ПРОГРАММА ОРГАНИЗАЦИИ ОБЪЕДИНЕННЫХ НАЦИЙ ПО МЕЖДУНАРОДНОМУ КОНТРОЛЮ НАД НАРКОТИКАМИ
Вена

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

КОКАИНА

РУКОВОДСТВО ДЛЯ НАЦИОНАЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ ЭКСПЕРТИЗЫ НАРКОТИКОВ

ОРГАНИЗАЦИЯ ОБЪЕДИНЕННЫХ НАЦИЙ
Нью-Йорк, 2000 год

ST/NAR/7

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 1

I. ОПИСАНИЕ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ 4

II. ИЗГОТОВЛЕНИЕ НЕЗАКОННОГО КОКАИНА 7

III. ВНЕШНИЙ ВИД И ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИСТА КОКА И НЕЗАКОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОКАИН 8

A. Лист кока 8
B. Кокаиновая паста 8
C. Кокаин 8

IV. АНАЛИЗ СОДЕРЖАЩИХ КОКАИН МАТЕРИАЛОВ 10

A. Отбор проб 10

1. Отбор проб объектов, состоящих из одной упаковки 10
2. Отбор проб объектов, состоящих из нескольких упаковок 11
3. Отбор проб материалов, содержащих крупные частицы 12

B. Анализ листа кока 13

1. Идентификация по внешнему виду 13
2. Химический анализ листа кока (цельного или измельченного в порошок) 13

C. Анализ кокаиновой пасты и кокаина 16

1. Презумптивные анализы на кокаин 16

a) Цветовая реакция 16
b) Проба на запах 17
c) Микрокристаллический тест 18

2. Тесты на связанные с кокаином анионы 19

a) Тесты на растворимость 19
b) Тесты на осаждение 19

3. Тонкослойная хроматография кокаина 21

a) Стандартный метод 21

Стр.

4. Газожидкостная хроматография кокаина 24

a) Метод насадочной колонны 24
b) Метод капиллярной колонны 25

5. Высокоэффективная жидкостная хроматография кокаина 26

6. Инфракрасная спектроскопия кокаина 28

7. Анализ энантиомеров кокаина 30

a) Микрокристаллический тест для различения энантиомеров кокаина 30
b) Альтернативные методы различения энантиомеров кокаина 31

ВВЕДЕНИЕ

История вопроса

За последние несколько лет произошло значительное увеличение числа контролируемых веществ, находящихся под международным контролем. Это увеличение отражает быстрый рост числа новых наркотиков, являющихся предметом злоупотребления, и соответствующее усиление регламентирующих мер, что привело к контролированию большого числа веществ, а также к ужесточению национального законодательства, предусматривающего более строгие наказания. Вместе с тем в ряде регионов наблюдается тревожное беспрецедентное увеличение количества изъятых наркотиков, находящихся под контролем, таких как опиаты, кокаин и кокаиновая паста, продукты каннабиса, амфетамин и родственные соединения. Эта новая ситуация, характеризующаяся увеличением как количества случаев изъятий, так и объема конфискованных материалов, представляет проблему не только для правоохранительных органов, но и для технического и научного персонала лабораторий судебной экспертизы.

Вследствие изобретательности незаконных производителей и распространителей на черном рынке неожиданно появляются новые незаконные наркотические средства или их комбинации, что требует быстрых и адекватных действий, а также высокой квалификации судебных химиков. Аналогичным образом возрастающее количество контролируемых веществ и рост числа касающихся их законодательных положений создают дополнительные трудности для национальных лабораторий судебной экспертизы и лабораторий экспертизы наркотиков и их персонала. Химики-аналитики должны работать с большим числом веществ и препаратов и использовать более быстрые, точные и специфические методы идентификации и анализа. Кроме того, международный характер торговли наркотиками требует быстрого обмена данными анализов между лабораториями и правоохранительными органами как на национальном, так и на международном уровнях. Разработка принятых в международном масштабе методов анализа внесет огромный вклад в достижение этих целей, и такая возможность уже рассматривается в течение некоторого времени.

На своей восьмой специальной сессии в феврале 1984 года Комиссия по наркотическим средствам обратилась к Генеральному секретарю с просьбой "изучать возможности достижения соглашения на региональном и межрегиональном уровнях о рекомендуемых методах проведения анализа изъятых из оборота наркотиков". Комиссия полагает, что более внимательное изучение и согласование большого числа аналитических методов, применяющихся на национальном уровне, не только облегчит задачи сотрудников национальных учреждений, но и будет способствовать обмену информацией на региональном и межрегиональном уровнях.

Назначение руководства

В ответ на просьбу Комиссии Отдел по наркотическим средствам по приглашению Федеративной Республики Германии собрал в октябре 1985 года в Висбадене группу из пятнадцати экспертов. Настоящее руководство, подготовленное Отделом по наркотическим средствам Организации Объединенных Наций, отражает заключения группы экспертов и разработано с целью оказания практической помощи национальным органам путем изложения рекомендуемых методов для использования в лабораториях

судебной экспертизы для идентификации и анализа незаконных продуктов коки. Настоящее издание также может служить практическим руководством для национальных органов при оценке имеющихся методов, используемых в их государственных и университетских лабораториях.

Настоящее руководство является вторым в серии аналогичных публикаций, посвященных идентификации и анализу различных групп наркотических средств, находящихся под международным контролем; ранее вышло руководство по анализу героина (ST/NAR/6), затем выйдет публикация, посвященная анализу незаконных продуктов каннабиса.

В этих руководствах излагаются подходы, которые могут помочь судебному химику-аналитику выбрать метод, подходящий для исследуемой им пробы. Затем химик-аналитик может выбрать любой из методов, описанных в руководстве, поскольку, как полагается, каждый метод обеспечивает надежную аналитическую информацию по образцам, к которым он был применен. Каждый метод применялся в течение нескольких лет в пользующихся признанием лабораториях судебной экспертизы и описан в научной литературе. При отборе этих методов группа экспертов знала, что в мире есть много других полезных и приемлемых методов проведения анализов и обеспечения информации судебным химикам-аналитикам и что в научной литературе по судебной экспертизе описан целый ряд других приемлемых вариантов.

Применение руководства

Лишь немногие методы являются безупречными, и прежде всего это можно сказать в отношении анализа наркотических средств в лабораториях судебной экспертизы, когда исследуемые материалы с большой вероятностью сильно различаются как по физической форме, так и по химическому составу. Выбор методологии и подхода к проведению анализа остается за химиком-аналитиком, работающим в условиях своей страны. Химик-аналитик непосредственно видит подозрительный материал и лучше всего может выбрать правильный подход к решению стоящей перед ним задачи. Кроме того, выбор методов будет неизбежно зависеть от наличия эталонных материалов и оборудования.

Не все перечисленные здесь методы нужно применять ко всем пробам, предположительно содержащим кокаин. Требования могут меняться, например, в зависимости от местных тенденций в характеристиках проб, типа имеющейся аппаратуры и стандартов для доказательств, принятых в системе судебного преследования, с которыми имеет дело химик-аналитик. Более сложные методы необходимы только для некоторых случаев экспертизы, таких как сравнение проб или определение типологии.

Для установления идентичности любого контролируемого наркотического средства предполагается, что критериями должны являться, по крайней мере, два независимых аналитических параметра. Выбор этих параметров в каждом конкретном случае будет зависеть от вида наркотического средства и имеющихся у химика-аналитика лабораторных ресурсов. Например, две некоррелирующие системы ТСХ (тонкослойной хроматографии) считаются двумя параметрами. В таком контексте понятие "некоррелирующие системы ТСХ" означает, что либо используемые растворители, либо покрытия пластинок являются абсолютно различными. По мере возможности следует использовать три совершенно различные аналитические методики, например цветовую реакцию, хроматографию [ТСХ, ГЖХ (газожидкостную хроматографию) или ВЭЖХ (высокоэффективную жидкостную хроматографию)] и спектроскопию [ИК

(инфракрасную) или УФ (ультрафиолетовую)]. Выбор используемых параметров остается за химиком-аналитиком.

