الطرائق الموصى بها لاختبار الأمفيتامين والميثامفيتامين

دليل أعد لكي تستخدمه المختبرات الوطنية

الأمم المتحدة

شعبة المخدرات
فيينا

الطرائق الموصى بها
لاختبار
الأمفيتامين والميثامفيتامين

دليل أعد لكي تستخدمه
المختبرات الوطنية

الأمم المتحدة
نيويورك، ٢٠٠١

ST/NAR/9

المحتويات

		الصفحة
مقدمة	.....	١
الفصل الأول-	وصف المركبات النقية.....	٥
الثاني-	إنتاج مستحضرات الأمفيتامين والميثامفيتامين غير المشروعة وخواصها الكيميائية.....	٨
الثالث-	المظهر الفيزيائي للأمفيتامين/الميثامفيتامين غير المشروع.....	١٢
الرابع-	تحليل المواد التي تحتوي على الأمفيتامين/الميثامفيتامين	١٣
	ألف - أخذ العينات	١٣
	١- المساحيق.....	١٣
	(أ) أخذ العينات من صنف في عبوة واحدة	١٣
	(ب) أخذ العينات من صنف يتكون من أكثر من عبوة	١٤
	(ج) أخذ عينات من المواد التي تحتوي على تكتلات صمغية أو كبيرة.....	١٥
	٢- الأقراص والكبسولات - المستحضرات التجارية أو المشروعة .	١٦
	(أ) الوعاء الواحد	١٦
	(ب) الأوعية المتعددة.....	١٦
	٣- الأقراص والكبسولات - ذات الأصل غير المشروع	١٧
	(أ) الوعاء الواحد	١٧
	(ب) الأوعية المتعددة.....	١٨
	٤- المحاليل المائية - ذات الأصل غير المشروع	١٨
	(أ) الوعاء الواحد	١٩
	(ب) الأوعية المتعددة.....	١٩
	٥- المخلفات المتبقية في المحاقن أو الأدوات الزجاجية في المختبرات السرية	١٩
	باء - الاختبارات الأولية (الافتراضية)	٢٠
	١- الاختبارات اللونية	٢٠

الصفحة

(أ) كاشف مركيز ٢٠
(ب) كاشف النينهيدرين..... ٢٠
(ج) كاشف سيمونز ٢١
جيم – كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ٢٢
دال – كروماتوغرافيا السائل والغاز ٢٥
١– تقنية العمود المعبأ ٢٥
(أ) النظام ألف – بدون تكوين مشتقات..... ٢٥
(ب) النظام باء – مع تكوين مشتقات..... ٢٧
٢– تقنية العمود الشعري..... ٢٨
هاء – كروماتوغرافيا السائل العالية الأداء ٣٠
١– تقنية استخدام طور متحرك ثابت التركيب ٣٠
(أ) الطور العادي..... ٣٠
(ب) الطور العكسي ٣١
واو – التنظير بالأشعة دون الحمراء ٣٢
زاي – تحليل الأيسومرات الضوئية..... ٣٨
١– اختبار البلورة الدقيقة لتمييز الأمفيتامين اليساري (l) واليميني ومخلوطة الراسيمي (dl) ٣٨
٢– اختبار البلورات الدقيقة للتمييز بين الميثامفيتامين اليميني، (d) والميثامفيتامين الراسيمي (dl)..... ٤٠
٣– طريقة التنظير بالأشعة دون الحمراء للتمييز بين الأيسومرات الضوئية للأمفيتامين ٤١
٤– طرائق بديلة للتمييز بين الأيسومرات الضوئية للأمفيتامين والميثامفيتامين ٤٣
حاء – تحليل شوائب الأمفيتامين والميثامفيتامين ٤٤
١– الاستخلاص وتحضير العينات ٤٤
٢– كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة..... ٤٤
٣– كروماتوغرافيا السائل والغاز..... ٤٥
٤– كروماتوغرافيا السائل العالية الأداء ٤٦

مقدمة

نبذة تاريخية

حدثت زيادة كبيرة على مدى السنوات القليلة الأخيرة في عدد المواد المجدولة التي أدرجت مجدداً تحت المراقبة الدولية. وتعكس هذه الزيادة تنوعاً سريعاً في العقاقير التي يساء استعمالها، وتسفر الزيادة الناتجة عن ذلك في الجهود التنظيمية بدورها عن عدد أكبر من المواد الخاضعة للمراقبة وعن تحسن، ولكن في الوقت نفسه تشدد أكبر، في التشريعات الوطنية وأحكام الإدانة والعقوبات. وفي ذات الوقت، فإن الكميات المضبوطة من المخدرات الخاضعة بالفعل للمراقبة مثل المواد الأفيونية والكوكايين وعجينة الكوكا ومستخرجات القنب والامفيتامين والمركبات المتصلة به قد سجلت زيادة مقلقة لم يسبق لها مثيل في مناطق معينة. ويمثل هذا الوضع الجديد الذي ينطوي على زيادة في كل من تواتر وحجم المضبوطات تحدياً ليس فقط بالنسبة للسلطات الوطنية لإنفاذ القانون وإنما أيضاً للموظفين التقنيين والعلميين في مختبرات الطب الشرعي.

وبالنظر إلى براعة المنتجين والمروجين غير المشروعين، تظهر في السوق غير المشروعة مخدرات غير مشروعة جديدة وتوليفات جديدة من هذه المخدرات، تتطلب عملاً سريعاً ووافياً إلى جانب براعة من جانب كيميائي الطب الشرعي. وبالمثل، فإن الزيادة في عدد المواد الخاضعة للمراقبة والأحكام التشريعية المتصلة بها تفرض ضغطاً إضافياً على المختبرات الوطنية للطب الشرعي والعقاقير المخدرة وعلى موظفي هذه المختبرات. إذ يتعين على المحللين أن يكونوا قادرين على التعامل مع مزيد من المواد والمستحضرات وعلى استخدام طرق تعريف وتحليل أسرع وأدق وأكثر تخصصاً ونوعية. وفضلاً عن ذلك، فإن الطابع الدولي للاتجار غير المشروع بالمخدرات يتطلب سرعة تبادل البيانات التحليلية بين المختبرات وسلطات إنفاذ القانون، سواء على الصعيد الوطني أو الدولي. ومن شأن وضع طرائق مقبولة دولياً للاختبار أن يسهم كثيراً في بلوغ هذه الأهداف، ويجري بحث هذه المسألة منذ مدة.

وقد طلبت لجنة المخدرات في دورتها الاستثنائية الثامنة التي عقدت في شباط/فبراير ١٩٨٤ من الأمين العام "أن يبحث إمكانية التوصل إلى اتفاق على الصعيدين الإقليمي والأقاليمي بشأن الأساليب الموصى بها لتحليل العقاقير المصادرة من الاتجار". وكان من رأي اللجنة أن زيادة تدقيق ومجانسة الطرائق التحليلية الكثيرة التنوع لن تسهل مهمة موظفي

المؤسسات الوطنية وحسب، وإنما تسهل أيضاً تبادل المعلومات على الصعيدين الإقليمي والأقاليمي.

غرض الدليل

استجابة لطلب لجنة المخدرات، اجتمع فريق من أحد عشر خبيراً واثنين من الخبراء الاستشاريين في أيلول/سبتمبر ١٩٨٦ برعاية شعبة العقاقير المخدرة في كوالا لامبور بناء على دعوة من حكومة ماليزيا. ويجسد هذا الدليل الذي تصدره شعبة العقاقير المخدرة التابعة للأمم المتحدة استنتاجات فريق الخبراء وقد صمم بهدف تقديم المساعدة التقنية إلى المختبرات الوطنية عن طريق وصف طرق موصى بها للاستخدام في مختبرات الطب الشرعي لتعريف وتحليل مستحضرات الأمفيتامين والميثامفيتامين. ويمكن أن يخدم الدليل كمرشد للسلطات الوطنية في تقييم الطرائق القائمة المستخدمة في المختبرات الحكومية والجامعية.

ويمثل هذا الدليل المطبوع الرابع في سلسلة من المطبوعات المماثلة تتناول تعريف وتحليل مختلف مجموعات المخدرات الخاضعة للمراقبة الدولية؛ وقد سبقته أدلة عن تحليل الهيروين (ST/NAR/6)، والكوكايين (ST/NAR/7)، والقنب (ST/NAR/8).

وتقترح هذه الأدلة نهجاً يمكن أن تساعد محلل الطب الشرعي في اختيار تقنية مناسبة للعينة موضع الفحص. ومن ثم يمكن للمحلل أن يختار اتباع أي من الطرائق الموصوفة في هذا الدليل، إذ يمكن أن يتوقع أن تعطي كل طريقة معلومات تحليلية يعول عليها فيما يتعلق بالعينات التي تطبق عليها. وقد استخدم كل من هذه الطرائق لعدة سنوات في مختبرات ذات مكانة كبيرة في الطب الشرعي ونشرت الطرائق في المطبوعات العلمية. وكان فريق الخبراء يدرك لدى تعيين هذه الطرائق أن هناك طرائق أخرى كثيرة مفيدة ومقبولة تعطي تحاليل ومعلومات يعول عليها لمحلل الطب الشرعي وأن عدداً من الخيارات الأخرى المقبولة مسجل في المطبوعات العلمية المنشورة في مجال الطب الشرعي.

استخدام الدليل

توجد طرائق تتسم بالكمال، واقلها في مجال تحليل المخدرات في الطب الشرعي حيث المواد الخاضعة للفحص تظهر على الأرجح تبايناً واسعاً، سواء في شكلها الفيزيائي أو تركيبها الكيميائي. ويظل اختيار منهجية ونهج التحليل متروكاً للمحلل الذي يعمل في بلده. فالمحلل وحده هو الذي رأى المادة المشبوهة وهو أفضل من يقرر النهج الصحيح لحل المشكلة التي بين

يديه. وعلاوة على ذلك، فإن اختيار الطرائق قد يعتمد بالضرورة على توفر المواد المرجعية والأجهزة.

وليس من الضروري إجراء جميع الطرائق المبينة هنا على جميع العينات المشتبه احتواؤها على الأمفيتامين أو الميثامفيتامين. فقد تختلف المتطلبات، على سبيل المثال، بسبب الاتجاهات المحلية للعينات التي تجمع، والتسهيلات المتاحة، ومستوى الإثبات المقبول في النظام القضائي الذي يعمل المحلل في إطاره. ولا يتطلب الأمر إجراء الطرائق الأكثر تعقيداً إلا لاستيفاء متطلبات معينة للطب الشرعي مثل مقارنة العينات أو تعيين المصدر.

ولإثبات ماهية أي مخدر خاضع للمراقبة، يقترح أن يكون هناك بارامتران تحليليان مستقلان على الأقل كمعايير للحكم. ويجب أن يؤخذ في الاعتبار لدى اختيار هذه المعايير في أي حالة بعينها المخدر المقصود، وموارد المختبر المتاحة للمحلل. فعلى سبيل المثال، يعتبر نظامان غير مترابطين لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة معيارين مستقلين. ويقصد بالنظامين غير المترابطين لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة في هذا السياق الاختلاف الكامل في نظم المذيب أو البطانة الموجودة على سطح الألواح. وحيثما يمكن، ينبغي استخدام ثلاث تقنيات تحليلية مختلفة تماماً، على سبيل المثال، اختبار لوني، والكروماتوغرافيا (الطبقة الرقيقة، والسائل والغاز، وكروماتوغرافيا السائل العالية الأداء)، والتنظير الطيفي (بالأشعة دون الحمراء أو فوق البنفسجية). ويترك اختيار البارامترات لتقدير الكيميائي المسؤول عن التحليل.

ونوجه الانتباه أيضاً إلى الأهمية الحيوية لتوفير الكتب المرجعية في مجالي العقاقير التي يساء استعمالها والتقنيات التحليلية. وفضلاً عن ذلك، يجب أن يكون المحلل مواكباً بصورة مستمرة لاتجاهات التحليل الجارية وأن يتابع بصفة دائمة المطبوعات المنشورة في مجالي التحليل والطب الشرعي. ولهذا الغرض نوجه الاهتمام إلى المعجم المتعدد اللغات للعقاقير المخدرة والمؤثرات العقلية الخاضعة للمراقبة الدولية (ST/NAR/1)، وهو أداة حيوية لمختبرات الطب الشرعي، وإلى دليل المهارات المطلوب توافرها لدى العاملين والمعدات الأساسية في مختبرات المخدرات (ST/NAR/2). وهما صادران عن شعبة المخدرات. ويرد في الدليل الثاني بيان بالمراجع الببليوغرافية إلى جانب مجموعة مختارة من مجلات علمية معروفة جيداً في الميدان. وعلى المحللين أن يرجعوا إلى هذين الدليلين وإلى الأدلة التي سبق ظهورها في هذه السلسلة للاطلاع على وصف عام للتقنيات التحليلية الواردة في هذا الدليل.

ويمكن أن يؤدي الاتصال الوثيق مع السلطات الوطنية لإنفاذ القانون والسلطات القضائية وكذلك بين المختبرات الوطنية للمخدرات والمختبرات على الصعيد الإقليمي إلى زيادة إدراك أحدث الاتجاهات في عرض المخدرات، والاتجار غير المشروع ووسائل التهريب وإعداد الأدلة للمحاكم. وستسفر هذه بدورها عن اختيار أصوب للتقنيات التحليلية التي تطبق على أحدث المستحضرات.

وتتمتع بنفس القدر من الأهمية سرعة نشر أحدث المعلومات عن التغيرات التي تطرأ على المخدرات المتاحة في الاتجار غير المشروع. وقد يحتاج ذلك في كثير من الأحيان إلى أن يتم هذا النشر قبل إصدار المعلومات في الدوريات المتخصصة التي تتناول موضوعات تحاليل الطب الشرعي والتحاليل الكيميائية الأخرى، نظراً لأن هذه الدوريات والمطبوعات لا تتاح لأوساط الطب الشرعي إلا بعد عامين أو ثلاثة أعوام من الوقت الذي تصبح فيه تلك التغيرات معلومة. ولا نبالغ مهما شددنا على قيمة الإكثار من تواتر نشر التقارير الوطنية عن آخر أخبار هذه التغيرات في المخدرات وعن العمل الذي أجري بصددها وعن النتائج التحليلية التي تحصل عليها مختلف المختبرات.

