les deux sont mélangés.

## RESULTATS

Dans le cas de l'ATTD, la cocaïne-1 HCl donne, au bout d'une minute environ, des rosettes presque parfaitement symétriques. Lorsque les cristaux apparaissent, ils sont gris blanc à blanc sous la lumière polarisée. Puis après s'être développées pendant quelques minutes, certaines rosettes présentent des couleurs différentes (rouge, bleu, vert, jaune) sur les branches des rosettes, ces couleurs dépendant de l'orientation.

Dans le cas de l'ATTL, la cocaïne-1 HCl forme immédiatement des cristaux qui sont grisâtres ou blancs. Ces cristaux ont des formes variées : multitude d'aiguilles séparées, touffes, forme en éventail, faisceaux.

La cocaïne-D HCl donne une formation de cristaux qui est tout à fait à l'opposé de celle de la cocaïne-1 HCl, c'est-à-dire qu'après une minute environ elle donne des rosettes parfaitement symétriques dans le cas de l'ATTL et des cristaux peuvent aller de simples aiguilles aux touffes, aux formes en éventail et aux faisceaux dans le cas de l'ATTD.

Le test a été appliqué à d'autres anesthésiants locaux de synthèse et il ressort des résultats qu'aucun ne fait interférence. Il est important d'extraire la cocaïne de la matrice d'échantillon et de la transformer en sel de HCl pour que cette détermination donne un résultat satisfaisant.

### b) Autres méthodes permettant de différencier les énantiomères de cocaïne

Par la CLHP :

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, vol. 98, 1979, p. 501 et 502.

Par CLHP, CG et ionisation CG/chimique en spectrométrie de masse :

Journal of Chromatography, col. 193, 1980, p. 371 à 380.

Par CLHP, CG, CCM, RI, RMN et spectrométrie de masse en fonction de l'impact de l'électron :

Journal of Forensic Sciences, vol. 26, (N° 1), 1981, p. 12 à 26.

