ONUDC
Office des Nations Unies
contre la drogue et le crime

Méthodes recommandées pour **l'identification et l'analyse de la cocaïne contenue dans des substances saisies**

À L'USAGE DES LABORATOIRES NATIONAUX D'ANALYSE DES DROGUES

Crédit photo:
UNODC Photo Library; ONUDC/Ioulia Kondratovitch; Alessandro Scotti.

Section scientifique et du laboratoire
OFFICE DES NATIONS UNIES CONTRE LA DROGUE ET LE CRIME
Vienne

Méthodes recommandées pour l'identification et l'analyse de la cocaïne contenue dans des substances saisies

(Texte révisé et mis à jour)

À L'USAGE DES LABORATOIRES NATIONAUX
D'ANALYSE DES DROGUES

NATIONS UNIES
New York, 2012

Note

Les conditions de mise en œuvre et d'expérimentation sont reproduites à partir des textes de référence d'origine, y compris des méthodes non publiées, validés et utilisés dans certains laboratoires nationaux signalés dans la liste de références. Des modifications de certaines conditions et le remplacement de produits commercialisés cités peuvent souvent donner des résultats comparables, mais il importe de faire valider toute modification avant de l'intégrer aux procédures de routine des laboratoires.

La mention de noms de sociétés et de produits commercialisés n'implique en aucun cas l'aval des Nations Unies.

ST/NAR/7/REV.1

Langue d'origine: anglais

© Nations Unies, décembre 2012. Tous droits réservés.

Les appellations employées dans la présente publication et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du Secrétariat des Nations Unies aucune prise de position quant au statut juridique des pays, territoires, villes ou zones ou de leurs autorités, ni quant au tracé de leurs frontières ou limites.

La présente publication n'a pas fait l'objet d'une mise au point rédactionnelle.

Production éditoriale: Section des publications, de la Bibliothèque et des services en anglais, Office des Nations Unies à Vienne.

Table des matières

Page

Remerciements . . . . . *iv*

1. Introduction 1
   1.1. Contexte 1
   1.2 Objet et utilisation du manuel 1
2. Aspect physique et caractéristiques chimiques de la feuille de coca et des substances illicites qui contiennent de la cocaïne 3
3. Description des composés purs 5
4. Production illicite de cocaïne 13
   4.1 Production à partir de feuilles de coca 13
   4.2 Synthèse chimique de la cocaïne 15
5. Analyse qualitative et quantitative des substances contenant de la cocaïne 17
   5.1 Échantillonnage 17
   5.2 Analyse d'une feuille de coca 18
      5.2.1 Identification physique 18
      5.2.2 Analyse chimique de la feuille de coca (entière ou en poudre) 18
   5.3 Analyse de la pâte de coca et de la cocaïne 20
      5.3.1 Tests présomptifs pour la cocaïne 20
         5.3.1.1 Test colorimétrique 20
         5.3.1.2 Test olfactif 22
         5.3.1.3 Réactions microcristallines 22
         5.3.1.4 Tests de solubilité 24
         5.3.1.5 Tests anioniques 25
      5.3.2 Chromatographie sur couche mince (CCM) 26
      5.3.3 Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CPG/SM) 30
      5.3.4 Chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec détection par ionisation de flamme (CPG/FID) 31
      5.3.5 Chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) 34
      5.3.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 36
      5.3.7 Spectrophotométrie dans l'ultraviolet 37
   5.4 Analyse des énantiomères de la cocaïne 37
6. Références 39

Remerciements

La Section scientifique et du laboratoire (dirigée par M. Justice Tettey) de l'ONUDC tient à remercier chaleureusement M. Michael Collins, Mme Helen Salouros et M. Hilton Swan pour la préparation de la première version du présent manuel révisé et mis à jour.

La Section tient également à remercier Mme Niamh Nic Daeid, Mme Kathleen Savage, M. Udo Zerell et M. Pierre Esseiva pour leurs remarques avisées et leur précieuse contribution.