وسترحب شعبة المخدرات بأية ملاحظات على محتويات هذا الدليل وفائدته. ويمكن توجيه أي تعليقات واقتراحات بهذا الشأن إلى شعبة المخدرات بفيينا على العنوان التالي:

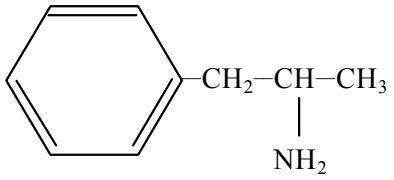
United Nations International Drug Control Programme
Scientific Section
Vienna International Centre
P.O. Box 500
A-1400 Vienna,
Austria

الفصل الأول
وصف المركبات النقية

الأمفيتامين	نقطة الغليان (°م)
٢- أمينو - ١ - فنيل بروبان	يميني (d) ٢٠٣ - ٢٠٤
α - مثيل بنزين إيتانامين	يساري (l) - - - -
α - متيل فنيتيلامين	يميني يساري (dl) ٢٠٠ - ٢٠٣

أدرج في الجداول بمقتضى "اتفاقية المؤثرات العقلية لعام ١٩٧١"

أمفيتامين = (dl)، (+) مخلوط راسيمي (لا استقطابي)
دكسامفيتامين = (-d)، (+)، أيسومر (S)
ليفامفيتامين = (-l)، (−)، أيسومر (R)



C9H13N
الوزن الجزيئي = ١٣٥٫٢

فوسفات الأمفيتامين		نقطة الانصهار (°م)
C9H13N. H3PO4	(d)	٣٠٠ (يتحلل)
الوزن الجزيئي = ٢٣٣٫٢	(l)	------
	(dl)	٣٠٠ (يتحلل)

كبريتات الأمفيتامين		نقطة الانصهار (°م)
(C9 H13 N)2. H2SO4	(d)	٣٠٠ (يتحلل)
الوزن الجزيئي = ٣٦٨٫٥	(l)	-------
	(dl)	٢٨٠-٢٨١ (يتحلل)

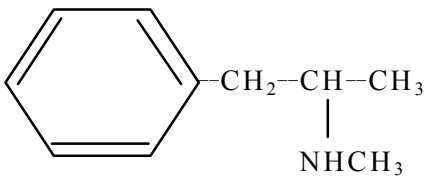
درجات الذوبان

	القاعدة	الفوسفات	الكبريتات
في الماء	قليلة الذوبان	ذوابة	ذوابة
في الإيتانول	ذوابة	قليلة الذوبان	قليلة الذوبان
في إتير ثنائي الإتيل	ذوابة	لا تذوب	لا تذوب تقريبا
في الكلوروفورم	ذوابة	لا تذوب	لا تذوب

الميثامفيتامين		نقطة الغليان (°م)
٢ – متيل أمينو – ١ – فنيل بروبان	(d)	٢١٠–٢٠٨
N، α – ثنائي متيل بترين إيتانامين	(l)	٢١٠
N، α – ثنائي متيل فنيتيلامين	(dl)	٢١٠–٢٠٩
N، – متيل أمفيتامين		
متيل أمفيتامين		
فنيل ايسوبروبيل مثيلامين		

أدرج في الجداول بمقتضى "اتفاقية المؤثرات العقلية لعام ١٩٧١"

ميثامفيتامين = (- d)، (+)، ايسومر (S)
ليفوميثافيتامين = (- l)، (−)، ايسومر (R)



$C_{10}H_{15}N$
الوزن الجزيئي = ١٤٩ر٢

هيدروكلوريد ميثامفيتامين

$C_{10}H_{15}N.CH_l$

الوزن الجزيئي ١٨٥ر٧

نقطة الانصهار (°م)

(d)	١٧٥–١٧٠
(l)	١٧١–١٧٠
(dl)	١٣٥–١٣١

درجات الذوبان

	القاعدة	الهيدروكلوريد
في الماء	قليلة الذوبان	ذواب
في الإيتانول	ذوابة	ذواب
في إتير ثنائي الإتيل	ذوابة	لا يذوب
في الكلوروفورم	ذوابة	ذواب

الفصل الثاني
إنتاج مستحضرات الأمفيتامين والميثامفيتامين غير المشروعة وخواصها الكيميائية

على الرغم من أن كمية كبيرة من منتجات الأمفيتامين والميثامفيتامين تحول من الإنتاج المشروع لهذه المنتجات، فإن أغلبيتها تنتج في مختبرات سرية. والقواعد الحرة للأمفيتامين والميثامفيتامين سوائل ليست ثابتة كثيراً. لذلك فهي توجد الآن بدرجة أكبر كمساحيق في شكل كبريتات أو فوسفات الأمفيتامين أو هيدروكلوريد الميثامفيتامين، والمحاليل المائية لهيدروكلوريد الميثامفيتامين التي يشيع تسميتها "بالسمكة الذهبية" متوفرة في بعض البلدان، كما أن أقراصه المصنوعة بطرق غير مشروعة منتشرة الاستعمال. وبينما لا يزال الأمفيتامين غير المشروع الصنع متاحاً على نطاق واسع في أوروبا، فإن الميثامفيتامين أكثر شيوعاً في أمريكا الشمالية واليابان.

وتتسم عينات الأمفيتامين والميثامفيتامين غير المشروعة بعدم وجود أي مراقبة للنوعية كما تتسم بالتغيرية في الفعالية. وكثيراً ما تحتوي على نواتج ثانوية ومنتجات وسيطة ناشئة من عدم نقاوة المواد البدئية، وعدم اكتمال التفاعلات الكيميائية أثناء الصنع وعدم كفاية تنقية المركبات الوسيطة والمنتج التركيبي النهائي. ويمكن أن توفر هذه النواتج الثانوية والمركبات الوسيطة معلومات قيمة عن طريقة الصنع غير المشروعة. كما أن المعلومات عن الشوائب مهمة لعدة أسباب. فالتأثيرات الضارة للشوائب يمكن تقديرها كما يمكن تعميم نشر الأخطار المحتملة وتقديم العلاج إذا لزم الأمر. ووجود أو عدم وجود شوائب بعينها مفيد في تحديد الطريق غير المشروع للتركيب وفي تعيين أي العينات جاءت من مصدر عام و/أو من إنتاج مشروع أو غير مشروع. ومعرفة وجود شوائب معينة مهمة بالنسبة لمحلل الطب الشرعي بسبب تداخلها المحتمل في التقنيات التحليلية المستخدمة في تحليل مضبوطات الأمفيتامين والميثامفيتامين.

وتتوقف انواع وكميات الشوائب الموجودة على طريقة الصنع، وعلى نسب ومصدر المواد البدئية، ووقت التفاعل ودرجة حرارته، وظروف حلمأة المركبات الوسيطة وطرق التنقية إن وجدت. ومعظم الشوائب قاعدية ضعيفة أو متعادلة وتوجد عادة في الناتج النهائي بنسب أقل من ٢-٣٪.

وهناك طرائق كثيرة متاحة للتخليق غير المشروع للأمفيتامين والميثامفيتامين. وأكثر التفاعلات استخداماً هو تفاعل "ليوكارت"، نظراً لأن التخليق بسيط وسريع ويعطي مردوداً كبيراً من الناتج ولا ينطوي على أي إجراء خطر بنوع خاص. ويمكن اعتباره تفاعلاً من ثلاث

خطوات يتكون من مرحلة تركيبية، ثم تحليل بالماء ثم تنقية. وبالنسبة للأمفيتامين فإن تكاثف المركب فنيل-٢- بروبان (P–2–P، بتزيل متيل كيتون، BMK) مع الفورماميد، في وجود حمض الفورميك أحياناً، أو باستخدام ملح فورمات الأمونيوم، يعطي عدداً من نواتج تفاعل جانبية. ويستخدم في خطوة التحليل بالماء حمض الكبريتيك لحلمأة المركب الوسيط N–فورميل أمفيتامين. وتنطوي مرحلة التنقية النهائية على التقطير بالبخار أو استخلاص قاعدة الأمفيتامين بالاتير والترسيب في شكل ملح الكبريتات، تعقبه عملية غسل بواحد أو أكثر من المذيبات العضوية أو بإعادة تبلّر كبريتات الأمفيتامين.

ويمكن تحضير الميثامفيتامين بأسلوب مماثل باستخدام متيلامين وحمض الفورميك وN–متيل فورماميد في خطوة التكاثف. وقد تمت دراسة تفاعل ليوكارت دراسة وافية وتعتبر المركبات N–فورميل أمفيتامين أو N–فورميل ميتاأمفيتامين و ٤ – متيل – ٥ فنيل – بيريميدين أهم شوائب تسفر عنها هذه الطريقة. وهذه الشوائب توجد عادة بمستوى أقل من ١٪. ومؤخراً، استخدم حمض الفورميك في التفاعل ويؤدي هذا إلى تكوّن المركب N، N – ثنائي (β – فنيل أيسو بروبيل) أمين (DPIA) والمركب N – فورميل DPIA كشوائب رئيسية في الأمفيتامين، وتكوّن المركب N، N – ثنائي (β – فنيل أيسو بروبيل) متيلامين (DPIMA) والمركب N – فورميل DPIMA في الميثامفيتامين المصنع بطريقة ليوكارت. وقد كشفت هذه الشوائب بمستويات تصل إلى ٣٪. وقد وجدت شوائب أخرى كثيرة، بما فيها مركبات البيريدين ذات درجة غليان عالية. وعلى الرغم من أن المركب P – 2 – P متاح تجارياً، فإن إمداداته تخضع للمراقبة في بعض البلدان. وهناك طريقة تخليق سرية يستخدم فيها حمض فنيل أستيك وألهدريد الأستيك وتعطي المركب ثنائي بتزيل كيتون كناتج ثانوي. وتسبب شوائب مثل ثنائي بتزيل كيتون دخول شوائب أخرى في الناتج النهائي. لذلك، فإنه كُشف وجود المركبين ألفا – بتزيل فنيتيلامين والفا – بتزيل – N – متيل فنيتيلامين في الأمفيتامين والميثامفيتامين المصنعين من المركب P – 2 – P غير النقي. وهذا الناتجان الثانويان يتسمان بقيم ج م.ه (جرعة مهلكة للنصف) أقل من القيم التي يعطيها الأمفيتامين مما يشير إلى الخطر الكامن في مخدرات الشارع غير النقية.

ولا تعطي الطرق الأخرى لتخليق الأمفيتامين والميثامفيتامين مثل هذا العدد من الشوائب التي تدل على طريقة الصنع.

وفي بعض البلدان تستخدم لتحضير الأمفيتامين طريقة الأمْيّنّة الاختزالية التي يتفاعل فيها المركب P – 2 – P ومعلق من نيكل راني Raney Nickel مع مخلوط من غاز النوشادر والهيدروجين. ولم يسجل حتى الآن سوى عمليات أمْيَنَة تحت ضغوط منخفضة ودرجات حرارة

منخفضة. ومن العوامل المختزلة الأخرى المعروف أنها تستخدم في هذه الطريقة البلاتين ومسحوق الألمنيوم مع كلوريد الزئبقيك $HgCl_2$ والزنك المبطن بالنيكل. ويمكن تحضير الميثامفيتامين أيضاً بهذه الطريقة باستخدام متيلامين. والشوائب الرئيسية هي قواعد شف (Schiff)، يفترض أن واحدة منها تتكون بتكاثف P – 2 – P والأمفيتامين. وهكذا لا تعتبر هذه النواتج نوعية ولكنها يمكن أن تكون موجودة في أي طريقة تخليقية يستخدم فيها المركب P – 2 – P . وقد يستعان بوجود شوائب غير عضوية ناتجة عن استخدام عوامل حفازة معينة كعلامات مميزة.

وهناك طريقتان شائعتان أخريان هما طريقة الأوكسيم "oxime" التي يتفاعل فيها هيدروكسيلامين مع P–2–P ليعطي الأوكسيم الذي تتم هدرجته بعد ذلك، وطريقة "النتروستيرين" (nitrostyrene) التي يتكاثف فيها المركب P–2–P مع نتروايتان ليعطي نتروستيرين كمركب وسيط. وتؤدي هدرجة الوصلة الثنائية واختزال مجموعة النيترو في المركب الوسيط إلى تكون الأمفيتامين. وتعطي هاتان الطريقتان كلتاهما شائبة رئيسية هي بتريل متيل كيتوكسيم. ويرجع وجودها في حالة استخدام طريقة الأوكسيم إلى عدم اكتمال التفاعل بينما تنتج في حالة طريقة النتروستيرين من الاختزال الجزئي. وأجريت عمليات الاختزال باستخدام كل من الكواشف الناقلة للإلكترونات مثل مَلغَم الصوديوم والصوديوم/إيتانول، والكواشف الناقلة للهيدريد مثل $LiAlH_4$ و $Na\,BH_3\,CN$. وقد كشف عن وجود مركبات الأزيريدين في الأمفيتامين المحضر بطريقة تستخدم فيها الكواشف الناقلة للهيدريد. وقد تكون هذه الشوائب مفيدة في الربط بين عينات مأخوذة من مصدر مشترك. وطريقة الأوكسيم وما يتبعها من اختزال كهربي كيماوي هي طريقة تحضير غير مشروعة شائعة حالياً في بعض البلدان.