Также обращено внимание на особую важность наличия учебной литературы по наркотикам, являющимся предметом злоупотребления, и методам анализа. Кроме того, химик-аналитик должен быть в курсе последних тенденций развития методов анализа, постоянно следить за современной аналитической и научной литературой по судебной экспертизе. В связи с этим обращается внимание на Многоязычный словарь по наркотическим средствам и психотропным веществам, находящимся под международным контролем (ST/NAR/1), который представляет особую важность для лабораторий судебной экспертизы, и на Руководство по требованиям, предъявляемым к квалификации персонала и основному оборудованию лабораторий экспертизы наркотиков (ST/NAR/2); оба издания опубликованы Отделом по наркотическим средствам. В последнем издании приведены список литературы и подборка известных в этой области журналов.

Тесное взаимодействие с национальными правоохранительными и судебными органами, а также национальных и региональных лабораторий экспертизы наркотиков может привести к лучшей информированности о последних тенденциях в видах наркотических средств, в нелегальном обороте, методах контрабанды и подготовке доказательств для суда. Это, в свою очередь, приведет к более осознанному выбору методов анализа, используемых при получении доказательств для суда.

Не менее важным вопросом является быстрое распространение новейшей информации об изменениях в наркотических средствах, находящихся в незаконном обороте. Зачастую такая информация необходима еще до ее публикации в специализированных периодических изданиях, посвященных судебному и иному химическому анализу, поскольку такие публикации становятся доступными для судебных органов примерно через два-три года после того, как об этих изменениях становится известно. Невозможно переоценить значение часто публикуемых национальных докладов с последней информацией о таких изменениях в наркотических средствах, а также о предпринятых действиях и результатах анализов, полученных в отдельных лабораториях.

Отдел по наркотическим средствам приветствует замечания по содержанию и практической полезности настоящего руководства. Комментарии и предложения направлять по адресу:

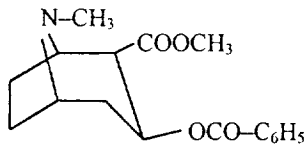
Division of Narcotic Drugs
United Nations Office at Vienna
Vienna International Centre
P.O. Box 500
A-1400 Vienna, Austria

I. ОПИСАНИЕ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

КОКАИН
1-Кокаин
Бета-кокаин
Метилбензоилэкгонин
Бензоилметилэкгонин

Температура кипения (°C)

Основание	Гидрохлорид
98	157 (200–202)



$C_{17}H_{21}NO_4$
Молекулярная масса = 303,4

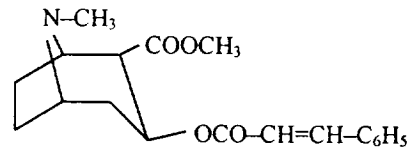
Растворимость (г/мл)

	Основание	Гидрохлорид
Вода	1300	0,5
Этанол	7	4,5
Диэтиловый эфир	4	почти нерастворим
Хлороформ	0,5	18

ЦИННАМОИЛКОКАИН
Циннамоилметилэкгонин
Циннамилкокаин
Метилбензоилэкгонин
Бензоилметилэкгонин

Температура кипения (°C)

Основание	Гидрохлорид
121	



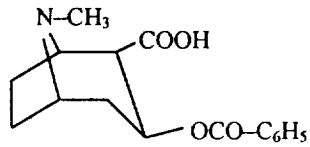
$C_{19}H_{23}NO_4$
Молекулярная масса = 329,4

Растворимость (г/мл)

	Основание	Гидрохлорид
Вода	почти нерастворим	растворим
Этанол	растворим	растворим
Диэтиловый эфир	растворим	растворим
Хлороформ	растворим	малорастворим

БЕНЗОИЛЭКГОНИН

Бензоильный эфир экгонина



$C_{16}H_{19}NO_4$

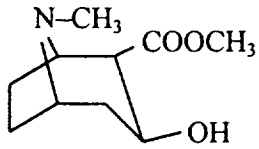
Молекулярная масса = 289,34

	Температура кипения (°C)	
	Основание	Гидрохлорид
	195 (безводное) (с разложением) 86–92 (тетрагидрат)	200

	Растворимость (г/мл)	
	Основание	Гидрохлорид
Вода, кипящая	растворим	растворим
Этанол	растворим	растворим

МЕТИЛЭКГОНИН

Метиловый эфир экгонина



$C_{10}H_{17}NO_3$

Молекулярная масса = 199,3

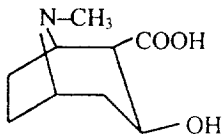
	Температура кипения (°C)	
	Основание	Гидрохлорид
	масло	215

	Растворимость (г/мл)	
	Основание	Гидрохлорид

ЭКГОНИН

	Температура кипения (°C)	
	Основание	Гидрохлорид
	198 (205)	241 (240–275)

	Растворимость (г/мл)	
	Основание	Гидрохлорид
Вода	5	растворим
Этанол	67	малорастворим
Метанол	20	растворим
Этилацетат	75	



$C_9H_{15}NO_3$
Молекулярная масса = 185,22

Дополнительные подробности об этих веществах см. Многоязычный словарь по наркотическим средствам и психотропным веществам, находящимся под международным контролем (ST/NAR/1), а также широко используемый Индекс компании Мерк.

II. ИЗГОТОВЛЕНИЕ НЕЗАКОННОГО КОКАИНА

Приведенная здесь информация характеризует один из подходов к изготовлению незаконного кокаина, который можно реализовать несколькими способами. Ожидается, что при незаконном изготовлении используются разнообразные методы, реагенты и получается различное количество вещества. Однако имеются основания считать, что обычный подход будет аналогичен изложенному ниже.

1. Листья кока перемешивают с водой и с таким материалом, как известь, чтобы создать в полученной кашице щелочную реакцию. Смесь размалывают, добавляют керосин (или эквивалентный углеводород) и перемешивают.

2. Керосин удаляют и выбрасывают проэкстрагированные листья кока. В подкисленную воду добавляют керосин, при этом происходит экстракция алкалоидов в водный слой. Керосин удаляют. Если изготавливается кокаиновая паста, воду подщелачивают известью, аммиаком или эквивалентным веществом, что вызывает осаждение более основных алкалоидов. Осадок, который часто содержит смесь неорганических солей, а также неочищенный кокаин, отделяют и сушат. В результате получается кокаиновая паста.

3. Для получения гидрохлорида кокаина кокаиновую пасту растворяют в разбавленной серной кислоте. На этой стадии можно добавлять перманганат калия, пока раствор не станет розовым. Перманганат калия добавляют для разрушения изомеров циннамоил-кокаина, присутствующих в кокаине в качестве примеси. Раствор выдерживают, затем фильтруют. Фильтрат подщелачивают аммиаком, что приводит к осаждению кокаинового основания и других алкалоидов. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

4. Неочищенное кокаиновое основание растворяют в диэтиловом эфире. Раствор фильтруют и прибавляют концентрированную соляную кислоту и ацетон. Осаждающийся гидрохлорид кокаина отфильтровывают и сушат.

III. ВНЕШНИЙ ВИД И ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИСТА КОКА И НЕЗАКОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОКАИН

Следует подчеркнуть, что никакие два образца листа кока, кокаиновой пасты или гидрохлорида кокаина не обладают одинаковым внешним видом.

A. ЛИСТ КОКА

Листья кока иногда сходны по внешнему виду с листьями Laurus nobilis. Различные виды Erythroxylon имеют листья, различающиеся по размеру и внешнему виду. У всех видов верхняя сторона листа темнее, чем нижняя, которая может быть серо-зеленой по окраске. На нижней стороне листьев находятся две жилки, параллельные средней жилке, что считается характерным признаком листа коки.

