

Утверждены
Постоянным комитетом
по контролю наркотиков
7 февраля 1996 года
(протокол N 45)

ЭКСПЕРТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОКАИНА МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Кокаин (синонимы - бензоилметилэргонин, эритроксилин, нейрокаин) - одно из самых распространенных наркотических средств. Получают из листьев куста коки (*Erythroxylon Coca*), где он содержится в количестве 1 - 2%. Наряду с кокаином в листьях коки обнаруживаются и другие алкалоиды, которые являются эфирами эргонины и органических кислот (бензойной, коричной, труксилловой): эргонин, метилэргонин, цис- и трансциннамилкокаин, труксилкокаин.

Кокаин представляет собой вещество стимулирующего действия, употребляется, как правило, вдыханием через нос, курением с табаком или марихуаной, реже - внутривенно. Вызывает сильную психическую зависимость.

Изымаемый из незаконного оборота кокаин (жаргонные названия - кока, кокс, снег, марафет) встречается в виде белого порошка, а также гранул, пасты и комков белого, бежевого, желтого и коричневого цвета. Разновидностью этого наркотического средства является крэк, который обычно бывает желтоватым или бесцветным и часто запаивается в ампулы.

Чистый кокаин-основание - белое кристаллическое вещество ($t_{пл} = 98\text{ }^{\circ}\text{C}$), легко растворимое в хлороформе, хуже - в плавл

диэтиловом эфире и этаноле, практически нерастворимое в воде.

Кокаина гидрохлорид ($t_{пл} = 183\text{ }^{\circ}\text{C}$) - белый кристаллический плавл

порошок с горьким вкусом, вызывающий онемение языка, легко растворимый в воде, этаноле, хлороформе, нерастворимый в диэтиловом эфире.

Приготовление кокаина начинается с экстракции листьев коки смесью щелочи, керосина и серной кислоты (иногда добавляют KMnO_4).

Получаемая паста (кокаин-сырец) имеет цвет от белого до слабо-коричневого и содержит 40 – 70% наркотически активного компонента (в виде соли и свободного основания), примеси других алкалоидов, бензойную кислоту и остатки экстрагента. Подобные особенности приводят к наличию в криминальных образцах кокаина в качестве примесей не только веществ, попадающих из листьев коки, но и бензойной кислоты, поташа и т.п.

Приготовление крэка заключается в получении кокаина-основания по определенной технологии с применением воды и пищевой соды. Помимо указанных примесей в кокаин часто входят и специальные добавки: прокаин (новокаин), лидокаин, совкаин, анальгин, сахара, крахмал, сода.

Для исследования кокаина можно пользоваться капельным химическим анализом, тонкослойной, газовой и жидкостной хроматографией, ИК-спектроскопией и хроматомасс-спектрометрией.

В случае наличия образца сравнения качественное обнаружение кокаина осуществляется комбинацией тонкослойной хроматографии с капельным анализом или газовой хроматографией. При отсутствии же вещества-свидетеля для выявления кокаина необходимо применение одного из методов прямой идентификации веществ - ИК-спектроскопии или хроматомасс-спектрометрии. Количественное определение объекта проводится с помощью газовой либо жидкостной хроматографии.

Капельный анализ образцов проводят с помощью реактива, который готовят растворением 0,5 г п-диметиламинобензальдегида в 50 мл смеси, состоящей из этанола и концентрированной серной кислоты, взятых в соотношении 3:2 (по объему). При проведении испытаний несколько капель индикаторного раствора, который может долго храниться в герметично закрытой темной склянке, добавляют к нескольким миллиграммам исследуемого объекта, помещенного в фарфоровую чашку, после чего смесь нагревают до 100 °С и выдерживают при этой температуре 3 мин. Наличие кокаина устанавливают по появлению красного окрашивания.

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) реализуется в системах растворителей: метанол – 25% водный раствор аммиака, 100:1,5 (система N 1) и гексан – хлороформ – триэтиламин, 14:9:4 (система N 2) на хроматографических пластинах с немодифицированным слоем силикагеля (SORBFIL, MERCK, SILUFOL). Навеску порошкообразного (или предварительно измельченного в ступке) образца массой 20 мг растворяют в 0,5 мл хлороформа, добавляя 1 каплю 25% водного раствора аммиака, нагревают смесь до начала кипения, охлаждают и наносят 5 – 6 мкл полученного экстракта на ТСХ-пластину. После однократного хроматографирования в системах N 1 или N 2 зоны выявляют по гашению флуоресценции в лучах УФ-лампы при длине волны

254 нм, а также реактивом Драгендорфа, который для системы N 2 дает коричневое окрашивание. Значение R для кокаина на пластинах

f

SILUFOL в системе N 1 равно 0,71, в системе N 2 – 0,76, причем в обоих случаях зона кокаина располагается рядом с зоной димедрола.