ويستخدم في جميع الطرائق السرية المذكورة أعلاه اسلوب تكوين وصلة النتروجين والكربون C–N، وتعطي هذه الطرائق بشكل غير نوعي النمط مخلوط راسيميا (لا استقطابي) من dl – أمفيتامين أو dl – ميثامفيتامين. ونظراً لعمليات الرقابة التي تخضع لها حركة المركب P–2–P، أصبح الايفدرين وشبيه الافدرين من المواد البدئية الشائعة للتخليق غير المشروع للميثامفيتامين. إذ يعطي اختزالهما بيوديد الهيدروجين والفوسفور الأحمر أو بالهيدروجين و Pb/Ba SO_4، إما مباشرة أو من خلال المركب الوسيط كلورإفدرين أو كلورو– شبيه الأفدرين المتكون مع كلوريد الثيونيل، مردوداً جيداً من الميثامفيتامين. وتتضمن الشوائب التي تكشف في التفاعلات التي تجرى في هذه الطرائق المركب P – 2 – P، واليود، والكلورإفدرين، والأفدرين وبعض العناصر غير العضوية مثل البلاديوم (Pd) والباريوم (Ba). وإذا استخدم في التفاعل إفدرين (2S و 1R) نشط ضوئياً (يعرف أيضاً باسم 1– أو (–) إفدرين)، المتوفر بسهولة في بعض

البلدان، يتم الحصول على d– ميثامفيتامين. وهذا لأن الكيمياء الفراغية للكربون 2 – C تظل ثابتة بلا تغيير أثناء متتالية تفاعل إزالة الهدرجة والهلجنة وتحتفظ باللا إنطباقية البصري عند هذا الكربون في الميثامفيتامين. ويعتبر تأكيد الفاعلية الضوئية في المنتج النهائي إلى جانب وجود المركب 1– إفدرين كشائبة إثباتاً قوياً بأن هذا التفاعل بالذات هو الذي استخدم في التحضير. ويمكن تكوين الأمفيتامين من فنيل بروبانولامين بأسلوب مماثل.

ويمكن أن تتراوح نقاوة المخدر غير المخفف بين ٩٠٪ و ٩٩٪. ولأغراض الاتجار يخفف المخدر عادة إلى نسبة ٤٠٪ أو أقل باستخدام كربوهيدرات (مثل الغلوكوز، اللاكتوز، السكروز، المانيتول) أو كبريتات المغنسيوم، أو غلوتامات الصوديوم، أو الكافيين، أو الأفدرين، أو البروكايين، أو الأنتيبيريدين، أو الفينازون. وتتاح في بعض البلدان محاليل مائية من هيدروكلوريد الميثامفيتامين تسمى "السمكة الذهبية".

الفصل الثالث
المظهر الفيزيائي للأمفيتامين/الميثامفيتامين غير المشروع

تحتوي مستحضرات الأمفيتامين الناشئة من الصناعة المشروعة على المخدر في شكل ملح كبريتات أو فوسفات. وهي تسوّق في بلدان مختلفة في شكل اقراص، وكبسولات وشراب وإكسير (مزيج كحولي).

ويتاح الميثامفيتامين في شكل ملح هيدروكلوريد كأقراص أو محلول معقم للحقن. وينبغي للمحللين الرجوع إلى مختلف المراجع الصيدلية لمعرفة وصف مظهر المنتجات ومعلومات عن أي منتج بعينه من المنتجات المتاحة بأسلوب مشروع في بلدانهم.

ويختلف لون كبريتات الأمفيتامين غير المشروع إذ يكون في شكل مسحوق أبيض شبيه بما ينتج بصورة مشروعة أو قرمزي أو أصفر أو بني تبعاً لنوع وكمية الشوائب والمواد المستعملة للغش. ويكون رطباً غالباً وله رائحة غير طيبة مميزة بسبب وجود مخلفات المذيبات.

ويكون هيدروكلوريد الميثامفيتامين غير المشروع عادة في شكل مسحوق مقولب أو صمغي. وقد يكون لونه أبيضاً أو بنياً أو بنفسجياً، تبعاً للشوائب الموجودة.

الفصل الرابع
تحليل المواد التي تحتوي على الأمفيتامين/الميثامفيتامين

ألف ـ أخذ العينات

إن السبب الرئيسي لضرورة وجود إجراءات لأخذ العينات هو الحصول على تحليل كيميائي صحيح ويعول عليه. ونظراً لأن معظم الطرائق – النوعية أو الكمية – المستخدمة في مختبرات علم الطب الشرعي لفحص المخدرات لا تتطلب سوى كميات صغيرة جداً من المادة، فإن من المهم بصورة حيوية أن تكون هذه الجزئيات الصغيرة ممثلة تماماً للكل الذي أخذت منه. ويجب إجراء أخذ العينات بحيث يتفق مع مبادئ الكيمياء التحليلية، كما تبينها على سبيل المثال دساتير الأدوية الوطنية أو منظمات مثل اتحاد المحللين الكيميائيين المعتمدين.

وقد تكون هناك حالات لا يمكن فيها، لأسباب قانونية، اتباع القواعد العادية لأخذ العينات ومجانستها إذا أراد المحلل مثلاً أن يحتفظ بجزء من المادة موضع التحليل كدليل مرئي. وكبديل، قد يلزم إجراء عمليات رزن (تعيين كمي) منفصلة على مسحوقين بدلاً من خلط المسحوقين قبل إجراء عملية رزن واحدة على المخلوط لأن المسؤول الذي ضبط المخدر قدم كل مسحوق على حدة، ولأن النظام القانوني الذي يعمل المحلل في إطاره يقتضي نتائج مستقلة لكل مادة مقدمة للمختبر ويجب أن تعرض على المحاكم.

ويمكن أن تكون مضبوطات الأمفيتامين في شكل أقراص وكبسولات سواء من السوق المشروعة من خلال تحويلها إلى السوق غير المشروعة أو ناتجة من صنع غير مشروع، وكذلك في شكل مسحوق دقيق أو صمغي. ويوجد الميثامفيتامين عادة في شكل مسحوق أو مادة صمغية، رغم أنه تتاح في بعض البلدان اقراص وكبسولات من مصادر مشروعة وغير مشروعة. وقاعدة الأمفيتامين وقاعدة الميثامفيتامين وتوجدان كلتاهما في حالة سائلة، ويمكن مقابلتهما في كثير من الأحيان في السوق غير المشروع إلى جانب محاليل أملاحهما.

١ – المساحيق

(أ) أخذ العينات من صنف في عبوة واحدة

أبسط حالة لأخذ العينات هي عندما يقدم للتحليل صنف يتكون من عبوة واحدة من المادة – في حالة الأمفيتامين أو الميثامفيتامين، وتكون المادة في أغلبية الحالات في شكل مسحوق.

وتفرغ المادة من وعائها أو لفتها، وتوضع في كيس شفاف ونظيف من البلاستيك ويسجل الوزن الصافي. وتتم مجانسة المادة تماماً قبل تطبيق سلسلة الاختبارات الكيميائية، وإن كان بالإمكان إجراء اختبار أولي (افتراضي) إذا كان هناك اعتقاد بأن عملية أخذ العينات أو المجانسة ستأخذ وقتاً طويلاً ولا يزال هناك بعض الشك في ماهية المادة. وابسط وسيلة لمجانسة مسحوق هي رجه بقوة في الكيس الشفاف البلاستيك الذي نقلت إليه المادة. فإذا كان المسحوق يحتوي على تكتلات فإنه يمكن تكسيرها بإمرار المادة في مجموعة من الغرابيل ذات الثقوب المتدرجة في الصغر، أو عن طريق سحقها باستخدام هاون ومدقة أو باستخدام خلاط أغذية تجاري مهيأ لأداء هذا الغرض.

وكبديل لذلك، يمكن استخدام تفنية التكويز والتربيع على النحو التالي: تخلط العينة بالرج أو بالتقليب. ويتم تكسير الأجزاء الكبيرة إذا لزم الأمر؛ وتصبّ المادة بعد ذلك على سطح مستو لعمل مخروط. ويسوَّى "المخروط" ثم تقسم المادة في مستويين متعامدين، لتكوين أربعة أرباع. ويؤخذ ربعان متعاكسان كعينة؛ وتعاد بقية المادة إلى الوعاء الذي أخذت منه. وإذا أريد تكرار عملية التكويز والتربيع لتقليل حجم العينة، لزم تقليل حجم الجسيمات بدرجة أكبر. ثم تخلط المادة تماماً وتصب على سطح مستو وتقسم كما سبق ذكره.

(ب) أخذ العينات من صنف يتكون من أكثر من عبوة

ينبغي أن يفحص المحلل محتويات جميع العبوات بالنظر، وربما يصنفها باستخدام اختبار لوني بسيط أو بتقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لتعيين ما يلي:

١- ما إذا كانت جميع العبوات تحتوي على مادة مشتبه أن تكون أمفيتامين أو ميثامفيتامين، و/أو

٢- إذا كانت عبوة أو أكثر تحتوي على مادة مختلفة عن أغلبية العبوات، وأبسط مؤشر على ذلك هو المظهر الفيزيائي للمسحوق، وفي حالة اختلاف عبوة أو أكثر بوضوح في محتوياتها، يلزم فصلها وتحليلها على حدة.

ويتم تجميع الأصناف المقدمة في أكثر من عبوة على النحو التالي:

(أ) إذا كانت العبوات اقل من ١٠ لزم أخذ عينات من كل عبوة.

(ب) إذا كان عدد العبوات ١٠-١٠٠ عبوة، لزم اختيار ١٠ عبوات بطريقة عشوائية.

(ج) إذا كان عدد العبوات أكثر من ١٠٠ - لزم اختيار عدد من العبوات بطريقة عشوائية، عددها يساوي الجذر التربيعي لمجموع عدد العبوات مقرباً إلى أقرب رقم صحيح أعلى.

وإذا وجد أن المساحيق واحدة في مظهرها، أمكن ضم محتويات عدد من العبوات، ومن ثم ينبغي مجانسة المادة في خلاط أغذية تجاري مهيأ لهذا الغرض. وكبديل لذلك، يمكن تطبيق أسلوب التكويز والتربيع.

وعند التعرف على أنواع مختلفة من المادة في العبوات المختلفة، يتعين تجميع كل مجموعة فرعية على النحو المذكور أعلاه.

ويمكن تقليل الأخطاء في أخذ العينات المستخدمة في الطرائق الكمية إذا خففت الجزئيات الكبيرة من المادة عدة مرات متوالية بالمذيب الصحيح. وإذا كان حجم العينة الكلي كبيراً، جاز استخدام هذا الأسلوب. أما عندما تستخدم كميات كبيرة من المادة في عملية الإذابة الأولى، قد يكون من الضروري إضافة المذيب بماصة لتجنب الخطأ الناتج عن وجود مواد غير ذوابة. ومواد النشر غير الذوابة شائعة الاستخدام في عينات "الشارع" التي تضبط في جميع البلدان.

(ج) أخذ عينات من المواد التي تحتوي على تكتلات صمغية أو كبيرة

في حالة إمكان سحق الجسيمات الكبيرة، فإنه ينبغي اتباع اسلوب السحق واتباع خطوات العمل المذكورة آنفاً. ويمكن الحصول على مسحوق باستخدام هاون ومدقة، أو خلاط أغذية تجاري، أو مطحنة صناعية. وفي حالة عدم إمكان تكسير المادة بسهولة تؤخذ جسيمات بأحجام عشوائية من ثلاثة أجزاء مختلفة على الأقل من الصنف. ويؤخذ ما لا يقل عن ١ غرام ويوزن بدقة ويستخدم في التحليل الكمي.

٢ - الأقراص والكبسولات - المستحضرات التجارية أو المشروعة

إن التحديد الأولي للأصل التجاري هو تحديد يخضع للتقدير الشخصي. ومن الأمثلة القاطعة للمنتجات ذات الأصل التجاري وحدات الجرعات التي تنطبق عليها المواصفات الظاهرية في الأدلة الوطنية للمستحضرات الصيدلية. وتخضع المستحضرات التجارية دائماً لعملية مراقبة الجودة لدى المنتجين؛ لذلك لا يمكن الحصول على معلومات كثيرة مفيدة من فرز عدد كبير من الوحدات من كل عبوة. وستكون كمية العنصر الفعال التي تقدر في القرص الواحد أو الكبسولة الواحدة صالحة من الناحية الإحصائية لتمثيل الدفعة كلها.

(أ) الوعاء الواحد

١- ١-٥٠ وحدة جرعة: يختار عشوائياً نصف العدد الكلي للوحدات بحد أقصى ٢٠ وحدة. يعين متوسط الوزن ثم تسحق العينة بحيث تمر في غربال شبكي - ٢٠ وتخلط خلطاً تاماً.

٢- ٥١-١٠٠ وحدة جرعة: يختار عشوائياً ٢٠ وحدة، وتتبع الخطوات المذكورة أعلاه.

٣- ١٠١-١٠٠٠ وحدة جرعة: يختار عشوائياً ٣٠ وحدة، وتتبع الخطوات السالفة الذكر.

٤- أكثر من ١٠٠٠ وحدة جرعة: يختار عشوائياً عدد من الوحدات مساوياً للجذر التربيعي لمجموع العدد الموجود، مقرباً إلى أقرب رقم صحيح أعلى؛ وتتبع الخطوات السالفة الذكر.

(ب) الأوعية المتعددة

تصنف الأوعية حسب أرقام دفعات الإنتاج وتعامل كل مجموعة كما سبق وصفه في ١- (ب) أعلاه. تبلغ نتائج كل مجموعة على حدة.

يعين الجذر التربيعي لمجموع عدد العبوات في كل مجموعة. ويختار عشوائياً عدد من العبوات مساوياً للجذر التربيعي مقرباً إلى أقرب رقم صحيح أعلى.

ويختار عشوائياً من كل عبوة مختارة عدد من وحدات الجرعة مساوياً للجذر التربيعي لمجموع عدد وحدات الجرعة مقسوماً على الجذر التربيعي لعدد العبوات مقرباً إلى اقرب رقم صحيح أعلى.

يتم تحضير عينة مجمعة بالطحن والغربلة في غربال شبكي – ٢٠ وتخلط المادة تماماً. ويجري التحليل على العينة المجمعة.