La préparation du présent manuel a été coordonnée par Mme Yen Ling Wong, membre de la Section scientifique et du laboratoire. Nous tenons également à remercier les autres membres de la Section qui ont contribué à sa réalisation.

1. Introduction

1.1. Contexte

La cocaïne, stimulant extrêmement addictif, est naturellement présente sous forme d'alcaloïde dans la plante de coca (*Erythroxylon coca* ou *Erythroxylon novogranatense*). Traditionnellement, les feuilles de coca sont mâchées ou, comme le thé, prises en infusion. Au début des années 1900, la plupart des toniques et des élixirs contenaient de la cocaïne purifiée pour soigner un large éventail de maladies.

En raison du risque élevé d'abus et de dépendance, la feuille de coca et la cocaïne ont été placées sous contrôle international par une inscription au Tableau I de la Convention unique de 1961 sur les stupéfiants. Cela étant, dans certains pays, il existe encore des usages médicaux licites de la cocaïne, par exemple pour une anesthésie locale en cas d'opération de l'œil, de l'oreille ou de la gorge.

La cocaïne se présente principalement sous deux formes chimiques: un sel hydrosoluble et de la cocaïne base, insoluble dans l'eau. Le sel est en général injecté ou inhalé tandis que la base (le «*crack*») est habituellement fumée.

En cas d'abus excessif ou prolongé, la cocaïne peut engendrer une tolérance, une forte dépendance psychologique, de la malnutrition, une désorientation spatio-temporelle, des hallucinations et une psychose paranoïde.

1.2 Objet et utilisation du manuel

Le présent manuel fait partie d'une série de publications similaires qui portent sur l'identification et l'analyse de divers types de drogues placées sous contrôle international. Ces manuels sont le fruit d'un programme engagé par l'ONUDC depuis le début des années 1980 et dont l'objectif est d'harmoniser et d'établir des méthodes recommandées pour les examens effectués par les laboratoires nationaux d'analyse des drogues.

La présente publication constitue une révision du manuel *Méthodes recommandées pour l'identification de la cocaïne* (ST/NAR/7), publié en 1986. Elle a été établie en tenant compte des évolutions des techniques d'analyse en vue de constituer une référence fiable pour les expertises médico-légales réalisées sur des substances saisies qui contiennent de la cocaïne.

Conformément à l'objectif général de cette série de publications, le présent manuel propose des techniques qui peuvent aider les analystes à choisir des méthodes pertinentes pour l'échantillon à examiner et fournit des données utiles à cette fin, tout en laissant la porte ouverte à des adaptations en fonction du degré de sophistication des différents laboratoires et des diverses exigences légales. La majorité des méthodes qui figurent dans le présent manuel sont des méthodes validées qui ont été appliquées pendant plusieurs années dans des laboratoires réputés et dans le cadre d'essais interlaboratoires, d'exercices collaboratifs et d'essais d'aptitude. Cependant, le lecteur doit être conscient qu'il existe d'autres méthodes, décrites par exemple dans les publications de criminalistique, qui peuvent donner des résultats satisfaisants. *Toute nouvelle méthode destinée à être appliquée dans le laboratoire du lecteur devra être validée et/ou vérifiée avant d'être utilisée en routine.*

En outre, il existe aussi plusieurs techniques plus sophistiquées mais qui ne sont pas nécessairement utiles pour les analyses de routine. Par conséquent, les méthodes décrites ici doivent être considérées comme des orientations, c'est-à-dire que de petites modifications pour s'adapter à la situation locale ne doivent en principe pas affecter la validité des résultats. Le choix de la méthode et de la démarche d'analyse ainsi que la décision d'appliquer ou non des méthodes complémentaires restent du ressort de l'analyste et peuvent également dépendre de la disponibilité des équipements nécessaires et de ce qui constitue une preuve légalement recevable dans l'espace juridique où travaille l'analyste.

