

Sposób oznaczania heroiny

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania heroiny, który może znaleźć zastosowanie w laboratoriach kryminalistycznych, w przypuszczalnej analizie próbek ulicznych przez funkcjonariuszy służb porządkowych w trakcie analizy podejrzanych proszków ulicznych lub do kontroli rodzicielskiej.

Jak napisali w swoim artykule Rubin Gulaboski oraz pozostali (Rubin Gulaboski, M. Natalia D.S. Cordeiro, Nuno Milhazes, Jorge Garrido, Fernanda Borges, Miguel Jorge, Carlos M. Pereira, Ivan Bogeski, Aluska Helguera Morales, Blaze Naumoski, A. Fernando Silva, *Anal. Biochem.* 361 (2007) 236–243) heroina wykazuje aktywność na spolaryzowanych granicach cieczowych. Autorzy artykułu po raz pierwszy określili współczynniki podziału zjonizowanych form kilku opioidów (w tym heroiny), leków amfetaminopodobnych i ich metabolitów, wykonując badania na granicy faz ciecz/ciecz.

Elektrochemia cieczowych granic fazowych wyróżnia się spośród innych technik elektrochemicznych ze względu na mechanizm oznaczania analitów. Istnieją konwencjonalne sensory elektrochemiczne bazujące na elektrodach stałych (np. elektrody węglowe), które zostały wykorzystane do oznaczania heroiny. Dla tych przykładów, zasada działania polega na rejestrowaniu prądów związanych z elektrochemicznym utlenianiem heroiny (utlenianie aminy trzeciorzędowej będącej częścią struktury cząsteczki heroiny). Analiza rejestrowanych sygnałów pozwala na jakościowe i ilościowe oznaczanie tej substancji (Jose R. Barreira Rodriguez, Victor Cabal Diaz, Agustin Costa Garcia and Paulino TuAon Blancs,

Analyst, 115, 1990, 209-212; Anca Florea, Jonas Schram, Mats de Jong, Joy Eliaerts, Filip Van Durme, Balwinder Kaur, Nele Samyn, and Karolien De Wael, Anal. Chem., 91, 2019, 7920–7928).

W opisie patentowym PL/EP 2623987 ujawnione są kompozycje i sposoby wykrywania obecności i/lub ilości jednego lub większej liczby analitów, w tym analitów, takich jak nadużywane leki. Kompozycje zawierają dwa lub więcej analitów związanych z fazą stałą, np. cząstka lub płytka wielostudzienkowa. Kompozycje i sposoby umożliwiają także jednoczesne, tandemowe lub seryjne oznaczanie obecności i/lub ilości dwóch lub więcej analitów będących przedmiotem zainteresowania w próbce.

W opisie patentowym PL/EP 2283367 ujawnione są sposoby, które umożliwiają szybkie uwalnianie jednego lub więcej analitów z włosów głowy lub ciała lub innych zrogowaciałych struktur osobnika (który mógł wcześniej spożyć jeden lub więcej analitów). Metody mogą obejmować kontaktowanie zrogowaciej struktury ze środkiem redukującym, ale nie ze środkiem proteolitycznym. Metody mogą ponadto obejmować identyfikację i oznaczenie ilościowe jednego lub większej liczby analitów znanymi technikami analitycznymi, takimi jak testy immunologiczne. Opisane metody nie uszkadzają analitu i nie powodują szkodliwego wpływu na później używaną sondę do wykrywania analitu (np. przeciwciało).

W amerykańskim opisie patentowym US10001443 ujawniona jest metoda identyfikacji obecności heroiny w zanieczyszczonej kompozycji heroiny, która zawiera heroinę i co najmniej jedno zanieczyszczenie fluorescencyjne, które

zakłóca sygnał Ramana z heroiny. Sposób może obejmować kontaktowanie mieszaniny z rozpuszczalnikiem, takim jak alkohol, a następnie kontaktowanie powstałej kompozycji alkoholowej z powierzchnią SERS. Powierzchnia może być następnie wystawiona na działanie światła laserowego z ręcznego spektrometru Ramana w celu wykrycia sygnału Ramana z heroiny.

W opisie patentu amerykańskiego US8404488 ujawniony jest wynalazek przeznaczony do wykrywania heroiny i morfiny w próbkach nielegalnych narkotyków, a także do ich różnicowania. Próbka ciekła z próbki ulicznej jest przygotowywana i dzielona na dwie równe porcje, z których jedna jest próbką referencyjną, a druga jest próbką główną. Obie próbki są traktowane kwasem solnym i wodorotlenkiem sodu, ale substancje te są dodawane do próbek w innej kolejności. Następnie wykonywany jest pomiar SFS próbki odniesienia. Ponadto wykrywana jest obecność specyficznego wzoru spektralnego morfiny w zmierzonym SFS próbki odniesienia i ustalana jest wartość natężenia SFS w określonym punkcie spektralnym (wartość referencyjna). Po 15 minutach zakwaszenia próbki głównej wykonuje się analogiczny pomiar i detekcję Morfiny w próbce głównej.