Листья Erythroxylon coca Lam. характерно крупные и толстые, в основном эллиптической формы, более или менее остроконечные у верхушки, темно-зеленые по цвету. Листья Erythroxylon novograntense (Morris) Hieron меньше, □же, тоньше и у верхушки округлены. Они имеют яркую желто-зеленую окраску. Листья Erythroxylon novograntense var. truxillense (Rusby) Plowman еще меньше и □же. Однако они толще, чем у других видов, и обладают глубокой зеленой окраской.

B. КОКАИНОВАЯ ПАСТА

Почти белый, кремовый или бежевый порошок. Редко является тонкоизмельченным, часто содержит агрегаты, обычно сырой. Некристаллические агрегаты (которые встречаются редко) обычно разрушаются при небольшом надавливании. Обладает характерным запахом.

C. КОКАИН

Кокаин по своим характеристикам различается относительно мало, если его сравнить, например, с продуктами героина, хотя он и производится из несколько отличающихся друг от друга природных продуктов с помощью циклических процессов, которые также могут быть весьма разными. Тем не менее никакие два образца незаконного кокаина не являются абсолютно идентичными. Чаще всего он представляет собой белый или почти белый порошок, нередко тонкоизмельченный и редко влажный. Обладает характерным запахом.

В развивающихся странах разбавление проводится сравнительно редко (но встречается), продаваемый на международном черном рынке материал часто обладает чистотой 80–90% (в виде гидрохлорида кокаина). Последующее разбавление и видоизменение для целей незаконной продажи в развитых странах обычно состоит в добавлении или неконтролируемых синтетических местных анестетиков (например, лидокаина, прокаина или бензокаина), или какого-либо углевода (например, маннита, лактозы или глюкозы). В любом случае внешний вид меняется лишь незначительно, практически все добавляемые продукты представляют собой тонкоизмельченные белые сухие порошки.

Обычно чистота кокаина, предназначенного для незаконной продажи в развитых странах, составляет около 30%; материал, поступающий по незаконным каналам на международный рынок, смешивается с разбавителем в пропорции один к трем.

Время от времени кокаин встречается в виде материала, содержащего крупные, иногда бесцветные кристаллы ("каменный кокаин"). Эти кристаллы могут быть довольно твердыми. Обычно некоторые из таких образцов, если не б□льшая их часть, содержат материал, сходный с обычным "порошковым" кокаином.

Если представленный для исследования в лаборатории судебной экспертизы материал по внешнему виду не соответствует приведенному выше описанию, это, разумеется, не означает, что он не является кокаином или содержащим кокаин продуктом.

IV. АНАЛИЗ СОДЕРЖАЩИХ КОКАИН МАТЕРИАЛОВ

A. ОТБОР ПРОБ

Главная задача процедуры отбора проб – обеспечить осуществление правильного и достоверного химического анализа. Поскольку большинство методов – качественных и количественных, – используемых в судебных научных лабораториях для изучения наркотиков, требует весьма небольших аликвот материала, чрезвычайно важно, чтобы эти небольшие аликвоты являлись полностью репрезентативными для большого количества материала, из которого они отбираются. Отбор проб следует проводить в соответствии с принципами аналитической химии, как это описано, в частности, в национальных справочниках по фармакопее или в материалах таких организаций, как Ассоциация официальных химиков-аналитиков.

Могут возникнуть ситуации, когда по юридическим соображениям нельзя выполнить обычные правила отбора проб и гомогенизации, например если химик-аналитик хочет сохранить некоторую часть вещественного доказательства в качестве визуального доказательства. С другой стороны, может оказаться необходимым провести отдельные анализы двух образцов порошка, а не комбинировать порошки перед проведением одного анализа смеси, поскольку каждый из них был по отдельности получен проводившим изъятие сотрудником, а правовая система, в рамках которой работает химик-аналитик, требует получения отдельных результатов для каждого вещественного доказательства, представляемого в суде.

С целью экономии ресурсов и времени судебный химик-аналитик по мере возможности должен выбирать утвержденную систему отбора проб и тем самым сокращать число необходимых количественных определений. Для облегчения такого подхода судебному химику-аналитику может понадобиться обсуждение конкретной ситуации как с проводившими изъятие сотрудниками, так и с персоналом, ответственным за юридические вопросы, с которым он работает.

Чаще всего кокаин встречается в виде тонкоизмельченного порошка, хотя некоторые продукты содержат агрегаты, которые могут быть твердыми или мягкими. Агрегаты могут быть любого размера. Изъятый кокаин может представлять собой материал, находящийся в одном контейнере или одной упаковке либо находящийся в нескольких упаковках.

1. ОТБОР ПРОБ ОБЪЕКТОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ОДНОЙ УПАКОВКИ

Наиболее простой случай отбора проб – когда предоставленный объект состоит из одной упаковки материала; в случае кокаина материал чаще всего представляет собой порошок. Материал следует извлечь из упаковки или обертки, поместить в чистый прозрачный пластиковый пакет и записать массу нетто. Перед проведением последовательных химических анализов материал следует тщательно гомогенизировать, хотя на этой стадии можно провести презумптивные анализы, если предполагается, что процесс отбора проб или гомогенизации окажется продолжительным, и если все еще имеются определенные сомнения относительно идентичности материала. Простейший способ гомогенизации порошка заключается в его тщательном встряхивании в чистом пластиковом пакете, в который он был помещен. Если порошок содержит агрегаты, их можно разрушить, просеивая через несколько все более мелких сит, или растирая пестиком в ступке, или размалывая с помощью специально приспособленного миксера либо кухонного комбайна.

В качестве альтернативного метода можно использовать метод кольца и конуса и квартования, который состоит в следующем: пробу перемешивают путем встряхивания или размешивания. Крупные фрагменты при необходимости измельчают; затем материал высыпают на плоскую поверхность, так чтобы образовался конус. "Конус" расплющивают и затем материал делят под прямыми углами на четыре равные части – четверти. В качестве пробы берут противоположные четверти; оставшуюся часть материала возвращают в емкость, из которой его отбирали. Если для уменьшения объема пробы требуется еще раз применить метод кольца и конуса и квартования, то дополнительно уменьшают размер частиц, тщательно перемешивают материал, высыпают на плоскую поверхность и делят, как это указано выше.

2. ОТБОР ПРОБ ОБЪЕКТОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НЕСКОЛЬКИХ УПАКОВОК

Химик-аналитик должен визуально изучить содержимое всех упаковок и, возможно, провести простую цветовую реакцию или ТСХ для установления следующего:

1) все ли упаковки содержат подозрительный материал в виде кокаина или содержащий кокаин; и/или

2) содержит ли одна или несколько упаковок материал, который отличается от материала, содержащегося в большинстве упаковок. Простейшим индикатором являются физические характеристики порошка. Если содержимое одной или нескольких упаковок существенно различается, их следует выделить и провести отдельный анализ.

Составление пробы для объектов, состоящих из нескольких упаковок, выполняется следующим образом:

a) если имеется менее 10 упаковок – пробы следует взять из всех упаковок;

b) если имеется 10–100 упаковок – сделать случайную выборку 10 упаковок;

c) если имеется более 100 упаковок – сделать случайную выборку количества упаковок, равного квадратному корню из общего числа упаковок, округленному до следующего целого числа.

Если обнаружено, что все порошки одинаковы, то содержимое ряда упаковок можно объединить; затем весь скомбинированный материал можно гомогенизировать, например, в специально приспособленном для этого кухонном комбайне. В качестве альтернативы к материалу можно применить метод кольца и конуса и квартования.

Если в разных упаковках обнаружены различные виды материала, то отбор проб для каждой подгруппы следует выполнить так же, как это описано выше.

Для количественных методов погрешность выборочного обследования уменьшается, если большие аликвоты материала подвергают последовательному разбавлению растворителем. Такой подход можно использовать при значительном общем размере пробы. Однако если для первого растворения используют большое количество материала, то для предотвращения погрешности, обусловленной наличием нерастворимых материалов, может оказаться необходимым добавлять растворитель с помощью пипетки. В образцах кокаина, изъятых в развивающихся странах и в местах ввоза в развитые

страны, значительные количества нерастворимых веществ встречаются редко. Однако в изъятых в развитых странах "уличных" образцах нерастворимые примеси встречаются часто.