Il convient également de souligner que les analystes doivent absolument disposer de documents de référence et de livres sur les drogues qui donnent lieu à des abus et sur les techniques d'analyse. Ils doivent aussi se tenir informés des dernières évolutions en matière d'analyse des drogues en consultant régulièrement les publications qui concernent les sciences analytiques et la criminalistique.

La Section scientifique et du laboratoire de l'ONUDC accueillera avec intérêt toute remarque sur le contenu et l'utilité du présent manuel. Les commentaires et suggestions peuvent être adressés à:

Section scientifique et du laboratoire
Office des Nations Unies contre la drogue et le crime
Centre international de Vienne
B.P. 500
1400 Vienne
Autriche
Télécopie: (+43-1) 26060-5967
Courriel: Lab@unodc.org

Toute demande de manuels, de principes directeurs et d'autres publications scientifiques et techniques doit être envoyée à l'adresse ci-dessus.

2. Aspect physique et caractéristiques chimiques de la feuille de coca et des substances illicites qui contiennent de la cocaïne

Feuille de coca

Les feuilles de coca ressemblent un peu aux feuilles du *Laurus nobilis*. Les différentes espèces d'*Erythroxylon* produisent des feuilles de taille et d'aspect divers. Dans toutes les essences, la face supérieure de la feuille est plus foncée que la face inférieure, laquelle peut être vert-gris. Cette dernière présente, parallèlement à la nervure centrale, deux nervures caractéristiques de la feuille de coca.

Les feuilles d'*Erythroxylon coca Lam.* se distinguent par leur largeur et leur épaisseur, leur forme plus ou moins elliptique, leur extrémité assez pointue et leur couleur vert foncé. Les feuilles d'*Erythroxylon novogranatense (Morris) Hieron* sont plus petites, plus étroites, plus minces et leur extrémité est arrondie. Elles sont d'un vert-jaune brillant. Les feuilles d'*Erythroxylon novogranatense var. truxillense (Rusby) plowman* sont encore plus petites et plus étroites mais elles sont plus épaisses que les précédentes et leur couleur est d'un vert profond.

Pâte de coca

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

Cocaïne

Bien qu'extraite d'un produit naturel légèrement variable et obtenue par lots d'une manière qui peut connaître des différences importantes, la cocaïne varie relativement

peu par rapport à d'autres drogues comme l'héroïne, par exemple. Il n'y a cependant pas deux échantillons illicites de cocaïne qui soient exactement identiques. Celle-ci se présente le plus souvent sous la forme d'une poudre cristalline blanche ou blanchâtre qui est souvent fine et rarement humide.

L'adultération est relativement rare (mais elle existe) pour les substances qui font l'objet d'un trafic international et dont la pureté s'élève souvent à 80-90 % (chlorhydrate de cocaïne). L'adultération et la transformation ultérieures à des fins de trafic se traduisent habituellement par l'addition de substances non placées sous contrôle comme le lévamisole (et/ou le tétramisole), la phénacétine, la lidocaïne, la caféine, le diltiazem, l'hydroxyzine, la procaïne et la benzocaïne, ou de sucres (mannitol, lactose ou glucose, par exemple). Dans tous les cas, l'aspect physique n'est guère modifié car tous les adultérants connus sont eux-mêmes des poudres fines, blanches et sèches.

Pour le trafic à l'intérieur des pays, la pureté de la cocaïne est en général d'environ 30 %; pour le trafic international, la poudre fait l'objet d'une adultération pour laquelle la masse du diluant est à peu près trois fois plus élevée que celle de la substance d'origine.

Le «crack»

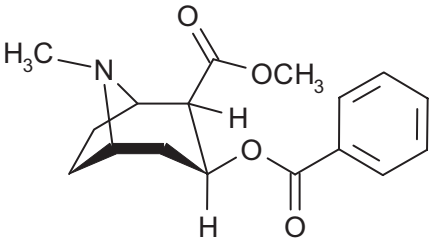
Substance friable et dure, produite en ajoutant de l'ammoniaque ou du bicarbonate de sodium (bicarbonate de soude) et de l'eau à du chlorhydrate de cocaïne et en chauffant le précipité obtenu (poudre). Le terme «crack», appellation populaire de la cocaïne base, fait référence aux craquements entendus lorsque le mélange est chauffé.