Na podstawie analizy baz literaturowo-patentowych można stwierdzić, iż dotychczas nie powstał jeszcze wynalazek opisujący wykorzystanie spolaryzowanych granic cieczowych do wykrywania oraz oznaczania heroiny.

Sposób elektrochemicznego oznaczania heroiny według wynalazku charakteryzuje się tym, że do naczynia elektrochemicznego wykonanego z materiału odpornego na działanie rozpuszczalników organicznych, korzystnie ze

szkła, wyposażonego w dwie elektrody odniesienia Ag/AgCl umieszczone w kapilarach Ługina oraz dwie elektrody pomocnicze, korzystnie platynowe, przy czym elektrody odniesienia Ag/AgCl i elektrody pomocnicze połączone są z potencjostatem, wlewana jest faza organiczna będąca roztworem hydrofobowej soli, korzystnie tetrakis-4-chlorofenyloboran bis(trifenylofosforanylideno)amoni, rozpuszczonym w rozpuszczalniku niemieszalnym z wodą charakteryzującym się właściwościami dielektrycznymi pozwalającymi na przynajmniej częściową dysocjację soli hydrofobowej na jony, korzystnie 1,2-dichloroetan. Fazę organiczną wlewa się do połowy odległości między kapilarą Ługina fazy wodnej, a kapilarą Ługina fazy organicznej. Następnie wlewana jest faza wodna będąca roztworem heroiny powstałym w wyniku rozpuszczenia próbki, w skład której wchodzi heroina, w roztworze elektrolitu podstawowego fazy wodnej, korzystnie NaCl, KCl lub LiCl o stężeniu od kilku do kilkudziesięciu milimoli na litr o pH 5.5. Granica fazowa typu ciecz-ciecz wytwarza się pomiędzy dwiema kapilarami Ługina. W kolejnym etapie za pomocą potencjostatu prowadzi się pomiary przepływu prądu jonowego w układzie czteroelektrodowym, który jednocześnie wykorzystuje się do polaryzacji stworzonej w ten sposób granicy fazowej typu ciecz-ciecz.

W innej wersji w skład fazy wodnej wchodzi paracetamol o stężeniu kilka tysięcy razy przewyższającym stężenie heroiny.

W kolejnej wersji w skład fazy wodnej wchodzi kofeina o stężeniu kilka tysięcy razy przewyższającym stężenie heroiny.

W kolejnej wersji w skład fazy wodnej wchodzi paracetamol oraz kofeina o stężeniu kilka tysięcy razy przewyższającym stężenie heroiny.

pH fazy wodnej przyjmuje wartość od pH równego 5.5 do pH równego 8.0 w obecności paracetamolu w fazie wodnej.

pH fazy wodnej przyjmuje wartość od pH równego 5.5 do pH równego 8.0 w obecności kofeiny w fazie wodnej.

pH fazy wodnej przyjmuje wartość od pH równego 5.5 do pH równego 8.0 w obecności paracetamolu oraz kofeiny w fazie wodnej.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że heroina może być oznaczana w próbkach ulicznych narkotyków zawierających w swoim składzie paracetamol oraz/lub kofeinę po uprzednim rozpuszczeniu próbki w fazie wodnej. Stężenie paracetamolu oraz/lub kofeiny przewyższające stężenie heroiny kilka tysięcy razy nie wpływa na otrzymane wartości elektroanalityczne dla oznaczania heroiny. Analiza jest prosta, zajmuje kilkadziesiąt sekund, pozwala na wykrycie heroiny o stężeniu od jedno mikromolowego, analiza może zostać zintegrowana z urządzeniami mobilnymi, analiza jest selektywna - heroina może zostać oznaczona w obecności najczęściej obecnych zanieczyszczeń – kofeiny i paracetamolu.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach oraz na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat układu pomiarowego używanego przy oznaczaniu heroiny, fig. 2 przedstawia woltamperogram cykliczny zarejestrowany dla ślepej próby nie zawierającej heroiny w 10 mM HCl - krzywa zaznaczona linią przerywaną – oraz dla 25 μ M heroiny rozpuszczonej w fazie wodnej - linia ciągła, fig. 3 przedstawia wykadrowany sygnał z woltamperogramu, fig. 4 jest krzywą kalibracyjną wykreśloną dla heroiny na podstawie prądów rejestrowanych na