٣ – الأقراص والكبسولات – ذات الأصل غير المشروع

يمكن اعتبار مراقبة الجودة غير موجودة في حالة المستحضرات غير المشروعة. ويمكن الاشتباه في وجود تباينات واسعة في تكوين الأقراص على الرغم من أنه في معظم الحالات يكون هناك قدر من العنصر الفعال في كل قرص. لذلك فإنه يلزم إجراء بعض عمليات الفرز للوحدات أو الأوعية المفردة.

(أ) الوعاء الواحد

يعين العدد الكلي لوحدات الجرعة ومتوسط وزن الوحدة الجرعة.

فمثلاً: بالنسبة لعينة مكونة من عدد من وحدات الجرعة حتى ١٠ وحدات: يجري فرز جميع وحدات الجرعة.

بالنسبة لعينة مكونة من ١١ إلى ٢٧ وحدة جرعة/ يختار عشوائياً ويفرز ثلاثة أرباع مجموع وحدات الجرعة، مقرباً إلى أقرب رقم صحيح أعلى ويختار عدد لا يقل عن ٢١ وما لا يزيد على ٥٠ وحدة جرعة.

تتبع الخطوات التالية على أساس نتائج اختبارات الفرز:

١– إذا ظهر أن جميع وحدات الجرعة متطابقة، تكون تجميعة من وحدات الجرعة المفروزة على النحو المتبع في حالة المستحضرات المشروعة ويجري التحليل.

٢– إذا كانت العينة تشمل شكلين مختلفين من وحدات الجرعة، تقسم العينة إلى قسمين وإذا لزم الأمر يفرز مزيد من وحدات الجرعة الإضافية، ومن ثم تكوَّن تجميعتان ويجرى عليهما التحليل.

٣- في حالة وجود شكلين من وحدات الجرعة، فإن الأسلوب الذي يتبع هو تحضير تجميعة من الشكل الأوفر من وحدات الجرعة، ثم يفرز مزيد من وحدات الجرعة حتى يمكن تكوين عينة ذات حجم مساوٍ لا تحتوي إلا على أشكال وحدات الجرعة الأقل وفرة. وتكرر هذه العمليةً حتى يمكن تكوين تجميعة من كل شكل جرعات أو حتى استهلاك العينة كلها.

ويمكن تقدير النسبة المئوية لوحدات الجرعة التي تحتوي على أي مادة ما تخضع للمراقبة أو على عنصر فعال آخر باستخدام النسبة المئوية للوحدات التي وجد أنها تحتوي على تلك المادة بالنسبة لمجموع عدد الوحدات التي تم اختيارها عشوائياً وفرزها.

(ب) الأوعية المتعددة

يختار عشوائياً عدد من وحدات الجرعة من كل عدد أوعية تم اختياره عشوائياً، على النحو المحدد في إجراءات التجميع بالنسبة للمستحضرات المشروعة المذكورة آنفاً. ثم يتم فرز كل وحدة.

وعلى أساس نتائج اختبار الفرز، تجرى الخطوات التالية:

١- إذا كانت جميع الوحدات المفروزة تبدو واحدة، تجمع الوحدات المفروزة من جميع الأوعية لتكوين تجميعة.

٢- إذا كانت الوحدات المفروزة لا تبدو متماثلة جميعها، لزم معاملة كل وعاء كعينة منفصلة أو مادة منفصلة مقدمة للتحليل. وهكذا تتبّع مع كل وعاء الخطوات وفقاً للتوجيهات المبينة بالنسبة للوعاء الواحد أعلاه.

٤- المحاليل المائية - ذات الأصل غير المشروع

تتاح بطريقة غير مشروعة في بعض البلدان محاليل مائية لهيدروكلوريد الميثامفيتامين. ونظراً لأن المحاليل متجانسة بطبيعتها، فإن عينة صغيرة نسبياً (١٠ مل) يمكن أن تمثل كمية المحلول كلها.

(أ) الوعاء الواحد

إذا كان حجم العينة يسمح بذلك، تؤخذ كمية لا تقل عن ١٠ مل من المحلول لإجراء التعيين الكمي، وذلك باستخدام ماصة.

(ب) الأوعية المتعددة

تصنف الأوعية تبعاً لأرقام الدفعات أو أي خصائص أخرى ثم تعالج كل مجموعة أوعية متماثلة على النحو المبين في البند ١- (ب) أعلاه. وتبلغ نتائج كل مجموعة على حدة.

يعين الجذر التربيعي للعدد الكلي للأوعية التي تضمها كل مجموعة. يختار عشوائياً عدد من الأوعية مساوٍ للجذر التربيعي مقرباً إلى أقرب رقم صحيح أعلى.

تؤخذ من كل من الأوعية المختارة عينة حجمها ١٠ مل أو أكثر (إذا كان الحجم يسمح) لتكوين تجميعة من العينات.

إذا كان الحجم يسمح بذلك، يؤخذ بالماصة ١٠ مل على الأقل من التجميعة لإجراء الاختبار الكمي (الرزن).

٥ - المخلفات المتبقية في المحاقن أو الأدوات الزجاجية في المختبرات السرية

نظراً لأنه توجد عادة كميات ضئيلة من الأمفيتامين أو الميثامفيتامين على المحاقن التي تستخدم للحقن تحت الجلد والتي تضبط مع الأفراد أو على الأدوات الزجاجية وغيرها من المعدات التي تضبط في المختبرات السرية، فإنه ينبغي للمحلل ألا يحاول إجراء اختبارات أولية ولكن عليه أن يبدأ مباشرة بالإجراءات التحليلية الحاسمة.

تغسل المحاقن أو الأدوات الزجاجية بأقل كمية من الميتانول وتركز الكمية حتى الجفاف تحت تيار من النتروجين. وتجرى الاختبارات المختارة على المخلفات.

باء – الاختبارات الأولية (الافتراضية)

١- الاختبارات اللونية

يجب التشديد على أن النتائج الإيجابية للاختبارات اللونية ليست سوى مجرد مؤشرات افتراضية على احتمال وجود الأمفيتامين أو الميثامفيتامين. وهناك مواد أخرى كثيرة، سواء مشتقات الأمفيتامين المستبدلة وكذلك مواد أخرى غير ضارة وغير خاضعة للمراقبة بتشريع وطني أو معاهدات دولية يمكنها أن تعطي ألواناً مماثلة عند استخدام كواشف الاختبارات اللونية. كما أن بعض عوامل التخفيف التي تضاف إلى المادة قد تؤدي إلى إعطاء نتائج إيجابية أو سلبية زائفة للعينة. ويحدث ذلك بوجه خاص في حالة استخدام كاشف سيمونز (Simon's reagent). ولا بد أن يؤكد المحللون مثل هذه النتائج باستخدام أساليب تحليل بديلة.

(أ) كاشف مركيز (Marquis reagent)

يحضر كاشف مركيز بإضافة ٨-١٠ نقط من محلول فورمالدهيد بتركيز ٤٠٪ إلى ١٠ مل من حامض كبريتيك مركز. ونظراً لأن بارافورمالدهيد أكثر ثباتاً من فورمالدهيد، فإنه يمكن استخدام مخلوط حمض الكبريتيك المركز وبارافورمالدهيد (١٠:١ بالحجم) كبديل.

الطريقة

توضع كمية صغيرة من العينة (١-٢ ملغم من المسحوق أو ١-٢ نقطة من السائل) في تجويف محفور على لوح تفاعل، ثم يضاف الكاشف نقطة نقطة (بحد أقصى ٣ نقط). ويعطي كل من الأمفيتامين والميثامفيتامين لوناً برتقالياً فوراً يتغير إلى اللون البني. والحد الأدنى للكشف بهذا الاختبار هو ١ ميكروغرام تقريباً.

(ب) كاشف النينهيدرين (Ninhydrin reagent)

تذاب كمية قدرها ٥ر. غرام من نينهيدرين في ٤٠ مل من الأسيتون. ويحضر هذا المحلول أولاً بأول يومياً.

الطريقة

تذاب كمية صغيرة من العينة (١-٢ ملغم من المسحوق) في الميتانول. توضع نقطة من هذا المحلول على ورقة ترشيح وتضاف إليها نقطة واحدة من الكاشف. تسخن ورقة الترشيح على لوح تسخين عند درجة ١١٠ °س. يتحول اللون إلى أرجواني - برتقالي مع التسخين. ولا يعتبر هذا الاختبار حساساً بدرجة كافية.

(ج) كاشف سيمونز (Simon's reagent)

المحلول ١ : محلول مائي بتركيز ٢٠٪ من كربونات الصوديوم

المحلول ٢ : محلول إيتانولي بتركيز ٥٠٪ من أسيتالدهيد

المحلول ٣ : محلول مائي بتركيز ١٪ من نتروبروسيد الصوديوم (Sodium nitroprusside).

الطريقة

توضع كمية صغيرة من العينة في تجويف محفور على لوح تفاعل وتخلط مع نقطة من المحلول ١. ثم تضاف نقطة من المحلول ٢. وتؤدي إضافة بضع نقط من المحلول ٣ إلى تكوّن لون أزرق في حالة الميثامفيتامين والأمينات الثانوية الأخرى. أما الأمفيتامين والأمينات الأولية الأخرى فإنها تعطي ببطء، لوناً أرجوانياً إلى أحمر الكرز. ويمكن استخدام هذا الاختبار لتمييز الميثامفيتامين عن الأمفيتامين. يلاحظ مع ذلك أن وجود بعض عوامل التخفيف قد يؤدي إلى نتائج سلبية زائفة.

جيم - كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

مذيبات التظهير

النظام ألف:	ميتانول	١٠٠
	محلول نشادر مركز	١ر٥
النظام باء:	هكسان حلقي	٧٥
	طولوين	١٥
	داي اتيلامين	١٠
النظام جيم:	متيل أتيل كيتون	١٣٠
	داي متيل فورماميد	١٩
	محلول نشادر مركز	١
	أيسوبروبانول	٣٠

تحضير المحاليل التي توضع على اللوح الكروماتوغرافي

المسحوق: يحضر محلول بتركيز ٥ ملغم في المليلتر من الميتانول.

الكبسولات: تفرغ محتويات عينة ممثلة من الكبسولات (انظر خطوات أخذ العينات أعلاه) ويحضر منها محلول يحتوي على ما يكافئ نحو ٥ ملغم من العقار في المليلتر من الميتانول.

الأقراص: يسحق عدد ممثل من الأقراص لتحضير مسحوق دقيق لإعداد محلول يحتوي على ما يكافئ نحو ٥ ملغم من الأمفيتامين/ الميثامفيتامين في المليلتر من الميتانول.

المحاليل المائية: توضع نقطة من محلول بتركيز يعادل ٥ ملغم/مل إذا كان تركيز المحلول معروفاً.

المحاليل العيارية: تحضر جميعها بتركيز ٥ ملغم في المليلتر من الميتانول.

ونظراً لعدم حساسية الأمفيتامين العامة لمعظم كواشف الاختبارات البصرية فإنه يقترح وضع ٥ ميكرولتر من محلول تركيزه ٥ ملغم من العقار في الميتانول وهو ما يعطي ٢٥ ميكروغرام من العقار على اللوح الكروماتوغرافي.

وفي الحالات التي يوجد فيها شك في أن تركيز الأمفيتامين/الميثامفيتامين في العينة منخفض جداً بسبب الغش أو خلافه، قد يلزم تحضير محلول ذي تركيز قدره ١٠ أمثال التركيز المذكور لاستخدامه في الاختبار.

ولا يهم شكل المحاليل العيارية والمواد الخاضعة للتحليل سواء كانت ملحاً أو قاعدة. فأي شكل منهما يؤدي الغرض. ونظراً للطابع القاعدي لمذيبات الإظهار، فإن المركبات تتفاعل في شكل قواعد حرة.

الفحص البصري

يجب تجفيف ألواح الاختبار قبل فحصها بصرياً. ويتم ذلك عند درجة حرارة الغرفة أو بطريقة أسرع باستخدام منفاخ هواء ساخن. وفي الحالة الثانية يجب توخي الحرص نظراً لسهولة تطاير القواعد الحرة للأمفيتامين أو الميثامفيتامين. ومن المهم للحصول على تكوّن تلوين سليم مع ذلك إزالة جميع آثار النوشادر أو أي قواعد أخرى من على اللوح الكروماتوغرافي.

طرائق الفحص البصري

١- الضوء فوق البنفسجي عند ٢٥٤ نانومتر.

٢- كاشف النيتهيدرين.

٣- كاشف يودوبلاتينات البوتاسيوم المحمض.

يلاحظ اللوح أولاً تحت الضوء فوق البنفسجي. ثم يرش بكاشف النينهيدرين ويعامل بالحرارة في فرن درجة حرارته ١١٠ °س لمدة ٥ دقائق. تعطي مركبات أمين الأولية كالأمفيتامين بقعاً بنفسجية أو أرجوانية اللون، وتتكون بقع ذات لون أخف في حالة مركبات الأمين الثنائية مثل الميثامفيتامين. يمكن رش اللوح الكروماتوغرافي بعد ذلك مرة أخرى بمحلول

يودوبلاتينات البوتاسيوم المحمض. عندئذ يعطي كل من الأمفيتامين والميثامفيتامين بقعاً ذات لون رمادي – بنفسجي – بني داكن على أرضية أرجوانية.

تحذير – نظراً لسرعة تطاير القواعد الحرة للأمفيتامين والحرارة المستخدمة في تبخير المذيبات من فوق اللوح الكروماتوغرافي وعدد الأمفيتامينات المتشابهة في التركيب المتاحة في السوق غير المشروعة، كل هذا يجعل طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة محدودة الاستخدام ويلزم توخي الحذر عند تفسير نتائجها.