Газохроматографический анализ проводят в следующих условиях: колонка кварцевая капиллярная длиной 10 - 20 м и диаметром 0,2 мм со стационарной фазой OV-101; температура испарителя 275 °С, детектора - 290 °С; нагрев колонки изменяется от 100 до 280 °С со скоростью 10 °С/мин.; газ-носитель - гелий (азот); детектор - пламенно-ионизационный. Кокаин в этих условиях элюирует между насыщенными нормальными углеводородами с числом атомов углерода 21 и 22 (индекс удерживания - 2187).

При количественном определении в качестве стандарта используют раствор метилстеарата в этаноле (1 мг/мл). При этом к точной навеске образца (3 - 4 мг) добавляют 1 мл стандартного раствора, каплю триэтиламина и нагревают полученную смесь. После охлаждения и отстаивания спиртовой экстракт хроматографируют, как описано выше. Относительный массовый коэффициент кокаина к метилстеарату равен 1,45.

Хроматомасс-спектрометрическую идентификацию кокаина проводят с предварительным разделением компонентов на кварцевой капиллярной колонке (длина 12 - 25 м, диаметр - 0,2 мм) с диметилсиликоновой стационарной фазой в указанных ранее условиях. Температура интерфейса детектора-хроматографа составляет 250 °С. Получаемый при этом масс-спектр содержит следующие основные ионы: 82, 182, 94, 105, 42, 303 m/z (рис. 1 - здесь и далее рисунки не приводятся).

Для исследования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии применяют жидкостной хроматограф "Миличром 4", обеспечивая следующие условия: колонка КАХ-4 размером 62 x 2 мм с обращенно-фазным сорбентом (НПО "Научприбор", г. Орел); элюент - фосфатный буфер: ацетонитрил (80:20); скорость элюирования - 100 мкл/мин.; пятиволновое детектирование при 210, 234, 254, 276, 302 нм; объем вводимой пробы - 10 мкл. Для приготовления фосфатного буфера 3,0 г КОН растворяют в 1 л дистиллированной воды, добавляя 12,0 г ортофосфорной кислоты и 3,0 г гептил- или гексиламина. После полного растворения доводят рН буфера до 3 раствором щелочи или кислоты. После смешения фосфатного буфера с ацетонитрилом в нужном соотношении элюент фильтруют и дегазируют в ультразвуковой ванне в течение 20 мин. или продувают гелием в течение того же времени (второй способ более эффективен и дает лучший результат).

Перед анализом криминальных образцов кокаина, содержащих, как правило, добавки различных веществ, готовят раствор модельной смеси. Для этого навеску модельной смеси растворяют в элюенте с таким расчетом, чтобы концентрация вещества в растворе не превышала 0,5 мг/мл. Полученный раствор выдерживают в ультразвуковой ванне в течение 20 мин., фильтруют и хроматографируют в указанных выше условиях. В предлагаемой методике модельная смесь кроме кокаина включала наиболее часто присутствующие в подобных объектах примеси: анальгин, прокаин, лидокаин и совкаин, взятые примерно в равных количествах. Такой состав модельной смеси необязателен и может быть изменен в зависимости от наличия в распоряжении эксперта тех или иных веществ сравнения. Идентификацию компонентов модельной смеси проводят путем сопоставления времени удерживания и коэффициентов емкости, а также по УФ-спектрам. Из хроматограммы модельной смеси (рис. 2) видно, что все примеси элюируют раньше кокаина и не затрудняют его определение.

На рис. 3 представлена хроматограмма криминального образца кокаина с содержанием кокаина

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – www.alppp.ru. Постоянно действующий третейский суд.

54% (в пересчете на кокаина гидрохлорид). В качестве примесных компонентов данный образец содержит прокаин и лидокаин, которые были идентифицированы по временам удерживания и УФ спектрам.

Хроматограммы, представленные на рис. 2 и 3, получены с помощью программно-аппаратного комплекса МультиХром, поставляемого АО "Амперсенд" (г. Москва), который позволяет изучать и УФ-спектры определяемых компонентов. При этом регистрацию спектров можно проводить в автоматическом режиме работы хроматографа "Милихром 4" после внесения соответствующих изменений в программу для спектрофотометрического детектора. Перед анализом необходима калибровка УФ-детектора, для чего готовят стандарт, растворяя точную навеску (10 мг) кокаина гидрохлорида в 10,0 мл элюента и затем последовательно разбавляя элюентом до получения растворов с концентрациями кокаина 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625; 0,0312 и 0,0156 мг/мл. По результатам хроматографического анализа полученных растворов строят калибровочный график, описывающий зависимость площади хроматографического пика кокаина при длине волны 234 нм от его концентрации. Далее исследуют непосредственно криминальный образец. Для этого точную навеску образца растворяют в элюенте при интенсивном перемешивании или в ультразвуковой ванне с таким расчетом, чтобы его концентрация в растворе не превышала 0,5 мг/мл, фильтруют и хроматографируют в указанных выше условиях. Расчет количественного содержания (X, %) кокаина в образце проводят методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = (C \times V / m) \times 100,$$

где:

C - концентрация кокаина в растворе, мг/мл, найденная по калибровочному графику;

V - объем анализируемого раствора, мл;

m - навеска анализируемого образца, мг.