Si des substances soumises à un examen médico-légal présentent des écarts ou des différences par rapport aux caractéristiques physiques décrites ici, on ne peut pas nécessairement conclure à l'absence de cocaïne ou de produit contenant de la cocaïne.

3. Description des composés purs

Les composés énumérés ci-après comprennent la cocaïne, les composants majeurs (plus de 1 % en masse) et les composants mineurs (en général moins de 1 % en masse). Les composants présents à l'état de traces (habituellement moins de 1 % en masse et nécessitant en général une étape d'extraction) ne sont pas décrits ici.

Cocaïne



Synonymes: Ester méthylique de l'acide [1R-(*exo,exo*)] (benzoyloxy)-3 méthyl-8 azabicyclo[3.2.1]-8 octane carboxylique-2

Benzoate d'ester méthylique de l'acide 3β-hydroxy-1αH, 5αH-tropane -2β-carboxylique

Benzoate d'ester méthylique d'ecgonine

l-cocaïne

β-cocaïne

Benzoylméthylecgonine

$C_{17}H_{21}NO_4$
Masse molaire = 303,4 (base), 339,8 (chlorhydrate)
Point de fusion: 98 ˚C (base), 195 ˚C (chlorhydrate)

Solubilité (1g/mL):	*Base*	*Chlorhydrate*
Eau	peu soluble (1 pour 600)	soluble (1 pour 0,4)
Éthanol	soluble (1 pour 6,5)	soluble (1 pour 3,2)
Éther diéthylique	soluble (1 pour 3,5)	pratiquement insoluble
Chloroforme	soluble (1 pour 0,7)	soluble (1 pour 12,5)

Données de CPG/SM (abondance en % entre parenthèses):

m/z: 303 (M^+, 17), 182 (71), 105 (29), 96 (24), 94 (36), 82 (100), 77 (35)

Données de RMN (chlorhydrate):

RMN ^1H (600 MHz; D_2O): δ (ppm): 2,90 (3H, s), 3,65 (1H, dd), 4,10 (1H, me), 4,24 (1H, me), 5,59 (1H, ddd), 7,54 (1H, t), 7,70 (1H, t), 7,96 (1H, d)

RMN ^{13}C (151 MHz; D_2O): δ (ppm): 22,8; 23,9; 32,8; 39,1; 46,3; 53,6; 63,4; 64,1; 64,7; 128,7; 129,2; 129,8; 134,7; 167,5; 173,6.

Données infrarouges:

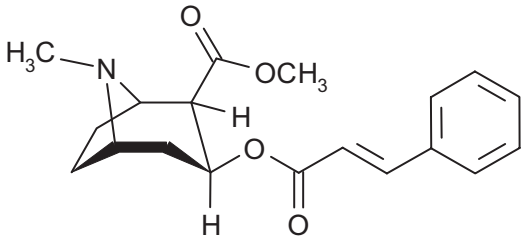
Nombres d'onde des principaux pics: 1 710, 1 738, 1 275, 1 110, 712 et 1 037 cm^{-1} (pastille de KBr).

Données UV:

Milieu acide aqueux — 233 nm (coefficient d'extinction molaire = 430), 275 nm

Composants majeurs et mineurs

Cinnamoylcocaïne



Synonymes: Ester méthylique de l'acide [1R-(*exo,exo*)] méthyl-8 [(oxo-1 phényl-3 propényl-2)oxy]-3 azabicyclo[3.2.1]-8 octane carboxylique-2

Ester méthylique de cinnamate d'ecgonine

Ester de cinnamoylecgonineméthyl

Cinnamoylméthylecgonine

Cinnamylcocaïne

$C_{19}H_{23}NO_4$

Masse molaire: 329,4

Point de fusion: 121 °C (base)