spolaryzowanych granicach cieczowych w przedziale od 1 do 50 μM , fig. 5 przedstawia schemat międzyfazowego przejścia heroiny z fazy wodnej do fazy organicznej rejestrowanego jako prąd faradajowski, fig. 6 przedstawia woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla ślepej próby w 10 mM NaCl o pH = 5.5, krzywa przerywana, dla 50 μM stężenia heroiny rozpuszczonej w fazie wodnej będącej 10 mM NaCl o pH = 5.5, linia ciągła, oraz dla 50 μM stężenia heroiny rozpuszczonej w fazie wodnej w 10 mM NaCl o pH = 5.5 w obecności 10 mM stężenia paracetamolu, krzywa przerywano-kropkowana, fig. 7 to zestawienie pokazujące wartości natężenia prądów dodatnich oraz prądów ujemnych pochodzących od jonowego międzyfazowego przejścia heroiny zarejestrowanego w obecności wzrastających stężeń paracetamolu w przypadku gdy fazą wodną był 10 mM NaCl o pH = 5.5, fig. 8 przedstawia woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla ślepej próby dla fazy wodnej będącej 10 mM NaCl o pH = 5.5, krzywa przerywana, dla 50 μM stężenia heroiny rozpuszczonej w fazie wodnej będącej 10 mM NaCl o pH = 5.5, linia ciągła, oraz dla 50 μM stężenia heroiny rozpuszczonej w fazie wodnej będącej 10 mM NaCl o pH = 5.5 w obecności 10 mM stężenia kofeiny, krzywa przerywano-kropkowana, a fig. 9 pokazuje zestawienie wartości natężenia prądów dodatnich pochodzących od jonowego międzyfazowego przejścia heroiny zarejestrowanego w obecności wzrastających stężeń kofeiny, których stężenie zaznaczono na osi x-owej.

Przykład 1.

Odpowiednio skonstruowane naczynie elektrochemiczne wykonane ze szkła lub innego materiału odpornego na działanie rozpuszczalników organicznych

składa się z części wypełnionej fazą organiczną 3 będącą roztworem tetrakis-4-chlorofenyloboran bis(trifenylofosforanylideno)amonu rozpuszczonego w 1,2-dichloroetanie i fazą wodną 2 będącą roztworem chlorku wodoru o stężeniu 10 mM. Naczynie wyposażone jest w zestaw elektrod. Użyto dwóch elektrod odniesienia – Ag/AgCl 7 i 8 oraz dwóch elektrod pomocniczych 6 i 9 platynowych, każdą zanurzono w jednej z faz. Do naczynia, do którego uprzednio dodano fazy organicznej wlewano roztwór wodny zawierający w swoim składzie heroinę. Granica fazowa typu ciecz-ciecz wytwarza się pomiędzy dwiema kapilarami Ługina 4 i 5. W kolejnym etapie używano potencjostatu 1 pozwalającego na prowadzenie pomiarów w układzie czteroelektrodowym w celu polaryzacji stworzonej w ten sposób granicy fazowej typu ciecz-ciecz. Przykładową metodą do rejestrowania sygnałów prądowo-napięciowych na podstawie których wykreśla się krzywą kalibracyjną dla badanego analitu jest voltamperometria cykliczna. Wykres oznaczony linią przerywaną został zarejestrowany w roztworze modelowym nie zawierającym heroiny, wykres oznaczony linią ciągłą został zarejestrowany przy stężeniu heroiny wynoszącym 25 μM . Analiza zależności prądowo-potencjałowych przeprowadzona przy pomocy dedykowanego programu rejestrującego zależności prądowo-potencjałowe pozwala na jakościowe oraz ilościowe oznaczanie heroiny. Różnica potencjału Galvaniego przejścia cząsteczki heroiny z fazy wodnej do fazy organicznej jest wartością stałą dla zastosowanych parametrów fizykochemicznych będącą podstawą analizy jakościowej. Prądy faradajowskie pików dodatniego odpowiadające za przejście zjonizowanej cząsteczki heroiny z fazy wodnej do fazy organicznej lub pików ujemnego odpowiadające za przejście zjonizowanej cząsteczki

heroiny z fazy organicznej do fazy wodnej są wprost proporcjonalne do stężenia heroiny w fazie wodnej. Stężenie heroiny wyznacza się w oparciu o metody kalibracji.

Przykład 2.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą rożnic, że jako fazy organicznej użyto roztworu tetrakis(3,5-bis(trifluorometylo)fenylo)boranu bis(trifenylofosforanylideno)amoniowego rozpuszczone w nitrobenzenie.

Przykład 3.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą rożnic, że jako fazy organicznej użyto roztworu tetrakis(4-chlorofenylo)boranu tetradodecyloamoniowego rozpuszczonego w eterze 2-nitrofenylo n-oktylowym.