تحضير كواشف الرش

كاشف يودوبلاتينات البوتاسيوم المحمض

تذاب كمية ٠ر٢٥ غرام من كلوريد البلاتينيك و ٥ غرامات من يوديد البوتاسيوم في الماء. ويكمل المحلول حتى ١٠٠ مل. يضاف ٢ مل من حمض الهيدروكلوريك المركز لتحضير الكاشف المحمض.

كاشف نينهيدرين

يحضر محلول بتركيز ١ر٠٪ من النينهيدرين في المذيب أيسوبروبانول.

النتائج

قيم $R_f \times ١٠٠$:

المركّب	نظام الإظهار		
	ألف	باء	جيم
أمفيتامين	٤٦	٣٤	٤٩
ميثامفيتامين	٢٨	٤٢	١٦
إفدرين	٣٠	--	١٢
كافيين	٦٨	٦	٧٥

دال - كروماتوغرافيا السائل والغاز

١ - تقنية العمود المعبأ

(أ) النظام ألف - بدون تكوين مشتقات

ظروف التشغيل:

الكشاف (detector):	FID
العمود:	زجاجي بطول ٦ أقدام (أو ٢ متر)، قطر داخلي ٢-٤ مم
العبوة:	١٠٪ أبيزون ل (Apiezon L)، ٢٪ هيدروكسيد بوتاسيوم على شبكة ٨٠-١٠٠ من Chromosorb W HP أو ٣٪ SE-30 أو OV-1.
الغاز الحامل:	نتروجين بمعدل ٣٠ مل في الدقيقة
درجة حرارة العمود:	برنامج من ١٣٠° إلى ٢٦٠°س
المحاليل العيارية الداخلية:	n- تترا ديكان أو n- ألكان آخر يحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون أو ثنائي فنيلامين أو بروبيل أمفيتامين أو كلوريد الهيدروجين.

الطريقة

تحضير المحاليل العيارية (١ ملغم قاعدة/مل) بإذابة كمية موزونة بدقة من الملح المذاب في الماء. تضاف بضع نقط من محلول بتركيز ١٫٠ عياري من هيدروكسيد الصوديوم. يضاف حجم مساوٍ من محلول الاستخلاص (هكسان أو إتيل أسيتات)، ويرج المخلوط ثم يترك للسماح بانفصال الطَبقات. ويجب أن يكون التركيز النهائي نحو ١ ملغم من القاعدة في ١ مل من المحلول العياري الداخلي.

تعالج العينة غير المشروعة بطريقة مماثلة باستخدام كمية كافية من العينة للحصول على تركيز من الأمفيتامين/الميثامفيتامين يساوي بالتقريب تركيز المحلول العياري.

يحقن كمية ١-٢ ميكرولتر من الطبقة العضوية حسب الاقتضاء.

لإجراء تقدير كمي، يدرج المحلول العياري الداخلي في المحلول المائي الأصلي (في حالة استخدام ملح أميني مثل بروبيل أمفيتامين كلوريد الهيدروجين أو يدرج المحلول العياري في مذيب الاستخلاص إتيل أسيتات (في حالة استخدام n- ألكان أو ثنائي فنيلامين).

ويمكن حساب المحتوى (٪) من أي من المكونات باستخدام المعادلة العامة التالية:

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

حيث:

$C_x\%$ = المحتوى من المكوّن (x) في العينة (نسبة وزنية مئوية).

$C_{r\ std.}$ = تركيز المادة (x) في المحلول المرجعي العياري (نسبة وزنية مئوية).

A_x = منطقة ذروة المادة (x) أثناء التحليل الكروماتوغرافي للعينة.

$A_{int.\ std.\ in\ sam.\ chrom.}$ = منطقة ذروة المحلول العياري الداخلي أثناء التحليل الكروماتوغرافي للعينة.

$A_{int.\ std.\ in\ std.\ chrom.}$ = منطقة ذروة المحلول العياري الداخلي أثناء التحليل الكروماتوغرافي للمحلول العياري الداخلي.

Csam. = تركيز العينة (نسبة مئوية وزن/حجم).

(ب) النظام باء – مع تكوين مشتقات

ظروف التشغيل:

الكشاف (detector):	FID
العمود	زجاجي بطول ٦ قدم (٢ م)، قطر داخلي ٢–٤ مم.
العبوة:	٣٪ من OV-17 على شبيكة ٨٠–١٠٠ من Chromosorb W HP أو ما يعادله
الغاز الحامل:	نتروجين بمعدل ٣٠ مل في الدقيقة
درجة حرارة العمود:	١٤٥°س أو مبرمجة من ١٣٠° إلى ٢٧٠°س.
المحلول العياري الداخلي:	n– تترادیکان أو n– ألكان آخر به عدد زوجي من ذرات الكربون.
عامل تكوين المشتقات:	أنهدريد ثلاثي فلوروخليك.

الطريقة

يحضر محلول من إتيل أسيتات القاعدة التي تم الحصول عليها كما في الطريقة المبينة أعلاه ويجفف جزء من المحلول فوق كبريتات المغنسيوم اللامائية. ينقل ١ر٠–٥ر٠ مل من محلول إتيل أسيتات و ١٠٠ ميكرولتر من أنهدريد ثلاثي فلور خليك إلى وعاء التفاعل المغلق بإحكام ويجري التسخين عند ٥٥٠ °م لمدة ٢٠ دقيقة. يتم تبخير المذيب تحت التفريغ. يذاب الراسب المتخلف في ١٠٠ ميكرولتر من إتيل أسيتات. يحقن ١ ميكرولتر في عمود الكروماتوغرافيا الغازية.

الصور العامة لنتيجة الشطف في أعمدة مختارة

النظام	العمود		
	١٠٪ أبيزون إل Apiezon L ٢٪ هيدروكسيد بوتاسيوم بدون تكوين مشتقات	SE-30	٣٪ OV-17 مشتقات TFA
Compound			
أمفيتامين	١١٣٤[أ]	١١٢٩	١٥٣٦
ميثامفيتامين	١٢٠٠	١١٧٦	١٧٢٢
إفدرين	١٣٨٦	١٣٦٣	١٤٦٧
كافيين	١٨٦٢	١٨١٠	٢٣٧٦

(أ) تشير الأرقام إلى مؤشرات الاحتجاز. وتختلف هذه القيم تبعاً لظروف المختبر (مثل درجة الحرارة، الرطوبة، وعمليات السحب) وغير ذلك من البارامترات الخاصة بالأجهزة.

٢- تقنية العمود الشعري

ظروف التشغيل:	
الكشاف:	FID
العمود:	سيليكا منصهرة، متيل سليكون أو متيل فنيل سليكون مرتبط ومتصل كيميائياً (مثل SE-54 أو DB-1 أو DB-5 أو ما يعادله).
سمك الطبقة الرقيقة:	٠ر٢٥ ميكرومتر
الطول:	١٠-٣٠ متراً، بقطر داخلي ٠ر٢٥ مم.
الغاز الحامل:	الهليوم، ٤٠ سم/ثانية.
نسبة التجزئة:	١:٤٠
درجة حرارة العمود:	البرنامج: ٢ دقيقة عند ٧٥ °س، تزاد إلى ٢٨٠ °س بمعدل ١٠ ° في الدقيقة.
المحلول العياري الداخلي:	n- تتراديكان أو n- ألكان آخر به عدد مزدوج من ذرات الكربون أو بروبيل أمفيتامين كلوريد الهيدروجين.

الطريقة

تحضر محاليل عيارية من المادة المخدرة ومحاليل من العينة غير المعروفة بتركيز قدره ١ ملغم من القاعدة الحرة في كل ١ مل من الماء. تضاف بضع نقط من محلول ١ر٠ عياري من هيدروكسيد الصوديوم ليصبح المحلول قلوياً ثم يرج المخلوط مع ١ مل من إتيل أسيتات. يجري الترشيح فوق ملح كبريتات المغنسيوم ثم يحقن ١ ميكرولتر في عمود الكروماتوغرافيا. يستخدم عمود طوله ١١ م من المادة SE-54، ويعطي الأمفيتامين والميثامفيتامين زمن احتجاز قدره ١ر٦ و ١ر٩ دقيقة على التوالي.

للاطلاع على نظم بديلة باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية انظر:

١- J. Forensic Sciences 31 (1986) pp 1102 – 1107.

٢- J. Chromatography 90 (1974) pp 19 – 33.

٣- J. Chromatography 258 (1983) pp 65 – 72.

هاء - كروماتوغرافيا السائل العالية الأداء (HPLC)

١- تقنية استخدام طور متحرك ثابت التركيب
(Isocratic technique)

(أ) الطور العادي

العمود:	١٢٥ مم وقطر داخلي ٤ر٩ مم
مادة التعبئة:	سيليكا من رتبة كروماتوغرافيا السائل العالية الأداء. قطر ٥ ميكرومتر. (Spherisorb S5W أو مادة معادلة لها).
الطور المتحرك:	يمكن تحقيق فصل جيد باستخدام الطور المتحرك (ألف) أو (باء) التالي بيانهما:
ألف:	محلول يحتوي على ١٧ر١ غرام (٠١ر٠ مول) من فوق كلورات الأمونيوم في ١٠٠٠ مل من الميتانول. تضبط درجة الحموضة pH على ٦ر٧ بإضافة محلول ١ر٠ مول من هيدروكسيد الصوديوم في الميتانول (نحو ١ مل).
باء:	محلول منظم ميتانول: نترات أمونيوم (محلول مائي) (٩٠:١٠ حجم/حجم). لتحضير المحلول المنظم يضاف ٩٤ مل من محلول نوشادر مركز و ٥ر٢١ مل من حمض النتريك المركز إلى ٨٨٤ مل ماء ثم يضبط الأس الهيدروجيني pH على ١٠ باستخدام محلول النوشادر.
معدل التدفق:	٢ر٠ مل في الدقيقة.
الكشف:	بالأشعة فوق البنفسجية ٢٥٤ نانومتر.
تحضير العينة:	تذاب جميع المواد في الميتانول للحصول على تركيز تقريبي قدره ١ ملغم من القاعدة الحرة في ١ مل.
المحاليل العيارية:	تذاب كمية كافية من ملح ميثامفيتامين أو أمفيتامين للحصول على محلول يحتوي على ١ ملغم من القاعدة الحرة في ١ر٠ مل من الميتانول.
الحجم المحقون:	١-٥ ميكرولتر باستخدام زراقة أو محقن أنشوطي.
التقدير الكمي:	باستخدام مناطق الذروة باستخدام طريقة المعيار الخارجي.

(ب) الطور العكسي:

العمود:	٢٥٠ مم بقطر داخلي ٤ مم.
مادة التعبئة:	أوكتاديسيل - سيليكا. قطر العمود ٥ ميكرومتر (LiChrosorb RP-18 أو ما يعادلها).
الطور المتحرك: جيم:	أسيتونتريل: محلول مائي ١٪ من خلات الأمونيوم: محلول مائي ٥ر٢٪ من ثنائي متيلامين (٤٠:٤٥:١٥). يضبط الأس الهيدروجيني عند ٨-٩ بإضافة النوشادر أو حمض الخليك.
معدل التدفق:	٥ر١ مل في الدقيقة.
درجة الحرارة:	٣٥ °س
الكشاف:	الأشعة فوق البنفسجية ٢٥٤ نانومتر.
تحضير العينة:	تذاب جميع المواد في مخلوط من ٢ جزء ماء و ١ جزء من أسيتونتريل للحصول على تركيز تقريب ٢-٦ ملغم في ١ مل.
المحاليل العيارية:	تذاب كمية كافية من أمفيتامين أو ميثامفيتامين في مخلوط من ٢ جزء ماء و ١ جزء من أسيتونتريل للحصول على تركيز قدره ٢ ملغم في ١ مل.
الحجم المحقون:	١٠-٢٠ ميكرولتر باستخدام محقن أنشوطي.
التقدير الحجمي:	مناطق الذروة، طريقة المعيار الداخلي باستخدام ليدوكايين أو بروكايين أو طريقة المعيار الخارجي.

النتائج:

فيما يلي نسبة السعة (قيم K) أو أزمنة الاحتجاز (بالدقائق):

النظام	الطور العادي		الطور العكسي
	ألف	باء	جيم
المركب			
أمفيتامين	٠ر٩	٠ر٩٨	٠ر٦ دقائق.
ميثامفيتامين	٠ر٢	٢ر٠٧	٠ر١١ دقيقة.
إفدرين	٠ر١	١ر٧٩	----
كافيين	٠ر٢	٠ر٢٦	----

طرائق بديلة باستخدام كروماتوغرافيا السائل العالية الأداء لتحليل الأمفيتامين/الميثامفيتامين:

١- J. Chromatography 218 (1981) pp 639 – 646.

٢- Microgram XVIII (1985) pp 134 – 143.

واو – التنظير بالأشعة دون الحمراء*

تحضير العينة

للاطلاع على وصف الطرائق المعيارية (طريقة قرص الهاليد، طريقة قرص الهاليد الدقيق وطريقة "nujol mull") انظر كتيبات الأدلة السابقة في هذه السلسلة.