Solubilité (1g/mL):	*Base*	*Chlorhydrate*
Eau	pratiquement insoluble	soluble
Éthanol	soluble	soluble
Éther diéthylique	soluble	soluble
Chloroforme	soluble	peu soluble

Données de CPG/SM (abondance en % entre parenthèses):

m/z: 329 (M^+, 15), 238 (14), 182 (72), 131 (33), 103 (24), 96 (59), 94 (35), 82 (100), 42 (27)

Données de RMN (chlorhydrate):

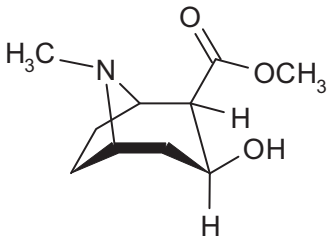
RMN ^1H (300 MHz; $CDCl_3$); données spectrales principales: δ (ppm): 2,21 (3H, s), 2,40 (1H, ddd), 3,71 (3H, s), 5,11 (1H, ddd), 6,44 (1H, d), 7,36 (3H, m), 7,51 (2H, m), 7,65 (1H, d)

RMN ^{13}C (75,5 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm): 25,2; 25,4; 35,5; 41,2; 50,1; 51,4; 61,6; 64,8; 66,6; 118,3; 128,1 (x 2); 128,8 (x 2); 130,2; 134,4; 144,9; 166,7; 170,8.

Données infrarouges:

Nombres d'onde des principaux pics: 2 959, 2 856, 2 804, 1 749, 1 699, 1 630, 1 319, 1 179, 1 037, 1 008, 767 et 683 cm^{-1} (pastille de KBr).

Méthylecgonine



Synonymes: Ester méthylique de l'acide [1R-(*exo,exo*)] hydroxy-3 méthyl-8 azabicyclo[3.2.1]-8 octane carboxylique-2

Ester méthylique d'ecgonine

Ester méthylique de l'acide 3β-hydroxy-1αH, 5αH-tropane-2β -carboxylique

$C_{10}H_{17}NO_3$

Masse molaire: 199,3 (base), 235,7 (chlorhydrate)

Point de fusion: huile (base), 215 °C (chlorhydrate)

Données de CPG/SM (abondance en % entre parenthèses):

m/z: 199 (M^+, 30), 168 (18), 112 (12), 96 (78), 94 (38), 82 (100), 68 (8), 42 (32)

Données de RMN (chlorhydrate):

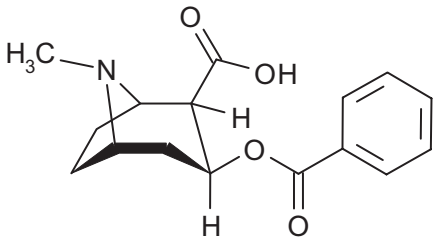
RMN ^{1}H (500 MHz; D_2O): δ (ppm): 2,03-2,14 (3H, m), 2,20-2,24 (1H, m), 2,30-2,48 (2H, m), 2,83 (3H, s), 3,31 (1H, dd, J = 2,2, 7,2 Hz), 3,80 (3H, s) 3,99 (1H, m), 4,15 (1H, de, J = 7,0 Hz), 4,43-4,48 (1H, m)

RMN ^{13}C (125 MHz; D_2O): δ (ppm): 22,5; 23,5; 34,8; 38,4; 48,8; 52,8; 60,3; 63,1; 63,8; 174,2.

Données infrarouges:

Nombres d'onde des principaux pics: 3 269, 2 963, 2 132, 1 704, 1 481, 1 428, 1 350, 1 215, 1 140, 1 049, 1 013, 968, 777 et 616 cm^{-1} (pastille de KBr).