3. ОТБОР ПРОБ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРУПНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Если частицы легко измельчить в порошок, то следует использовать именно такой подход и применять процедуру отбора проб, описанную выше. Измельчение в порошок можно осуществить с помощью ступки с пестиком, обычного кухонного комбайна/миксера или промышленной мельницы. Если измельчение материала затруднительно, то следует отобрать частицы со случайным значением размера из не менее чем трех различных частей объекта. Необходимо отобрать, как минимум, 1 грамм материала, точно взвесить и подвергнуть анализу.

B. АНАЛИЗ ЛИСТА КОКА

Лист кока является растительным продуктом и требует аналитических подходов, отличных от тех, которые используются в случае экстрагированных материалов, будь то неочищенная кокаиновая паста или более чистый кокаин. Методы отбора проб применимы к изъятому листу кока в том случае, если химик-аналитик модифицирует процедуру отбора проб, что позволяет работать не с порошком, а с листовым материалом, имеющим иные внешние характеристики. Описанная методология отбора проб и методы анализа с незначительными изменениями в одинаковой степени применимы и для кокаиновой пасты, и для кокаина.

За пределами развивающихся стран, в которых произрастает кока, незаконная торговля листом кока встречается редко (хотя некоторые случаи отмечены). В связи с этим настоящее руководство включает данный раздел, что поможет химику-аналитику в тех редких случаях, когда он, возможно, будет работать с этим материалом.

Идентификация листа кока и порошкообразного материала листа кока – это процесс, состоящий из двух частей – ботанической и химической. В идеальном случае химик-аналитик должен иметь подготовку в области и ботаники, и химии и иметь в своем распоряжении стандартные эталонные материалы для обоих методов.

1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПО ВНЕШНЕМУ ВИДУ

1. Цельный лист кока

Этот материал описан на стр. 8. Для подтверждения следует использовать микроскопию.

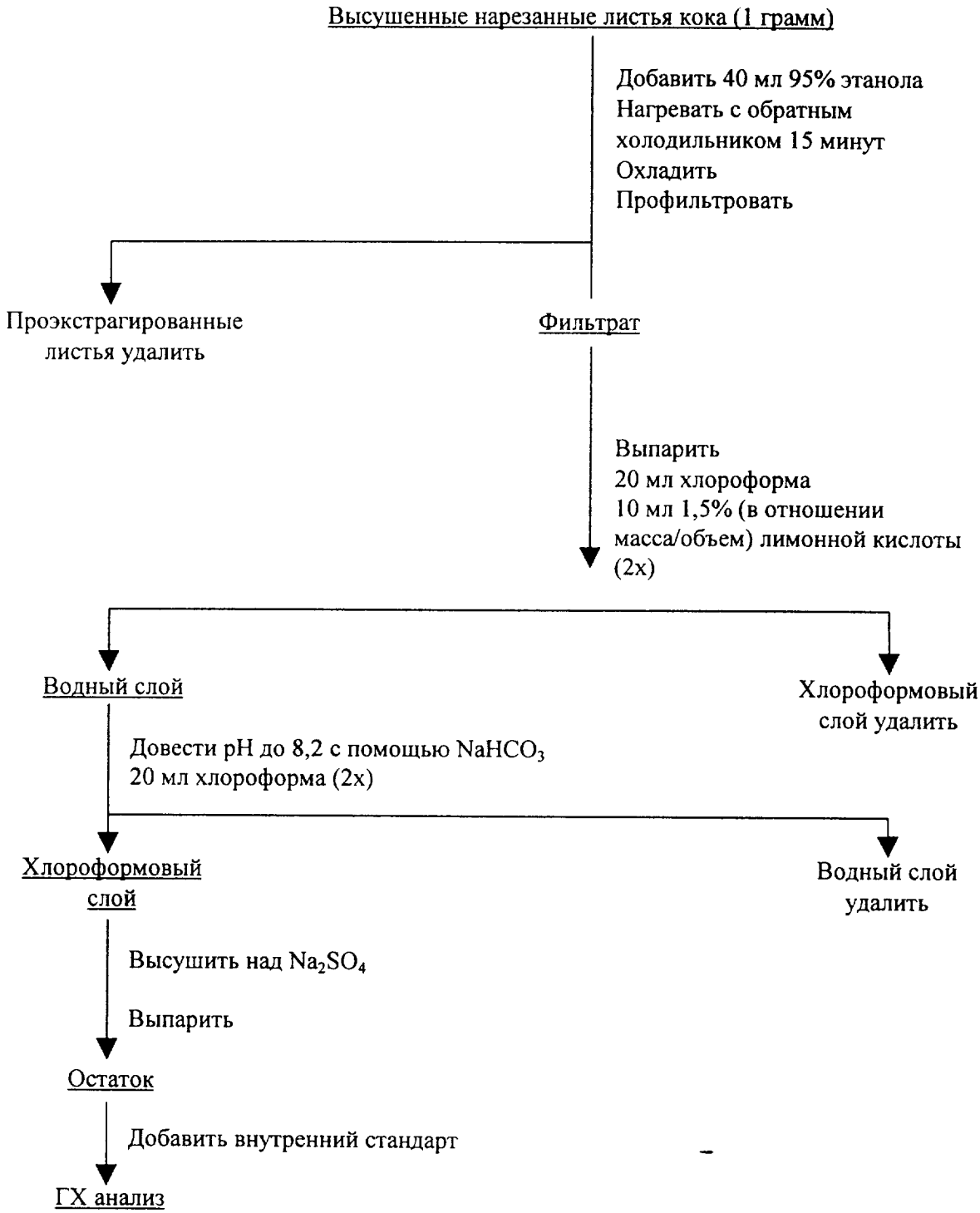
2. Измельченный в порошок лист кока

Его можно идентифицировать с помощью микроскопии. В стандартных учебных материалах по порошкообразным растительным наркотическим средствам имеются разделы, посвященные листу кока (например, "Powdered Vegetable Drugs", Jackson, B.P. and Snowden, D.W., Churchill, London, 1968, p. 44).

2. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИСТА КОКА (ЦЕЛЬНОГО ИЛИ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО В ПОРОШОК)

Кратковременное погружение в кипящий этанол обеспечивает эффективную экстракцию алкалоидов типа экгонина и сводит к минимуму разрушение кокаина. Также обнаружено, что эффективной является экстракция горячим метанолом.

Необходимо следовать процедуре систематической количественной экстракции, схематично представленной ниже [взята из Journal of Ethnopharmacology, 3 (1981), pp. 293–298].


Высушенные нарезанные листья кока (1 грамм)
Добавить 40 мл 95% этанола
Нагревать с обратным холодильником 15 минут
Охладить
Профильтровать
Проэкстрагированные листья удалить
Фильтрат
Выпарить
20 мл хлороформа
10 мл 1,5% (в отношении масса/объем) лимонной кислоты (2х)
Водный слой
Хлороформовый слой удалить
Довести pH до 8,2 с помощью NaHCO3
20 мл хлороформа (2х)
Хлороформовый слой
Водный слой удалить
Высушить над Na2SO4
Выпарить
Остаток
Добавить внутренний стандарт
ГХ анализ

Если количественная экстракция алкалоидов не требуется, может оказаться достаточной кратковременная экстракция при комнатной температуре. Листья (предпочтительно нарезанные или измельченные в порошок) можно растереть в ступке с этанолом или метанолом.

Спиртовый экстракт исследуют с помощью ТСХ для качественного анализа листа кока или (если проведена количественная экстракция) для количественного определения содержания кокаина в листьях его можно исследовать с помощью ГЖХ или ВЭЖХ.