طريقة الفيلم الرقيق

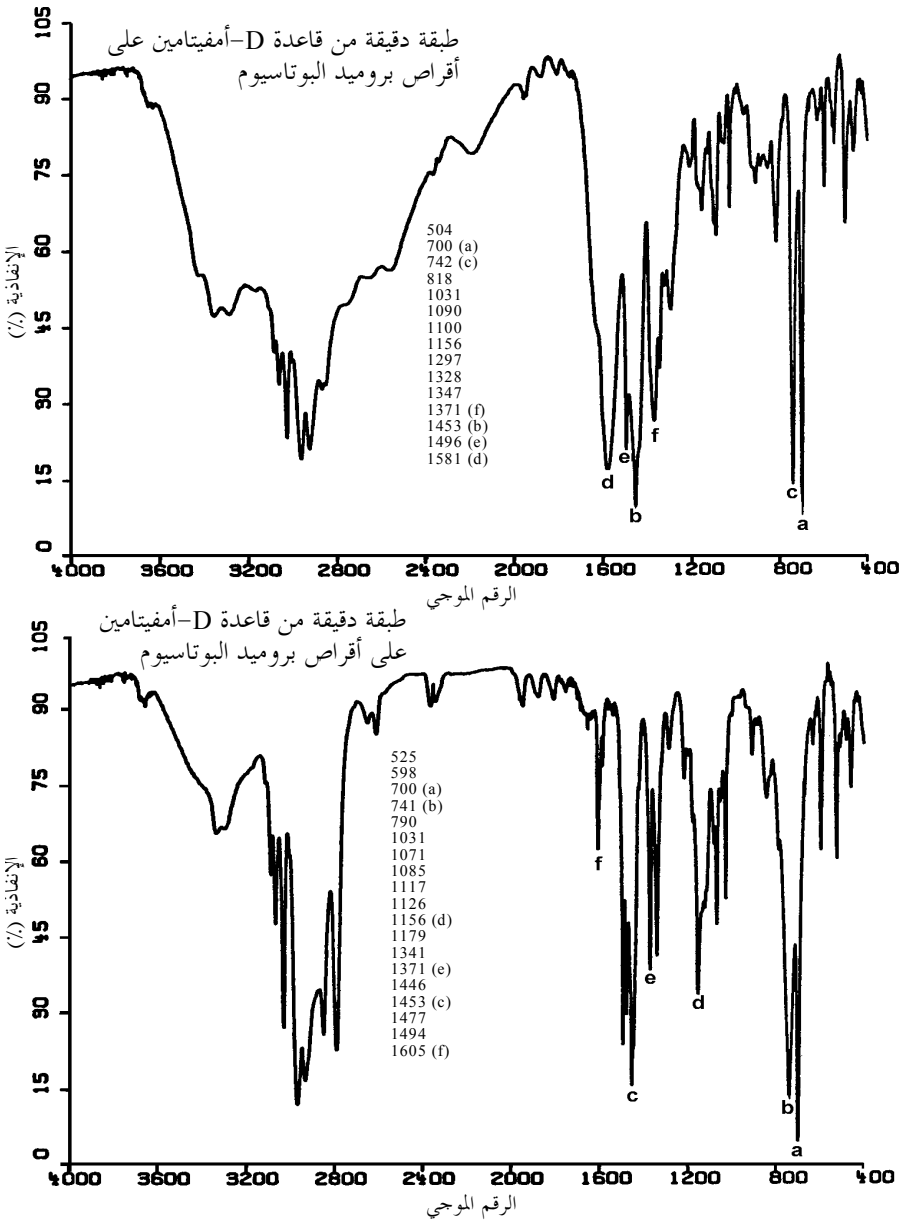
هذه الطريقة مفيدة بوجه خاص للحصول على أطياف القواعد الحرة السائلة للأمفيتامين والميثامفيتامين. وتوضع نقطة من الأمين بين رقيقتين من هاليد قلوي لتكوين رقيقة (فيلم) من السائل.

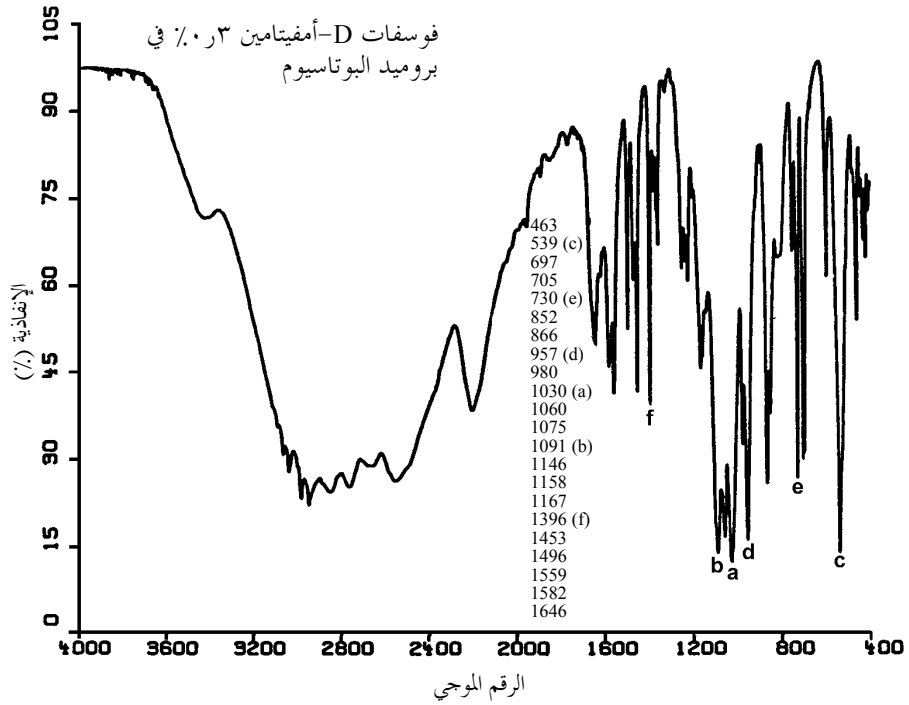
النتائج

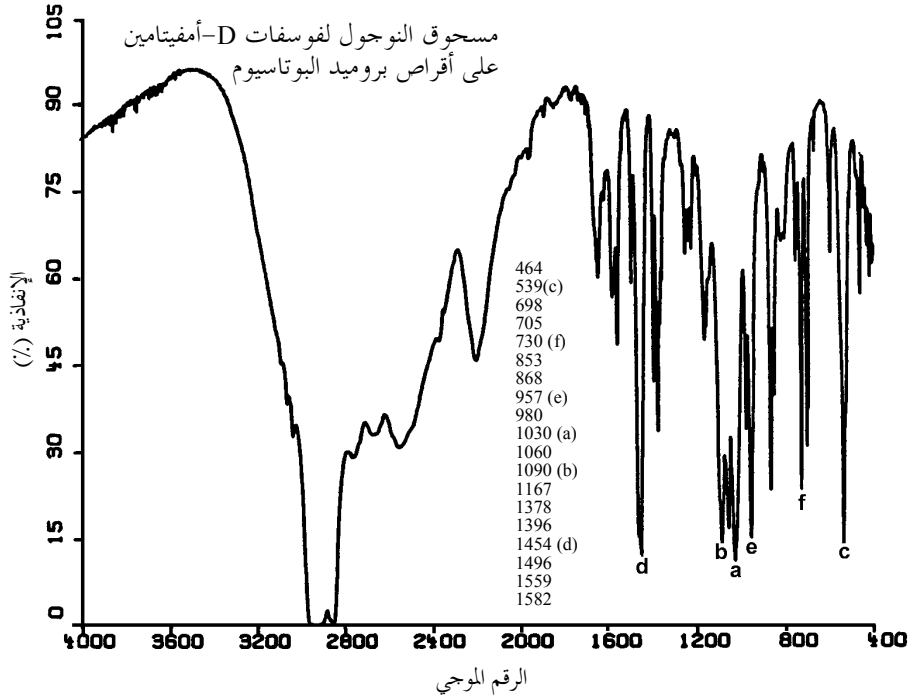
تسجل أطياف أملاح الأمفيتامين والميثامفيتامين عموماً باستخدام عينات تحضر بطريقة قرص الهاليد أو طريقة nujol mull وتفحص القواعد الحرة في شكل فيلم رقيق. وترتب الذروات الرئيسية التي تظهر في أطياف الضوء دون الأحمر لكبريتات الأمفيتامين، وفوسفات الأمفيتامين، وقاعدة الأمفيتامين، وهيدروكلوريد الميثامفيتامين والقاعدة الحرة للميثامفيتامين في كل شكل من أشكال الطيف ترتيباً تنازلياً حسب الامتصاصية (absorbance). غير أن الترتيب قد يختلف من عينة إلى أخرى.

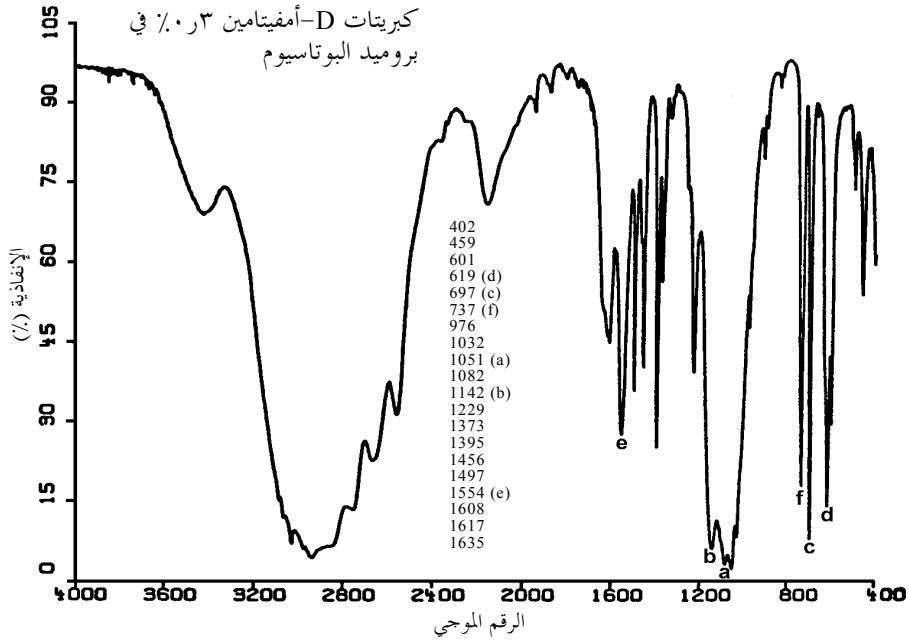
---

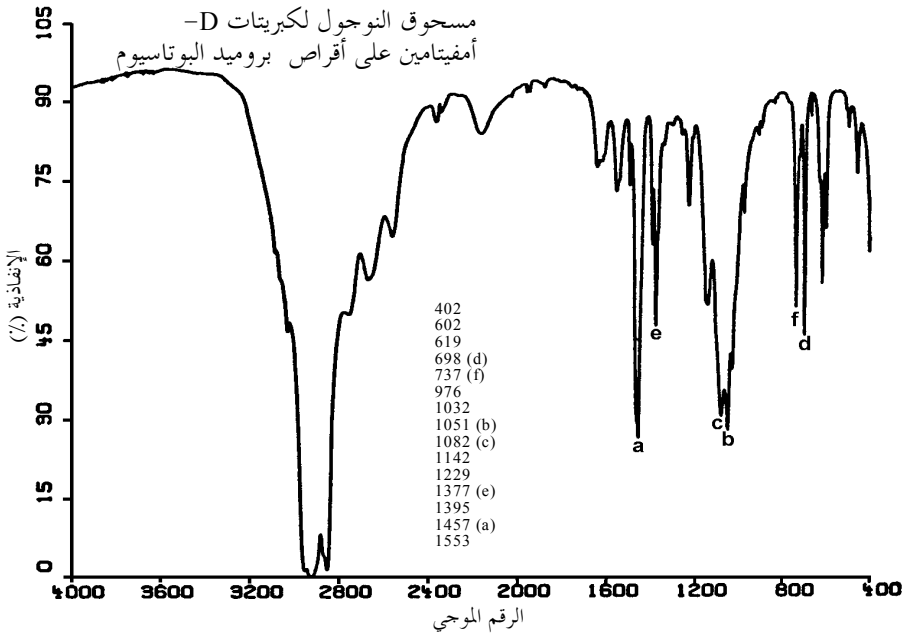
* توضح على الصفحات التالية الأشكال الطيفية لكل مركب وطريقة تحضير العينات المستخدمة وذلك على إحداثيات العدد الموجي (الأفقي) (Wave number) والنسب المئوية للإنفاذية (الرأسي) (transmittance %) ويبين في وسط الشكل عمود رتبت فيه الذروات من (a) إلى (f) حسب قيمتها.