Benzoylecgonine



Synonymes: Acide benzoyloxy-3 méthyl-8 azabicyclo[3.2.1]-8 octane carboxylique-2

Benzoate de l'acide 3β-hydroxy-1αH, 5αH-tropane-2β-carboxylique

Benzoate d'ecgonine

$C_{16}H_{19}NO_4$

Masse molaire: 289,3

Point de fusion: 195 °C (anhydre) (se décompose), 86-92 °C (tétrahydraté), 200 °C (chlorhydrate)

Solubilité (1g/mL):	*Base*	*Chlorhydrate*
Eau bouillante	soluble	soluble
Éthanol	soluble	soluble

Données de CPG/SM (abondance en % entre parenthèses):

m/z: 289 (M^+, 5), 168 (26), 124 (100), 105 (31), 96 (19), 94 (26), 82 (61), 77 (40), 67 (11)

Données de RMN (chlorhydrate):

RMN ^{1}H (300 MHz; D_2O); données spectrales principales: δ (ppm): 2,61-2,17 (6H, m), 2,88 (3H, s), 3,22 (1H, dd), 4,07 (2H, de), 5,54 (1H, m), 7,59 (2H, dd), 7,76 (1H, dd), 8,06 (2H, d)

RMN ^{13}C (75,5 MHz; D_2O): δ (ppm): 23,2; 32,6; 37,6; 48,8; 62,3; 64,8; 128,7; 128,9; 129,5; 133,9; 167,2; 176,9.

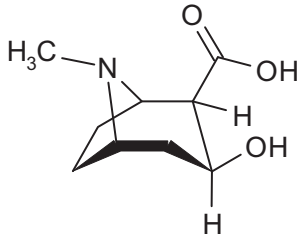
Données infrarouges:

Nombres d'onde des principaux pics: 1 275, 1 720, 1 618, 717, 1 116 et 1 316 cm^{-1}

Données UV:

Milieu acide aqueux – 234 nm (coefficient d'extinction molaire = 376), 274 nm

Ecgonine



Synonymes: Acide [1*R*-(*exo,exo*)] hydroxy-3 méthyl-8 azabicyclo[3.2.1]-8 octane carboxylique-2

Acide 3β-hydroxy-1α*H*,5α*H*-tropane-2β-carboxylique

$C_9H_{15}NO_3$

Masse molaire: 185,2 (base), 221,7 (chlorhydrate)

Point de fusion: 198 °C (base), 246 °C (chlorhydrate)

Solubilité (1g/mL):	*Base*	*Chlorhydrate*
Eau	soluble	soluble
Éthanol	peu soluble	peu soluble
Éther diéthylique	assez soluble	
Chloroforme	assez soluble	

Données de CPG/SM (abondance en % entre parenthèses):

m/z: 185 (M^+, 9), 124 (33), 96 (82), 82 (100), 57 (54), 42 (89)

Données de RMN (chlorhydrate):

RMN ^{1}H (600 MHz; D_2O):δ (ppm): 1,98-2,19 (4H, m), 2,25-2,41 (2H, m), 2,78 (3H, s), 3,18 (1H, dd, J = 2,3, 7,1 Hz), 3,92 (1H, m), 4,10 (1H, d, J = 7,3 Hz), 4,41 (1H, m)

RMN ^{13}C (150 MHz; D_2O): δ (ppm): 23,2; 24,0; 35,5; 38,9; 49,5; 60,8; 63,6; 64,6; 176,4.

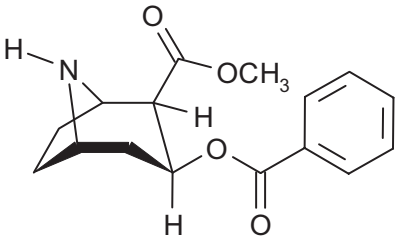
Données infrarouges:

Nombres d'onde des principaux pics: 1 688, 1 210, 1 200, 1 223, 1 134 et 1 179 cm^{-1} (chlorhydrate d'ecgonine, pastille de KBr)

Données UV:

Éthanol — 275 nm

Norcocaïne



Synonymes: Ester méthylique de l'acide 1*R*-(*exo,exo*) benzoyloxy-3 azabicyclo [3.2.1]-8 octane carboxylique-2

$C_{16}H_{19}NO_4$

Masse molaire: 289,3 (base), 325,8 (chlorhydrate)

Point de fusion: 115 – 116 °C (chlorhydrate)