C. АНАЛИЗ КОКАИНОВОЙ ПАСТЫ И КОКАИНА

1. ПРЕЗУМПТИВНЫЕ АНАЛИЗЫ НА КОКАИН

а) Цветовая реакция

Необходимо подчеркнуть, что положительные результаты цветовых реакций являются только презумптивным указанием на возможное присутствие кокаина. Цветовая реакция на кокаин особенно часто дает ложную положительную реакцию. Аналогичную окраску с аналитическими реагентами могут давать многие другие материалы, зачастую безвредные и не контролируемые национальным законодательством и международными соглашениями. Целый ряд из них является либо другими контролируемыми наркотическими средствами, часто встречающимися в виде белого порошка (например, метаквалон), либо синтетическими местными анестетиками, которые часто заменяют кокаин в нелегальной торговле. Химик-аналитик обязательно должен подтвердить такие результаты с помощью альтернативного метода (методов) анализа.

Все реагенты, применяющиеся для цветовых реакций, необходимо тщательно проверить, чтобы убедиться, что они не подверглись разложению. Реагенты, применяющиеся для цветовых реакций, которые сами меняют окраску, могут привести к ошибочным заключениям о природе исследуемого вещества.

Описанная ниже цветовая реакция известна под названием реакция Скотта.

РЕАГЕНТЫ

Раствор 1. 2% тиоцианат кобальта [$Co(CNS)_2$] растворяют в воде и затем разбавляют в отношении 1 : 1 96% глицерином (фармакологически чистым).

Раствор 2. Хлористоводородная кислота (концентрированная).

Раствор 3. Хлороформ.

МЕТОДИКА

Количество исследуемого материала не должно превышать количества, достаточного для покрытия кончика микрошпателя.

ЭТАП 1 Исследуемый материал помещают в пробирку, добавляют 5 капель раствора 1 и встряхивают смесь. Если присутствует кокаин, то сразу же появляется синяя окраска. Если синей окраски нет, добавить дополнительное количество исследуемого материала. Если синяя окраска все же не появляется, то проба не содержит кокаина.

ЭТАП 2 Добавить одну каплю раствора 2 и встряхнуть. Синяя окраска исчезнет и образуется прозрачный розовый раствор. Если синяя окраска полностью не исчезнет, добавить вторую каплю (не более) раствора 2.

ЭТАП 3 Добавить несколько капель раствора 3 (хлороформа) и встряхнуть. Если присутствует кокаин, то в хлороформовом слое появляется интенсивная синяя окраска.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фенциклидин, дибукаин, бутакаин и метапирилен, которые на ЭТАПЕ 1 дают такую же окраску, что и кокаин, можно отличить от кокаина на ЭТАПЕ 3, когда только кокаин приводит к образованию синего хлороформового слоя.

Примечания

1. Количество используемых растворов 1 и 3 не имеет решающего значения. Однако важнейшее значение имеет отношение раствор 1/раствор 2. Если после того, как в связи с наличием кокаина образовалась синяя окраска, к раствору 1 добавить избыточное количество хлористоводородной кислоты, образуется синий, а не розовый раствор; этот синий раствор не будет экстрагироваться в хлороформовом слое. Если на ЭТАПЕ 1 используется избыточное количество кокаина, то иногда необходимо добавить 2 капли хлористоводородной кислоты; большее количество прибавлять не следует.

2. Тест пригоден для проб, содержащих не более 1% кокаина.

3. Указывается, что срок хранения раствора 1 составляет не более 6 месяцев.

b) Проба на запах

Предупреждения, приведенные выше для цветовой реакции, в равной степени относятся к пробе кокаина на запах.

РЕАГЕНТ

Метанольный раствор гидроксида натрия или калия (1 г гидроксида натрия или калия растворить в 20 мл метанола).

МЕТОДИКА

Высушенный исследуемый материал тщательно смочить реагентом и после испарения избытка спирта сравнить запах пробы с запахом стандартного кокаинового материала.

Примечания

1. Исследовано возможное мешающее воздействие более ста наркотических средств и обнаружено, что положительный результат дает только пиперокаин (также бензоатный эфир). Некоторые амины, такие как амфетамины, приводят к образованию "слабого рыбного запаха".

2. Чувствительность выше, чем у существующих внелабораторных анализов, например у теста Скотта.

3. В пробе и реагенте не должно быть воды, которая мешает протеканию реакции.

4. Идеально проводить пробу одновременно с анализом на наличие стандартного кокаинового материала и сопоставить запахи.

c) Микрокристаллический тест

Предупреждения, приведенные выше для цветовой реакции и пробы на запах, в равной степени относятся к микрокристаллическому тесту.

ТЕСТ С ХЛОРИДОМ ПЛАТИНЫ

РЕАГЕНТ

1 г хлорида платины растворить в 20 мл воды.

МЕТОДИКА

Приблизительно 2 мг пробы помещают на предметное стекло микроскопа и растворяют в 1 капле 1 н. раствора хлористоводородной кислоты. Добавляют одну каплю реагента. Образующиеся кристаллы следует рассматривать при увеличении микроскопа около 100. Одновременно следует проанализировать стандартную пробу кокаина. Для получения оптимальных результатов можно менять разбавление исследуемого материала или хлористоводородной кислоты.

2. ТЕСТЫ НА СВЯЗАННЫЕ С КОКАИНОМ АНИОНЫ

a) Тесты на растворимость

МЕТОДИКА

1. Растворить порцию (примерно 1 грамм) порошка или материала в приблизительно 5 мл дистиллированной или деионизированной воды. При небольших количествах изъятых продуктов следует использовать 0,1 грамма порошка и 0,5 мл воды.

2. Растворить порцию (примерно 1 грамм) порошка или материала в приблизительно 5 мл этанола. При небольших количествах изъятых продуктов следует использовать 0,1 грамма порошка и 0,5 мл этанола. На этом этапе обнаруживается присутствие всех нерастворимых в этаноле веществ, таких как углеводы. Углеводы обладают плохой растворимостью в этаноле.

Примечание

Этот тест наиболее полезен, когда объем пробы большой и можно использовать значительное количество порошка без существенного уменьшения общей величины вещественного доказательства, которое можно будет представить в суде. Тест можно использовать при небольших объемах изъятых продуктов, уменьшая количество и исследуемого материала, и растворителя.

b) Тесты на осаждение

РЕАГЕНТЫ

1. Азотная кислота: концентрированная (содержит 70% в отношении объем/объем HNO_3).

2. Хлористоводородная кислота: концентрированная (содержит 35–38% в отношении объем/объем HCl).

3. Разбавленный раствор аммиака: содержит приблизительно 10% в отношении объем/объем NH_3, готовится путем разбавления концентрированного раствора аммиака (375 мл разбавить водой до 1 литра).

4. Раствор нитрата серебра: 5,0% в отношении масса/объем водный раствор нитрата серебра.

5. Раствор хлорида бария: 10,0% в отношении масса/объем водный раствор хлорида бария.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Хлориды

Растворы хлоридов при обработке раствором нитрата серебра дают белый творожистый осадок, который нерастворим в азотной кислоте, но после промывки водой растворим в разбавленном растворе аммиака, из которого он вновь образует осадок при добавлении азотной кислоты.

Сульфаты

Растворы сульфатов при обработке раствором хлорида бария дают белый осадок, который нерастворим в хлористоводородной кислоте.

Растворимый в воде незаконный продукт кокаина однозначно будет хлоридом; все остальные анионы обнаруживаются чрезвычайно редко, хотя отмечены случаи обнаружения сульфата. Этот тест требует подтверждения, если возможно, с помощью ИК спектрографии и/или метода дифракции рентгеновских лучей.

Для наиболее подозрительных проб кокаина следует ожидать полной растворимости порошка или материала в этаноле. Нерастворимые бесцветные кристаллы, скорее всего, указывают на то, что кокаин был разбавлен ("разведен") углеводом, таким как лактоза. Нерастворимое вещество можно отфильтровать, высушить и исследовать дополнительно, например с помощью ИК спектрографии. Количество нерастворимого вещества может дать приблизительную оценку степени разбавленности кокаина, но следует отметить, что все углеводы в той или иной степени растворимы в этаноле.

3. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КОКАИНА

а) Стандартный метод

Покрытие: активированный силикагель G на высушенной стеклянной пластинке; покрытие содержит флуоресцентную добавку, которая флуоресцирует при облучении светом с длиной волны 254 нм.