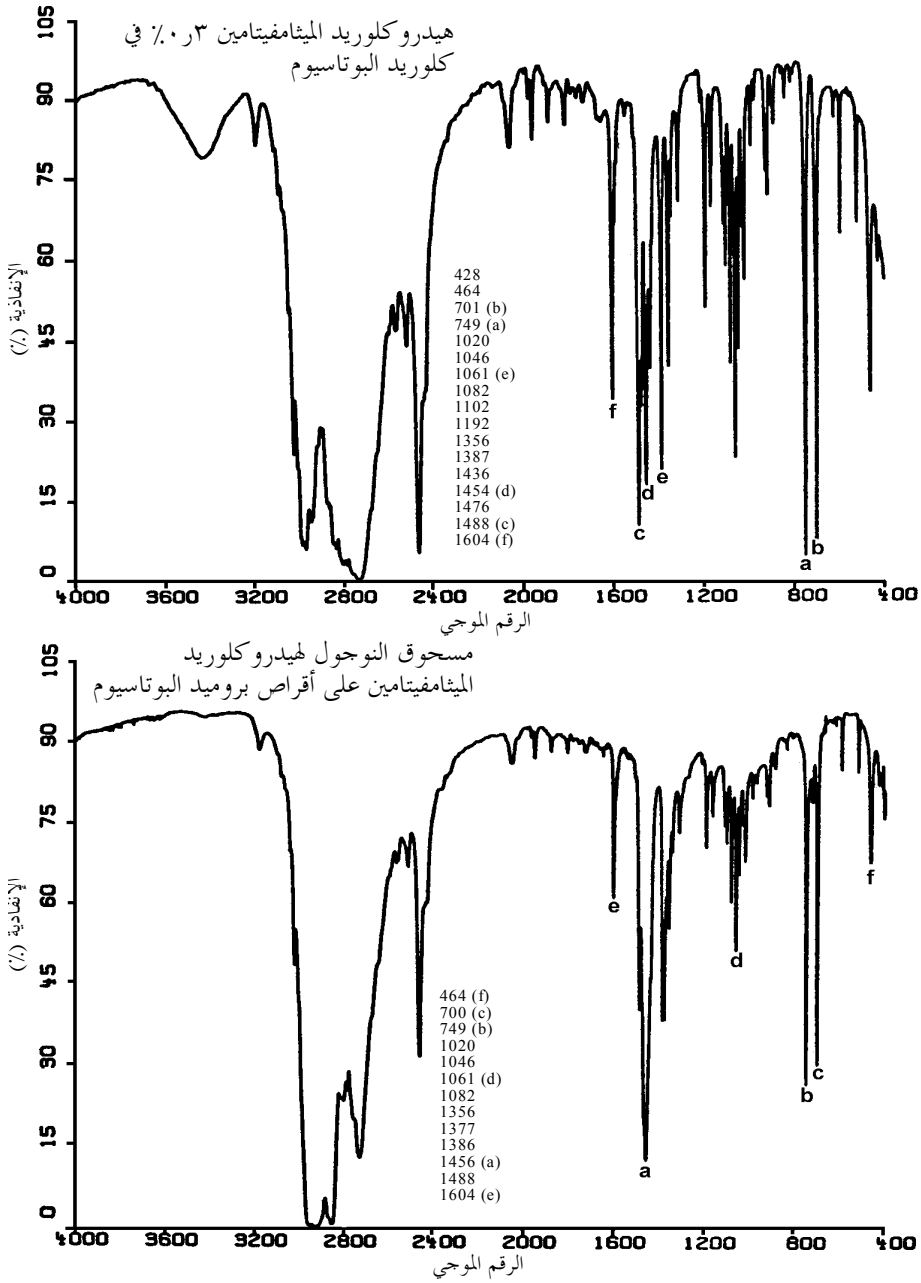

طبقة دقيقة من قاعدة D–أمفيتامين على أقراص بروميد البوتاسيوم
504
700 (a)
742 (c)
818
1031
1090
1100
1156
1297
1328
1347
1371 (f)
1453 (b)
1496 (e)
1581 (d)
الإنفاذية (٪)
الرقم الموجي
طبقة دقيقة من قاعدة D–أمفيتامين على أقراص بروميد البوتاسيوم
525
598
700 (a)
741 (b)
790
1031
1071
1085
1117
1126
1156 (d)
1179
1341
1371 (e)
1446
1453 (c)
1477
1494
1605 (f)
الإنفاذية (٪)
الرقم الموجي


فوسفات D–أمفيتامين ٣ر٠٪ في
بروميد البوتاسيوم
463
539 (c)
697
705
730 (e)
852
866
957 (d)
980
1030 (a)
1060
1075
1091 (b)
1146
1158
1167
1396 (f)
1453
1496
1559
1582
1646
الإنفاذية (٪)
105
90
75
60
45
30
15
0
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
الرقم الموجي


مسحوق النوجول لفوسفات D–أمفيتامين
على أقراص بروميد البوتاسيوم
464
539(c)
698
705
730 (f)
853
868
957 (e)
980
1030 (a)
1060
1090 (b)
1167
1378
1396
1454 (d)
1496
1559
1582
الإنفاذية (٪)
105
90
75
60
45
30
15
0
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
الرقم الموجي


كبريتات D–أمفيتامين ٣ر٠٪ في
بروميد البوتاسيوم
الإنفاذية (٪)
105
90
75
60
45
30
15
0
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
الرقم الموجي
402
459
601
619 (d)
697 (c)
737 (f)
976
1032
1051 (a)
1082
1142 (b)
1229
1373
1395
1456
1497
1554 (e)
1608
1617
1635
a
b
c
d
e
f


مسحوق النوجول لكبريتات D–
أمفيتامين على أقراص بروميد البوتاسيوم
الإنفاذية (٪)
105
90
75
60
45
30
15
0
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
الرقم الموجي
402
602
619
698 (d)
737 (f)
976
1032
1051 (b)
1082 (c)
1142
1229
1377 (e)
1395
1457 (a)
1553
a
b
c
d
e
f


هيدروكلوريد الميثامفيتامين ٣ر٠٪ في
كلوريد البوتاسيوم
الإنفاذية (٪)
105
90
75
60
45
30
15
0
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
الرقم الموجي
428
464
701 (b)
749 (a)
1020
1046
1061 (e)
1082
1102
1192
1356
1387
1436
1454 (d)
1476
1488 (c)
1604 (f)
a
b
c
d
e
f
مسحوق النوجول لهيدروكلوريد
الميثامفيتامين على أقراص بروميد البوتاسيوم
الإنفاذية (٪)
105
90
75
60
45
30
15
0
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
الرقم الموجي
464 (f)
700 (c)
749 (b)
1020
1046
1061 (d)
1082
1356
1377
1386
1456 (a)
1488
1604 (e)
a
b
c
d
e
f

زاي – تحليل الأيسومرات الضوئية (optical isomers)

يحتوي كل من الآمفيتامين والميثامفيتامين على ذرة كربون غير متماثلة مما يؤدي إلى زوج من الأيسومرات الضوئية في كل حالة. وتبعاً لما إذا كان مصدر المادة مشروعاً أو غير مشروع، يمكن مقابلة المركب l – أو d – أو dl – أمفيتامين (أمفيتامين يساري أو يميني أو يساري يميني) أو l – أو d – أو dl – ميثامفيتامين في العينات الخاضعة للتحليل.

وتختلف هذه الأيسومرات الضوئية بعض الشيء فيما بينها في النشاط الدوائي وهي تخضع لإجراءات مراقبة مختلفة في بعض البلدان. وبموجب "اتفاقية المؤثرات العقلية" تدرج في الجداول الأيسومرات الضوئية d – و l – وكذلك المخلوط الراسيمي (dl -) من المخدر أمفيتامين أو ميثامفيتامين. غير أنه في حالة الميثامفيتامين فإن ما يدرج في الجداول هو الأيسومر (+) – d والأيسومر (-) – l فقط. وفي البلدان التي تقتضي فيها التشريعات الرقابية ضرورة تعيين الأيسومر الضوئي المحدد الموجود، يمكن استخدام الطرائق التحليلية التالية:

١ – اختبار البلورة الدقيقة لتمييز الأمفيتامين اليساري (l) واليميني ومخلوطة الراسيمي (dl)

يعطي كل من الأمفيتامين اليساري (l) واليميني (d) بلورات دقيقة متماثلة. وطريقة التمييز بينهما هي تكوين مخلوط راسيمي (dl)، وهو يعطي بلورات مختلفة.

الكواشف المستخدمة

١ – كاشف الاختبار محلول 5% من HauCl4 في حمض الفوسفوريك:

يحضر الكاشف بإذابة ١ غرام من حمض ثالث كلوريد الذهب التجاري (HauCl4. 3H2O) في ٢٠ مل من محلول يحتوي على حجم واحد من حمض الفوسفوريك المركز وحجمين من الماء.

٢ – كاشف التطاير:

يحضر محلول مائي من٥ % هيدروكسيد الصوديوم.

الطريقة

تستخدم طريقة "النقط المعلّقة" لكشف الأمفيتامين ووالميثامفيتامين. وتتطلب الطريقة شريحة زجاجية ذات تجويف وشريحة زجاجية للتغطية وكاشف الاختبار وكاشف للتطاير. وتوضع كمية صغيرة من عينة المسحوق في تجويف الشريحة الزجاجية، وتضاف إليها نقطة أو نقطتان من كاشف التطاير. يؤدي ذلك انطلاق أمين حر في شكل قاعدة حرة متطايرة يصعد من المحلول في شكل بخار. تنقل فوراً نقطة من كاشف الاختبار وتوضع فوق شريحة زجاجية أخرى ثم تقلب الشريحة لوضعها فوق التجويف الذي به العينة. عندئذ يتفاعل الكاشف مع بخار الأمين الموجود في التجويف. وبعد مرور وقت مناسب يعاد قلب الشريحة التي تحمل الكاشف وتفحص لكشف وجود بلورات في نقطة الكاشف أو على حافة النقطة.

النتائج

يعطي كل من الأمفيتامين اليميني (d) واليساري (l) بلورات على شكل قضبان صفراء طويلة أو إبر وأنصال طويلة ضيقة. أما المخلوط الراسيمي اليساري اليميني (dl) للأمفيتامين فإنه يعطي في البداية نقطاً "زيتية" ومن ثم بلورات صفائحية ملونة. وهذه البلورات تتكون بكثرة بعد إعادة قلب الشريحة الزجاجية التي تغطي التجويف.

التمييز بين الأمفيتامين اليميني (d) واليساري (l)

إذا أشار الاختبار المبين أعلاه وجود أمفيتامين يساري أو يميني في العينة لزم التمييز بينهما. تضاف كمية صغيرة من مسحوق العينة إلى تجويف زجاجي به ملح أمفيتامين يساري معروف وآخر به ملح أمفيتامين يميني معروف. ويعاد إجراء الاختبار المذكور أعلاه. فإذا كانت العينة تحتوي مخلوطاً به (d + d) أو (l + l) فإنها تعطي القضبان الصفراء الطويلة ..إلخ أما المخلوط الذي يحتوي على (d + l) فإنه يعطي بلورات صفائحية التي يعطيها المخلوط الراسيمي المبينة أعلاه.

٢ – اختبار البلورات الدقيقة للتمييز بين الميثامفيتامين اليميني (d) والميثامفيتامين الراسيمي (dl)

الكواشف

١ – كاشف الاختبار H3Bi I6 الذائب في حمض الكبريتيك

يحضر الكاشف بإذابة ١ر٢٥ غرام من يوديد البوتاسيوم في ٢ر٠ مل من الماء. يضاف ٢ر٥ مل من محلول حمض الكبريتيك المخفف بالماء بنسبة ١:٧، ٠ر٥ مل من محلول مركز من Bi $(NO_3)_3$ و١ غرام من هيبوفوسفيت الصوديوم. ويحضر المحلول الأم من نترات البزموت المركز Bi $(NO_3)_3$ بإذابة ٥٠ غراماً من تحت نترات البزموت في ٧٠ مل من محلول حمض النتريك المخفف (١:١ بالماء) ويستكمل المحلول حتى ١٠٠ مل بالماء. ويمكن حفظ كاشف الاختبار لعدة شهور.

٢ – كاشف التطاير – محلول مائي ٥٪ من هيدروكسيد الصوديوم

الطريقة

تجري خطوات طريقة النقطة المعلقة المبينة أعلاه بشأن الأمفيتامين ولكن باستخدام كاشف الاختبار وهو الحمض $H_3Bi\,I_6$ في حمض الكبريتيك.

النتائج

يعطي ميثامفيتامين اليميني (d) إبراً برتقالية طويلة أما المخلوط الراسيمي (dl) للميثامفيتامين فإنه يعطي القضبان المميزة ذات اللون البرتقالي الأحمر ذات الأطراف المائلة.

للاطلاع على مزيد من المعلومات عن اختبارات البلورات، انظر:

١ – Fulton, C.C. (1969) Modern Microcrystal Tests for Drugs, Wiley-Interscience, New York.

٢ – U.S. Dept. of Justice (1986) Basic Training Program for Forensic Drug Chemists.

٣ – طريقة التنظير بالأشعة دون الحمراء للتمييز بين الأيسومرات الضوئية للأمفيتامين*

تعتمد طريقة أخرى للتمييز بين الأيسومرات الضوئية للأمفيتامين من على أنه يمكن ظهور ثلاثة أطياف مختلفة بالأشعة دون الحمراء للأمفيتامين اليميني (d) والأمفيتامين اليساري (l) والامفيتامين الراسيمي (dl) في صورة أملاح المنديلات اليمينية.

الطريقة

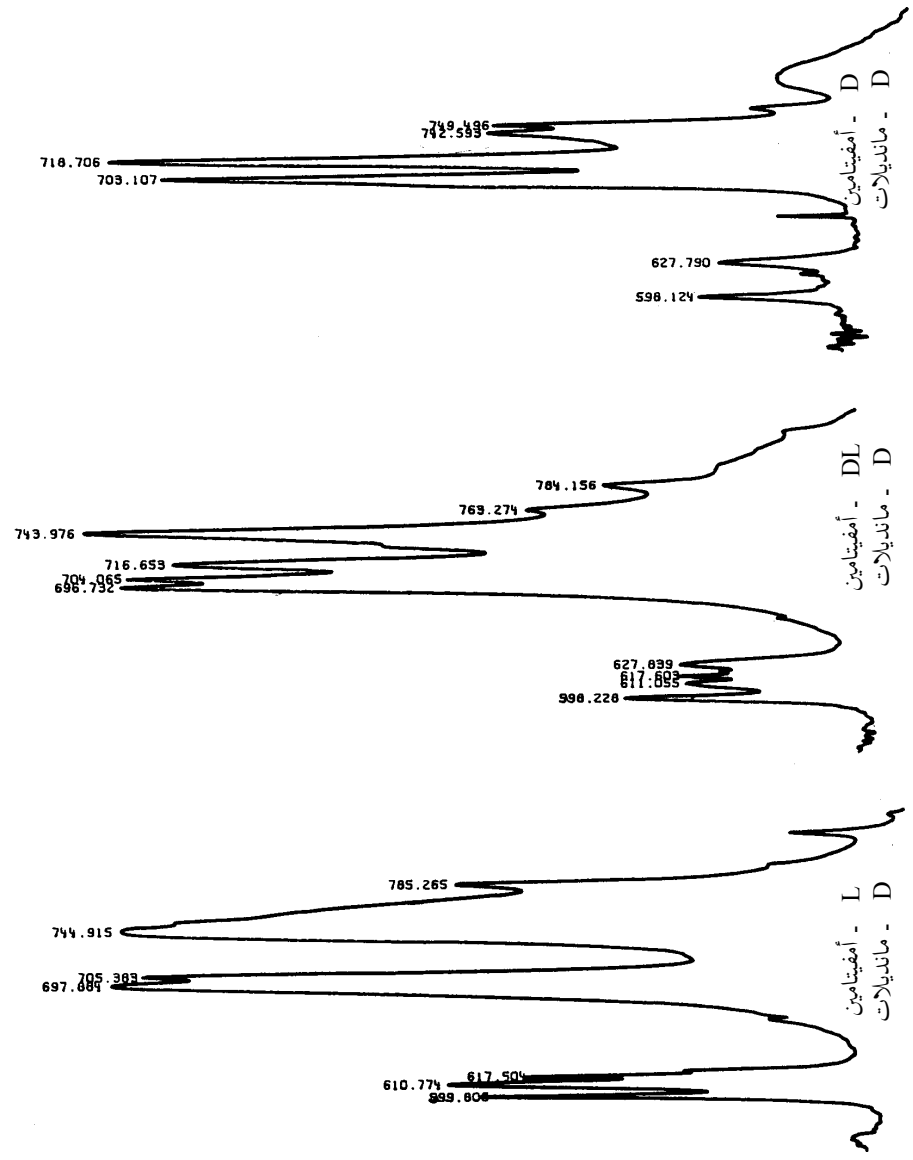
يحضر محلول قلوي من المحلول المائي لأي ملح أمفيتامين (١٠–٥٠ ملغم) ثم يستخلص الأمفيتامين الحر بمذيب كلوريد المتيلين. ويجفف المذيب فوق كبريتات الصوديوم اللامائية ثم يركز المحلول حتى يصبح حجمه ٢ مل تقريباً. يضاف محلول مشبع من حمض مندليك يميني (d) في كلوريد المتيلين في دفعات كل منها من عدة نقط في كل مرة حتى تتم معادلة الأمفيتامين (تستخدم ورقة كشف لتعيين نقطة التعادل). يترك المحلول لمدة تسمح بتبلّر ملح المندلات اليميني (d) ثم يرشح المحلول بواسطة الشفط وتغسل البلورات بكمية صغيرة من كلوريد المتيلين. بعد التجفيف يتم تحضير قرص بروميد بوتاسيوم للبلورات ثم يفحص القرص لتسجيل طيف الأشعة دون الحمراء. تعاد الخطوات مع استخدام أيسومرات ضوئية نقية معروفة من الأمفيتامين ثم تقارن الأطياف الناتجة مع أطياف المواد العيارية النقية.