Предел обнаружения кокаина определяется величиной достоверно регистрируемого минимального аналитического сигнала (высотой пика)

-8

при длине волны 234 нм и составляет для данной методики $1,5 \times 10$ г. За минимальную высоту пика принимают сигнал, превышающий в 5 раз уровень флуктуационных шумов.

Количественное определение кокаина проводят по предварительно построенной калибровочной кривой, представляющей собой линейную зависимость оптической плотности (A) от концентрации (C,

234

мг/мл). Для построения калибровочной кривой готовят стандартный раствор кокаина гидрохлорида, растворяя точную навеску вещества 10

- 20 мг в 50 мл дистиллированной воды. Из полученного таким образом стандартного раствора готовят путем разбавления не менее 3 растворов с концентрациями в интервале от 0,01 до 0,06 мг/мл. Фотометрирование растворов проводят в кварцевых кюветах толщиной 1 см относительно дистиллированной воды в области 200 - 300 нм.

УФ-спектр кокаина гидрохлорида имеет максимум поглощения при 234 нм и минимум - при 210 нм. Для построения калибровочной кривой используют значения оптической плотности при 234 нм (A_{234}),

которые определяют, опуская вертикаль из максимума поглощения до базовой линии, соединяющей точки A_{210} и A_{260} (рис. 4). Таким образом определяют значение оптической плотности поглощения кокаина гидрохлорида при 234 нм для каждой точки калибровочной кривой, проводя не менее трех параллельных измерений для каждой концентрации, и строят линейную калибровочную кривую в координатах: оптическая плотность (A_{234}) от концентрации (C , мг/мл).

С целью определения содержания кокаина образец тщательно перетирают в агатовой ступке, отбирают точную навеску 10 - 15 мг (г) и растворяют ее в 50 мл (V) дистиллированной воды,

подкисленной 2 - 3 каплями концентрированной соляной кислоты. Затем 5 мл (V) исходного раствора помещают в мерную колбу на 50 мл (V) и доводят до метки дистиллированной водой. УФ-спектр полученного раствора регистрируют в тех же условиях, что и УФ-спектры стандартных образцов. Затем, определив значение A_{234} для образца, находят концентрацию (C) кокаина гидрохлорида в растворе

Г

Г

Г

по калибровочной кривой. Содержание кокаина гидрохлорида рассчитывают по формуле:

$$Q = \frac{C \times V_1 \times V_3 \times 0,95}{V_2 \times g} \times 100\%.$$

В соответствии с данными хроматомасс-спектрометрии было установлено, что в образцах кокаина содержится в среднем 5% эфиров экгонина, которые являются алкалоидами растения кока и имеют максимум поглощения при 234 нм. Эти данные учтены в формуле, предложенной для определения содержания кокаина.

Содержание кокаина гидрохлорида в образце представляют как средний результат не менее трех параллельных измерений с указанием доверительного интервала при доверительной вероятности 0,95.

Относительное стандартное отклонение при количественном определении кокаина методом УФ-спектроскопии на приборах Spесord M 40 (Карл Цейсс Йена, Германия) составляет величину менее 3,5%.

При ИК-спектроскопическом исследовании несколько миллиграммов объекта помещают в склянку, добавляют каплю аммиака и 1 мл диэтилового эфира (пентана). Органический экстракт переносят в агатовую ступку и выпаривают в сушильном шкафу при температуре 50 – 60 °С до сухого остатка, который исследуют методом ИК-спектрофотометрии. Однако подобный метод пробоподготовки не всегда позволяет получить образец, пригодный по степени очистки для спектрального анализа. В таких случаях пробоподготовку проводят с применением твердофазной экстракции. Для этого патрон "Диапак", заполненный силикагелем с привитой фазой С , медленно,

16

по каплям промывают последовательно 3 мл метанола, 3 мл этилацетата и снова 3 мл метанола и 2 мл дистиллированной воды; 20 мг кокаина растворяют в дистиллированной воде (горячей и при необходимости подкисленной), охлаждают полученный раствор,

пропускают его через слой сорбента, промывают 10 мл воды, а затем 2 мл метанола. Первый миллилитр метанола отбрасывают, а следующие 0,5 мл собирают. Полученный метанольный смыв переносят в агатовую ступку и выпаривают в сушильном шкафу при 50 – 60 °С досуха. Сухой остаток перетирают с бромидом калия, прессуют в таблетку и регистрируют спектр.

ИК-спектр кокаина-основания, зарегистрированный на приборе "Impact" 400 (фирма "Nicolet", США), приведен на рис. 5. Для сравнения на рис. 6 приведен библиотечный спектр кокаина гидрохлорида.