Толщина слоя: 0,25 мм.

Пластинки следует хранить в сухих условиях в эксикаторе над синим силикагелем и защищать от воздействия испарений химикатов. Активация пластинок перед применением должна проводиться при 110°С в течение как минимум 30 минут.

Размер пластинки: 20 × 20 см; 20 × 10 см; 10 × 5 см; выбор зависит от количества проб, которые необходимо проявить одновременно.

Точка начала продвижения = "линия нанесения пятен вещества": на расстоянии 1 см от нижнего края пластинки.

Толщина слоя проявляющего растворителя в боксе для ТСХ: не более 0,5 см и не менее 0,3 см.

Расстояние между точками нанесения ("точками нанесения пятен"): обычно 1 см, всегда не менее 0,8 см. Для исключения "краевого эффекта" пятна следует располагать на расстоянии не менее 1,5 см от края пластинки.

Расстояние продвижения: оптимальное расстояние равно 10 см, поскольку при таком значении легко рассчитать значение R_f (Метод 1, ниже). Однако если не требуется определять значения R_f, самый простой подход – это дать растворителю продвинуться до верхнего края пластинки для ТСХ. При таких условиях пластинки располагают так, чтобы максимальное расстояние проявления не превышало 10 см (Метод 2, ниже).

МЕТОД 1.

На пластинке 20 × 20 см на расстоянии 11 см от "края нанесенных пятен" проводится полоса, которая для пятен, нанесенных на расстоянии 1 см от нижнего края пластинки, обеспечивает проявление на пути в 10 см.

МЕТОД 2.

Пластинки размером 20 × 10 см и 10 × 5 см помещаются в бокс для ТСХ с направленными вертикально сторонами длиной 10 см и дают растворителю продвинуться до верхнего края пластинки; обеспечивается проявление на пути в 9 см.

При использовании обоих методов химику-аналитику важно следить за продвижением растворителя; пластинки следует извлечь из бокса для ТСХ как только растворитель достигнет "линии проявления" или верхнего края пластинки для ТСХ, в противном случае образуются диффузные пятна.

Размер пятна: раствор, наносимый на пластинку, продвигается во все стороны от "точки нанесения пятен". Это продвижение раствора следует, насколько это возможно,

ограничить, в противном случае при проявлении образуются диффузные пятна. Идеальным является диаметр наносимого пятна не более 2 мм. Чтобы добиться этого, может оказаться необходимым наносить растворитель аликвотами, а не наносить сразу все количество растворителя из устройства для нанесения пятен. В промежутках между нанесениями аликвоты можно высушить горячим или холодным воздухом. Если используется горячий воздух, следует соблюдать осторожность и убедиться в том, что все компоненты исследуемой смеси являются термически стойкими.

Бокс для ТСХ и крышка: предпочтительно, чтобы они были изготовлены из прозрачного стекла; для содействия насыщению бокс должен быть выстлан адсорбирующей бумагой. Крышка должна закрываться герметично, чтобы свести к минимуму испарение растворителя. Стеклянные части должны плотно прилегать друг к другу и/или края можно смазать вазелином.

Проявляющий растворитель: если он представляет собой смесь, ее необходимо составить насколько возможно точно, аккуратно отмеряя компоненты с помощью мерок. Если ежедневно используются одни и те же растворители, может оказаться удобным отмеривать каждый компонент с помощью автоматического дозатора. Смешивание можно проводить в боксе для ТСХ. Проявляющий растворитель – представляющий собой смесь или один компонент – следует помещать в бокс для ТСХ заблаговременно, чтобы обеспечить достижение насыщения. В случае боксов, выстланных адсорбирующей бумагой, для этого необходимо приблизительно 5 минут.

Важно отметить, что при использовании некоторых проявляющих систем растворитель необходимо заменять после каждого проявления или не реже, чем после каждых 2–3 проявлений.

ПРОЯВЛЯЮЩИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

СИСТЕМА А:	Хлороформ	25 объемн. %
	Диоксан	60 объемн. %
	Этилацетат	10 объемн. %
	Аммиак (29%)	5 объемн. %
СИСТЕМА В:	Метанол	100 объемн. частей
	Аммиак (29%)	1,5 объемн. части
СИСТЕМА С:	Циклогексан	75 объемн. %
	Толуол	15 объемн. %
	Диэтиламин	10 объемн. %

Приготовление растворов, наносимых на пластинку для ТСХ

Пробы незаконного кокаина

При концентрации 1 мг на 1 мл метанола.

Растворы стандартов*

Все они готовятся при концентрациях 1 мг на 1 мл метанола.

*Примечание. Форма применяемого стандарта – соль или основание – несущественна. Любая форма будет приемлемой; на пластинках для ТСХ соединение всегда продвигается в виде свободного основания.

ПРИДАНИЕ ВИДИМОЙ ФОРМЫ

Перед приданием видимой формы пластинки необходимо высушить. Это можно сделать при комнатной температуре или, что быстрее, с использованием горячего воздуха. В последнем случае следует соблюдать осторожность и убедиться в том, что все представляющие интерес компоненты являются термически стойкими. Для надлежащего развития окраски важно, чтобы с пластинки были удалены все следы аммиака и других щелочей.

Методы придания видимой формы:

1. УФ-излучение при длине волны 254 нм.
2. Реагент – подкисленный йодоплатинат калия.
3. Реагент Драгендорфа (Munier).

Подготовка распыляемых реагентов

РЕАГЕНТ – ПОДКИСЛЕННЫЙ ЙОДОПЛАТИНАТ КАЛИЯ

Растворить 0,25 г хлорида платины и 5 г йодида калия в воде, разбавить до 100 мл и добавить 2 мл концентрированной хлористоводородной кислоты.

РЕАГЕНТ ДРАГЕНДОРФА

Для приготовления раствора (1) смешать 2 г основного нитрата висмута, 25 мл концентрированной (ледяной) уксусной кислоты и 100 мл воды; для приготовления раство-
ра (2) растворить 40 г йодида калия в 100 мл воды.

Для приготовления реагента Драгендорфа смешать 10 мл раствора (1), 10 мл раствора (2), 20 мл концентрированной (ледяной) уксусной кислоты и 100 мл воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Значения $R_f \times 100$:

СОЕДИНЕНИЕ	ПРОЯВЛЯЮЩАЯ СИСТЕМА		
	A	B	C
Кокаин	81	59	56
Экгонин	0	84	0
Метилэкгонин	61	65	44
Бензоилэкгонин	0	25	0
Циннамоилкокаин	83	59	51
Тетракаин	63	56	25
Бензокаин	77	80	11
Лидокаин	77	69	40–55 (s)
Петидин	61	49	69
Метаквалон	81	78	38
Метадон	75	31–45 (s)	74
Прокаин	61	55	8–16 (s)

(s) = на пластинке для ТСХ образуется полоска, а не пятно.

4. ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КОКАИНА

а) Метод насадочной колонны

Детектор	ПИД (пламенный ионизационный детектор) (водород со скоростью потока 30 мл/мин, воздух со скоростью потока 450 мл/мин).
Колонна	6 футов (или 2 м), внутренний диаметр от 2 до 4 мм.
Насадка	SE-30; OV-1; OV-17.
Газ-носитель	Азот со скоростью потока 30 мл/мин.
Рабочие условия	Температура инжектора: 220°С. Температура печи: 220°С. Температура детектора: 300°С.
Внутренний стандарт	*n*-тетракозан или тетрафенилэтилен.
Реагент, образующий производное	*N,O*-бис-триметилсилилацетамид (БСА) или *N*-метил-*N*-триметилсилилтрифторацетамид (МСТФА).