النتائج

تكون أطياف الأيسومرات المختلفة مميزة بدرجة كافية (انظر الأشكال البيانية)، وخاصة في المنطقة ٨٠٠–٦٠٠ سم -١ لتمييز كل من الأمفيتامين اليميني (d) واليساري (l) والراسيمي (dl).

المرجع – Analytical Chemistry, 42 (1970) p 1459.

توضح الأشكال البيانية التالية أطياف المركبات المختلفة وقد كتب اسم كل أيسومر ضوئي فوق الشكل الطيفي الذي يظهر باستخدام الأشعة دون الحمراء.



749.496
742.593
718.706
703.107
627.790
598.124
أمفيتامين - D
مانديلات - D
784.156
763.274
743.976
716.653
704.065
696.732
627.839
617.603
611.055
598.228
أمفيتامين - DL
مانديلات - D
785.265
744.915
705.383
697.884
617.504
610.774
599.806
أمفيتامين - L
مانديلات - D

٤ – طرائق بديلة للتمييز بين الأيسومرات الضوئية للأمفيتامين والميثامفيتامين

١- TC - J. Chromatograph 117 (1976) pp 442-444.

٢- GLC - J. Forensic Sciences 27 (1982) pp 39-48.

٣- HPLC - Analytical Chemistry 58 (1986) pp 1643-1648.

٤- NMR - Analyst 107 (1982) pp 544-549.

- J. Pharm. Belg. 36 (1981) pp. 348-353.

٥- HPLC-MS – Analytical Chemistry 58 (1986) pp 1349-1352.

حاء - تحليل شوائب الأمفيتامين والميثامفيتامين

١- الاستخلاص وتحضير العينات

نظراً لأن معظم الشوائب متعادلة أو قلوية ضعيفة فإن فصلها من المحلول المائي لملح الأمفيتامين أوالميثامفيتامين يتضمن عادة استخلاصها بمذيب عضوي. ولإجراء تقدير كمي لبعض الشوائب مثل DIPA يلزم الاستخلاص من محلول قلوي ولكن كمية كبيرة من المخدر تستخلص أيضا مع الشوائب.

ولتحليل عينة أمفيتامين أو ميثامفيتامين حيث يفضل فصل الشوائب من العينة يمكن اتباع الخطوات التالية التي تؤدي الغرض بشكل مرضٍ.

محاليل العينات - تطحن كمية ٢٠٠ ملغم من عينة المادة المصادرة للحصول على مسحوق دقيق. تذاب هذه الكمية في محلول الفوسفات المنظم (الرقم الهيدورجيني ٧) لتكوين محلول تركيزه ١٠٠ ملغم/مل.

الاستخلاص بنظام سائل - سائل - يستخلص ٢ مل من محلول العينة باستخدام ٠,٢ مل من الهبتان أو (n - أوكتان) مع الرج الشديد لمدة ٢-٥ دقائق. وبعد انفصال الطورين تنقل الطبقة العضوية إلى أنبوبة اختبار زجاجية مع ترك كمية صغيرة من المحتويات في الوعاء الأصلي لتجنب انتقال أي كمية من الطور المائي. ولإجراء تحليل كمي يمكن إضافة ثنائي فنيلامين (باعتباره مادة عيارية داخلية) إلى محلول الهبتان الأصلي وذلك بتركيز ٣٥ ملغم/لتر.

٢- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

مذيبات الإظهار:

النظام ألف:	هكسان	٥٠
	إتير	٥٠
النظام باء:	سيكلوهكسان	٧٥
	طولوين	١٥
	ثنائي متيلامين	١٠

النظام جيم: أيسوبروبانول ٩٥
محلول نشادر مركز ٥

محاليل التنقيط – تحضر محاليل من المواد العيارية بتركيز ٢ ملغم/مل من أسيتونتريل. توضع نُقَطٌ من ١ إلى ٥ ميكرولتر من هذه المحاليل العيارية ومن المحلول المستخلص بطريقة النظام سائل – سائل المذكورة أعلاه.

الفحص البصري

١- الضوء فوق البنفسجي ٢٥٤ نانومتر.

٢- ملح يودو بلاتينات البوتاسيوم المحمض.

المراجع:

Bulletin on Narcotics 39 (1981) pp 37 – 54.

J. Forensic Sciences 30 (1985) pp 427 – 438

Eisei Kagaku 29 (1983) pp 400 – 406.

٣- كروماتوغرافيا السائل والغاز

ظروف التشغيل:

النظام ألف: أسلوب العمود المعبأ – تماماً كما في النظام ألف المذكور في الفرع رابعاً – دال – ١ (انظر أعلاه)

النظام باء: أسلوب العمود الشعري
تماما كما في الطريقة المبينة في رابعا – دال – ٢ (انظر أعلاه)

خطوات العمل: يحقن ١-٥ ميكروليتر من محلول العينة الناتج باستخدام طريقة الاستخلاص بنظام سائل – سائل المبينة أعلاه.

المراجع:

النظام ألف: ١- J. Forensic Sciences 23 (1978) pp 693 – 700.
٢- Eisei Kagaku 29 (1983) pp 400 – 406.

النظام باء: ١- J. Chromatograph 258 (1983) PP 65 – 72.
٢- J. Chromatograph 234 (1984) PP 499 – 502.

٤- كروماتوغرافيا السائل العالية الأداء (HPLC)

نظام الطور العكسي لشوائب الأمفيتامين:

تتيح هذه الطريقة أتمتة عمليات الاستخلاص والتحليل التي تنفذ. ويجرى فيها الاستخلاص باستخدام عمود استخلاص مستمر لإثراء الشوائب في الوقت الذي يجري فيه غسل الأمفيتامين ومواد التخفيف القطبية بالماء. ومن ثم يفتح صمام ذو ستة أبواب وتشطف الشوائب من عمود الاستخلاص "C-8" فوق عمود التحليل "C-18" حيث يتم فصلها.

الجهاز : مضخة HPLC (كروماتوغرافيا السائل العالية الأداء) ذات تركيب ثابت (Isocratic). صمام ذو ٦ أبواب.

عمود الآستخلاص : ١٥ مم بقطر داخلي ٢ر٣ مم أوكتاسيلان قطر ٧ ميكرومتر رتبة (HPLC).

عمود التحليل : ١٠٠ مم بقطر داخلي ٦ر٤ مم أوكتادسيل سيلان رتبة (HPLC) بقطر ٥ ميكرومتر.

عمود التنظيف : ٣٠ مم بقطر داخلي ٢ر٣ مم أوكتادسيل سيلان رتبة (HPLC) بقطر داخلي ٥ ميكرومتر.

الطور المتحرك : محلول الغسل
ماء ذو رتبة (HPLC) للامتصاص والفصل

مذيبات اللفط (desorption) والفصل
المذيب ألف

محلول ٢ر٠ مول بوتيلامين في الماء. ويضبط الأس الهيدروجيني (pH) عند ٨ر٠ باستخدام حمض الأرثوفوسفوريك.

المذيب باء

محلول ٢٠٪ (حجم/حجم) من المذيب ألف في أسيتونتريل.

يبرمج التدرج (gradient) بأسلوب خطي من ٣٠٪ إلى ١٠٠٪ من المذيب ألف على مدى ٢٠ دقيقة، ثم بأسلوب التركيب الثابت (isocratic) ١٠٠٪ من المذيب باء لمدة خمس دقائق. وفي نهاية اليوم يغسل النظام بمحلول ٧٥٪ من اسيتونتريل في الماء لمدة ٣٠ دقيقة تقريباً.

معدل التدفق : ١ر٠ مل في الدقيقة.

الكشف : باستخدام ضوء فوق بنفسجي ٢٥٤ نانومتر.

الحجم المحقون : ١٠٠ ميكرولتر باستخدام محقن أنشوطي.

التقدير الحجمي : بقياس ارتفاعات الذروات أو مساحتها، طريقة المعيار الخارجي.

تحضير العينة : يطحن جزء من العينة المصادرة طحناً دقيقاً ويذاب في المنظم أسيتونتريل – سترات عند أس هيدروجيني قدره ٣ (٨:٢) في تركيز قدره ٥٠ ملغم/مل. عند الضرورة يمكن وضع المحلول فوق حمام فوق صوتي لمدة ١٥ دقيقة.

الطريقة

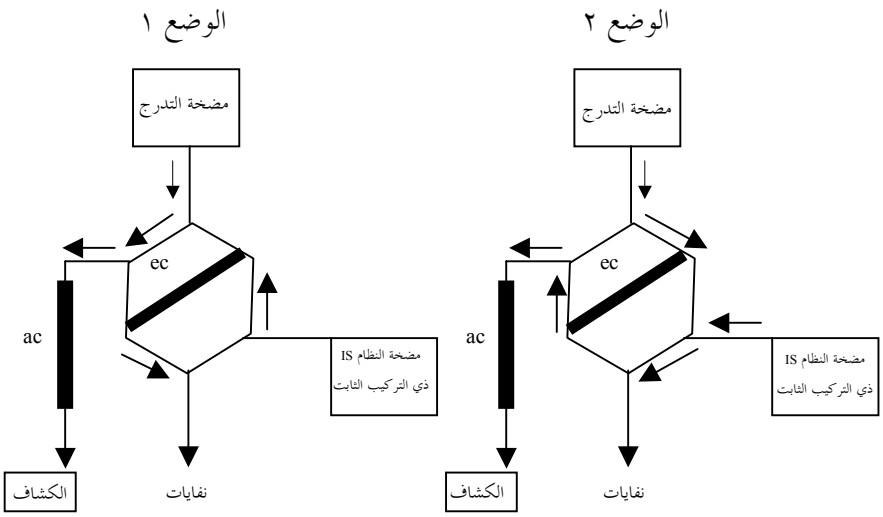
خطوات تشغيل صمام العمود – انظر الشكل

التوقيت صفر: يحقن ١٠٠ ميكرولتر من العينة فوق عمود الاستخلاص (ec) مع استخدام الماء كطور متحرك

التوقيت ١ر٥ دقيقة: ينتهي الغسل بالماء. يحول الصمام من الوضع ١ إلى الوضع ٢. يبدأ تشغيل التدرج. يبدأ تشغيل الطابعة. يجري لفظ الشوائب من عمود الاستخلاص (ec) ويبدأ الفصل على عمود التحليل (ac).

التوقيت ١٦ر٥ دقيقة: ينتهي الشطف والفصل من عمود التحليل (ac)

التوقيت ٣٠ دقيقة: تتم إعادة اتزان عمود التحليل (ac) بالتدرج الأصلي ويصبح مستعداً لعملية الحقن التالية.



بيان تشغيل الصمام لإجراء عمليات التركيز الأولى للشوائب وتنظيفها.

(ec) = عمود الاستخلاص

(ac) = عمود التحليل

(is) = نظام الحقن

النتائج

المركّب	نسبة السعة (K')
أمفيتامين	١ر٧
N– فورميل أمفيتامين	٤ر٢
٤–متيل–٥–فنيل بيريميدين	٦ر٢
N,N–ثنائي (β فنيل أيسوبروبيل) فورماميد	١٣ر٣
N,N–ثنائي (β فنيل أيسوبروبيل) أمين	١٤ر٣
N,N–ثنائي (β فنيل أيسوبروبيل) متيلامين	١٩ر٣
كافيين	٠ر٧
إفدرين	١ر٥
فينازون	١ر٨
بروكايين	٤ر٨
غلوكوز	لم يكشف
سكروز	لم يكشف

المراجع

J. Chromatograph 369 (1986) P 365

للاطلاع على طرائق أخرى لكروما توغرافيا السائل العالية الأداء انظر:

١– Analytical Chemistry 58 (1986) pp 1643 – 1648.

٢– J. Chromatography 295 (1984) PP 264 – 268.

٣– J. Chromatography 331 (1984) PP 339 – 348.

Printed in Austria
V.00-59995

ST/NAR/9