Кондиционирование насадочных колонн

Перед использованием все насадочные колонны необходимо кондиционировать. Обычно температура кондиционирования должна быть не менее чем на 30°С выше температуры, при которой будет проводиться анализ, если только при этом не превышается верхнее предельное значение допустимой в колонне температуры, указанное изготовителем. В этом случае следует использовать меньшую разность температур и существенно удлинить период кондиционирования. Пример: для колонны, которую необходимо использовать при температуре 235°С и для которой верхнее предельное значение рабочей температуры равно 300°С, идеальная температура кондиционирования будет равна 270°С. Типичный период кондиционирования – выдерживание в течение ночи или не менее 15 часов. Если в приведенном примере рекомендованное верхнее предельное значение температуры для колонны равно 280°С, то кондиционирование необходимо выполнять при температуре 260°С в течение 30 часов.

Для некоторых колонн может потребоваться кондиционирование в течение периода от вечера пятницы до утра понедельника. Во время кондиционирования газ-носитель, который должен использоваться в эксперименте, необходимо пропускать через колонну при такой же скорости потока, как и при проведении анализа, например при температуре кондиционирования пропускается азот со скоростью 30 мл/мин. Во время кондиционирования чрезвычайно важно, чтобы конец ГХ колонны не был соединен с входной линией ГХ детектора. Это вызвано тем, что во время кондиционирования из твердой части стационарной фазы высыпается двуокись кремния, быстро образующая налет на детекторе. Это существенно повлияет на реакцию детектора и в конечном счете в случае ПИД помешает сгоранию водорода, так как будет забито сопло горелки. При обычных рабочих условиях двуокись кремния высыпается из ГХ колонны, и блокирование горелки ПИД является одной из самых обычных причин ухудшения реакции детектора. При таких обстоятельствах простым подходом является увеличение рабочей температуры детектора до 50–100°С (если это соответствует возможности газового хроматографа), что приведет к улетучиванию ("выгоранию") осадившейся двуокиси кремния. Если это окажется безуспешным, единственным решением будет извлечение горелки из блока ПИД и механическое удаление осадка двуокиси кремния. Обнаружено, что эффективной

является промывка водой, моющим средством и очистка абразивами с последующей сушкой с помощью органических растворителей.

МЕТОДИКА

Растворы стандартов гидрохлорида кокаина готовят при концентрации 40 мг на 100 мл в этаноле или метаноле.

Обработать незаконный кокаин аналогичным образом, используя не менее 20 мг пробы, чтобы создать концентрацию кокаина, приблизительно равную концентрации раствора стандарта. Процедуру получения производного см. в разделе, посвященном методу капиллярной колонны. Инжектировать от 1 до 5 мкл в зависимости от условий.

Содержание (в %) любого компонента можно рассчитать по общей формуле:

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

где:

$C_x\%$ = содержание компонента x в пробе (в отношении масса/масса %);

$C_{r.\,std.}$ = концентрация вещества x в эталонном растворе стандарта (в отношении масса/масса %);

A_x = пиковая область для вещества x, полученная во время хроматографирования пробы;

$A_{int.\,std.\,in\,sam.\,chrom.}$ = пиковая область внутреннего стандарта, полученная во время хроматографирования пробы;

$A_{int.\,std.\,in\,std.\,chrom.}$ = пиковая область внутреннего стандарта, полученная во время хроматографирования стандарта;

$C_{sam.}$ = концентрация пробы (в отношении масса/объем %).

b) Метод капиллярной колонны

Колонна	OV-1 – химически связанный с капилляром из плавленого кварца.
Толщина пленки	0,15 мкм.
Длина	25 м при внутреннем диаметре 0,32 мм.
Газ-носитель	Водород.
Скорость потока	2 мл/мин.
Коэффициент разделения	1 : 50.
Детектор	ПИД.
Рабочие температуры	Инжектора: 250°C. Детектора: 280°C. Программа: начать определение при 150°C, сразу же начать увеличение до 280°C со скоростью 9°C/мин.

Приготовление пробы: смешать 3–4 мг пробы, 1–2 мг внутреннего стандарта (n-$C_{24}H_{50}$), 1 мл хлороформа, 0,2 мл пиридина и 0,15 мл МСТФА (силилирующий реагент) и нагревать при 70°С в течение 10 мин.

Инжектируемый объем: 1 мкл.

5. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КОКАИНА

Рабочие условия	
Колонна	160 мм при внутреннем диаметре 5,0 мм.
Материал насадки	Октадецилдиоксид кремния для ВЭЖХ, диаметр частиц 5 мкм.
Подвижные фазы	
Элюент А	Метанол (300 мл), вода (700 мл), 1% (в отношении объем/объем) фосфорная кислота (1000 мл) и *n*-гексиламин (10,71 г; 14 мл) (pH = 2,5).
Элюент В	Метанол (1000 мл), 1% (в отношении объем/объем) фосфорная кислота (1000 мл) и *n*-гексиламин (10,71 г; 14 мл) (pH = 2,8).

1% фосфорную кислоту готовят путем растворения концентрированной ортофосфорной кислоты (17 г) в дистиллированной воде (1000 мл).

Дегазация подвижной фазы

Растворенные в подвижной фазе атмосферные газы необходимо удалить до начала проведения анализа. Если этого не сделать, газы выделятся из раствора и образуют небольшие пузырьки либо в трубках между емкостью с растворителем и насадкой (насадками) с насосом, либо в цилиндре (цилиндрах) насадки (насадок) с насосом. В любом случае, а особенно в последнем, подача прекратится и хроматографическое определение нарушится.

Самый простой способ удаления растворенного газа заключается в погружении элюирующей смеси в ультразвуковую ванну высокой мощности не менее чем на 10 минут. Проблема, которая может возникнуть при таком подходе, заключается в том, что при продолжительной дегазации вода в ультразвуковой ванне может стать теплой и элюат может нагреться. Добавление льда в воду в ультразвуковой ванне позволит элюенту сохранить комнатную температуру. Дегазацию таким методом можно проводить в самом приборе, встроив ультразвуковую ванну непосредственно в аппаратуру для ВЭЖХ. Емкость с растворителем помещается в ультразвуковую ванну. Следует использовать частые и относительно непродолжительные периоды дегазации, возможно между всеми хроматографическими определениями. При проведении дегазации следует принимать во внимание состав элюента. Особо летучие и/или составляющие лишь небольшую часть элюента компоненты не следует подвергать частой дегазации. Чтобы избежать проблем, связанных с растворенными газами, чрезвычайно важно держать емкость с элюентом в закрытом от атмосферного воздействия месте.

Утверждалось, что ультразвуковой метод не вполне эффективен и что единственным полностью эффективным способом дегазации элюентов является медленное пропускание

через раствор гелия или аргона. Это также выполнимо в самом приборе, когда к нему добавляется баллон с гелием или аргоном, соединенный трубкой с емкостью для растворителя. Дегазацию можно проводить часто в промежутках между хроматографическими определениями. Важно, чтобы емкость для растворителя не контактировала с инертным газом, выбранным для дегазации.

Скорость потока	2,0 мл/мин для обоих элюентов.
Детектирование	УФ при 230 нм.
Приготовление пробы	Все материалы растворяются в подходящем элюенте.
Стандартные растворы	В 10 мл элюента растворить приблизительно 1 мг любого из следующих веществ: Кокаин Цис-циннамоилкокаин Транс-циннамоилкокаин Прокаин Лигнокаин Амилокаин Бутакаин Бензокаин
Инжектируемый объем	20 мкл с помощью петлевого инжектора.
Количественное определение	По пиковым областям методами внутреннего или внешнего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Порядок элюирования и соответствующие коэффициенты емкости колонны (K')* для элюента А являются следующими:

Прокаин	0,0
Лигнокаин	0,79
Кокаин	2,68
Цис-циннамоилкокаин	6,3
Амилокаин	7,19
Бутакаин	8,97
Транс-циннамоилкокаин	10,65
Бензокаин	20,06

*Коэффициенты емкости колонны $K' = \frac{t_r - t_o}{t_o}$,

где: t_r = время элюирования соединения;

t_o = время элюирования неудерживаемого материала (инжектирование метанола).

6. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОКАИНА

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБЫ

1. Метод галогенидной таблетки

Измельченный в тонкий порошок сухой материал (около 2 мг) перемешивают с галогенидом щелочного металла (около 200 мг), размалывают механически в агатовой шаровой мельнице или вручную в агатовой ступке и прессуют в тонкую таблетку. Идеальным является формование как можно более прозрачной таблетки.

Первоначально в качестве галогенида щелочного металла использовали бромид калия, а метод часто назывался "методом таблетки из KBr". Также широко использовался хлорид калия, и нередко считалось, что он превосходит бромид калия вследствие меньшей гигроскопичности. Независимо от того, какой галогенид используется, он предпочтительно должен быть "ИК стандартным", высушенным при 105°C в течение не менее одного часа и хранящимся в эксикаторе над эффективным высушивающим препаратом (например, пентоксидом фосфора). Приемлемы галогениды марки "аналитический", измельченные в порошок и высушенные до такой же степени, что и "ИК стандартный" материал.

Основным недостатком этого метода является потребность в оборудовании для прессования таблетки. Однако в настоящее время в продаже имеется целый ряд систем для прессования таблеток, которые являются весьма недорогими по сравнению со стоимостью ИК спектрофотометра. Другим недостатком является возможное получение ошибочного спектра, если во время приготовления таблетки произойдет реакция обменного разложения:

$$\text{Основание HCl} + \text{KBr} \rightarrow \text{Основание HBr} + \text{KCl}.$$

По этой причине гидрохлориды необходимо исследовать в хлориде калия, а не в бромиде калия. Перед проведением ИК спектроскопического исследования необходимо выполнить тест на анионы с использованием осаждающих реагентов.

Основным достоинством метода галогенидной таблетки является то, что при условии отсутствия воды в галогенидном диспергирующем агенте он не вносит помех в полученный спектр. Другим, менее значимым достоинством является то, что при соблюдении мер предосторожности таблетки можно хранить неограниченно долго. Это может оказаться важным для любого последующего судебного разбирательства. Кроме того, изучаемый материал можно извлечь из галогенидной таблетки для проведения дополнительных исследований.

2. Метод галогенидной микротаблетки

В продаже имеются пресс-формы, которые позволяют приготовить галогенидную таблетку диаметром лишь 1 мм. В этом случае количество исследуемого галогенида резко уменьшается (приблизительно до 1 мг). Использование такой методики находит наиболее широкое применение при ИК спектроскопическом исследовании неизвестных

компонентов, которые были элюированы из пластинок для ТСХ. Ее также можно использовать, если химик-аналитик располагает менее 1 мг пробы.

3. Метод размола в нуйоле (метод жидкого парафина)

Измельченную в тонкий порошок пробу (2–3 мг) перемешивают с одной каплей жидкого парафина и растирают в агатовой ступке. Затем добавляют жидкость, так чтобы после окончания растирания смесь имела консистенцию жидкой сметаны. Растертую смесь наносят на таблетку галогенида щелочного металла, обычно NaCl или KBr, и такую же таблетку накладывают сверху. Пленка между этими галогенидными таблетками не должна содержать пузырьков воздуха.

Очевидным недостатком этого метода является то, что жидкий парафин оказывает мешающее воздействие на ИК спектр. К достоинствам относится то, что единственный необходимый прибор – это ступка с пестиком, а также пара галогенидных таблеток.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Главные пики обнаруживаются при следующих волновых значениях ($см^{-1}$), которые перечислены в порядке величин степеней поглощения. Однако от пробы к пробе эта последовательность может меняться (метод галогенидной таблетки):

Кокаиновое основание: 1275, 1700, 1106, 1728, 710, 1040, 1280.

Гидрохлорид кокаина: 1712, 1730, 1276, 1230 (побочный пик), 732, 1106, 1075, 1025.

Различия между цис- и транс-циннамоилкокаином:

1) интенсивное поглощение при 1320 $см^{-1}$ в спектре транс-циннамоилкокаина отсутствует в спектре цис-циннамоилкокаина;

2) в спектре транс-циннамоилкокаина поглощение при 1625 $см^{-1}$ обладает примерно такой же интенсивностью, что и поглощение при 1745 $см^{-1}$ и 1695 $см^{-1}$, тогда как в спектре цис-циннамоилкокаина поглощение при 1625 $см^{-1}$ менее интенсивно, чем поглощение при 1745 $см^{-1}$ и 1715 $см^{-1}$.

7. АНАЛИЗ ЭНАНТИОМЕРОВ КОКАИНА

Исходя из структурной формулы кокаина можно предсказать наличие четырех пар энантиомеров. Каждый представитель данной пары энантиомеров находится в диастереоизомерном отношении к представителям всех остальных пар. Все диастереоизомеры различными методами были синтезированы и установлены их конфигурация и конформация.

Единственным природным энантиомером кокаина является *l*-кокаин, и в некоторых странах суды считают, что, согласно законодательству, незаконным является только *l*-кокаин. Если химик-аналитик не сможет убедить суд в том, что имеющийся кокаин является *l*-кокаином, обвинение в этих странах может быть отклонено.

Разработаны способы преодоления этой юридической проблемы. Один из них описан подробно, а для остальных подходов приведены ссылки на литературу.

а) Микрокристаллический тест для различения энантиомеров кокаина

РЕАГЕНТЫ

1. Ди-*p*-толуоил-*d*-лимонная кислота (ТДЛК), раствор в спирте с глицерином.

2. Ди-*p*-толуоил-*l*-лимонная кислота (ТЛЛК), раствор в спирте с глицерином.

Концентрация растворов: 1 мг/мл.

По 10 мг ТДЛК и ТЛЛК помещают в отдельные мерные колбы на 10 мл, растворяют в 1 мл этилового спирта и затем доводят до объема, добавляя 8 мл воды и 1 мл глицерина.

Примечание. Кристаллы в этих реагентах образуются примерно через три месяца. Если старые растворы дают неверный результат с аутентичным образцом кокаина, необходимо приготовить свежие растворы.

МЕТОДИКА

Если кокаин присутствует не в виде гидрохлорида, его необходимо превратить в эту форму. Микрокристаллические тесты проводят на предметном стекле микроскопа, выполняя осмотр через поляризационный микроскоп с увеличением от 100 до 125 со вставленным анализатором и без него. Все тесты проводятся непосредственно с экстрагированным кокаином. На предметное стекло помещают каплю реагента, затем к реагенту добавляют небольшое количество пробы и перемешивают.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При использовании ТДЛК гидрохлорид *l*-кокаина примерно через 1 минуту образует почти идеально симметричные розетки. Кристаллы, когда они только что образовались, в

поляризованном свете будут выглядеть серовато-белыми или белыми. После роста в течение нескольких минут некоторые розетки на лепестках приобретут иную окраску (красную, синюю, зеленую, желтую), что зависит от ориентации.

При использовании ТЛЛК гидрохлорид *l*-кокаина сразу же образует серовато-белые кристаллы. Форма этих кристаллов меняется от множества одиночных игольчатых до кистеобразных, веерообразных и снопообразных.

Гидрохлорид *D*-кокаина образует совершенно иные кристаллы, чем гидрохлорид *l*-кокаина: примерно через 1 минуту он образует с ТЛЛК почти идеально симметричные розетки и с ТДЛК – кристаллы, меняющиеся по форме от одиночных игольчатых до кистеобразных, веерообразных и снопообразных.

Этот тест использовали для изучения других синтетических местных анестетиков, и не обнаружено мешающего действия ни одного из них. Для успешного выполнения этого определения важно экстрагировать кокаин из матрицы пробы и превратить его в гидрохлорид.

b) Альтернативные методы различения энантиомеров кокаина

С помощью ВЭЖХ:

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, Vol. 98, 1979, pp. 501-502.

С помощью ВЭЖХ, ГХ, ГХ/масс-спектрометрии с химической ионизацией:

Journal of Chromatography, Vol. 193, 1980, pp. 371-380.

С помощью ВЭЖХ, ГХ, ТСХ, ИК, ЯМР и масс-спектрометрии электронного удара:

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

Printed in Austria
V.99-91003–January 2000–200

ST/NAR/7