Solubilité (1g/mL):	*Chlorhydrate*
Eau	soluble
Éthanol	peu soluble

Données de CPG/SM (abondance en % entre parenthèses):

m/z: 289 (M^+, 11), 168 (100), 136 (37), 108 (25), 105 (23), 82 (13), 80 (23), 77 (33), 68 (41)

Données de RMN (chlorhydrate):

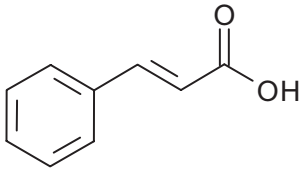
RMN ^{1}H (500 MHz; D_2O); données spectrales principales: δ (ppm): 3,59 (1H, dd), 3,64 (3H, s), 4,38 (1H, de), 5,56 (1H, ddd), 7,54 (2H, t), 7,71 (1H, t), 7,95 (1H, d)

RMN ^{13}C (75,5 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm): 24,4; 25,1; 31,1; 44,9; 53,0; 54,3; 55,4; 65,0; 128,4; 128,8; 129,4; 134,3; 167,0; 173,0.

Données infrarouges:

Nombres d'onde des principaux pics: 3 597, 3 408, 3 152, 2 951, 2 772, 2 744, 2 527, 1 721, 1 440, 1 350, 1 275 et 717 cm^{-1}.

Acide cinnamique (trans-)



Synonymes: Acide phényl-3 propénoïque-2

Acide β-phénylacrylique

$C_9H_8O_2$

Masse molaire: 148,2

Point de fusion: 133 °C (base)

Solubilité (1g/mL):	*Base*
Eau	peu soluble
Éthanol	soluble
Éther diéthylique	soluble
Chloroforme	soluble

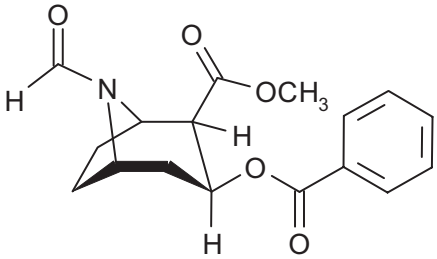
Données de CPG/SM (abondance en % entre parenthèses):

m/z: 148 (M^+, 74), 147 (100), 131 (22), 103 (61), 77 (47), 51 (40)

Données UV:

Éthanol — 273 nm

N-Formylnorcocaïne



Synonymes: Ester méthylique de l'acide [1R-(*exo,exo*)] benzoyloxy-3 formyl-8 azabicyclo[3.2.1]-8 octane carboxylique-2

N-Formylcocaïne

$C_{17}H_{19}NO_5$

Masse molaire: 317,3

Données de CPG/SM (abondance en % entre parenthèses):

m/z: 289 (38), 195 (39), 168 (100), 136 (42), 105 (94), 77 (58), 68 (48).

Données de RMN:

RMN ^{1}H (600 MHz; $CDCl_3$): observation de doubles résonances dues à la rotation restreinte autour de la liaison amide. Présence de rotamères dans un rapport d'environ 1:1 à température ambiante. Données spectrales principales:

Rotamère A δ (ppm): 2,37 (1H, ddd), 3,25 (1H, dde,), 3,65 (3H, s), 4,30 (1H, de), 4,81 (1H, m), 5,53 (1H, ddd,), 8,02 (0,5H, s)

Rotamère B δ (ppm): 2,53 (1H, ddd), 3,17 (1H, dde), 3,68 (3H, s), 4,27 (1H, m), 4,95 (1H, de), 5,49 (1H, ddd), 8,16 (1H, s)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ (ppm): 26,9; 27,4; 27,9; 28,4; 33,4; 35,4; 48,5; 48,7; 49,3; 51,1; 51,9; 52,0; 53,6; 55,5; 66,2; 66,3; 128,4; 129,6; 129,7; 133,3; 157,8; 158,0; 165,6; 165,7; 169,6; 170,0.

Pour plus de détails sur ces substances, le lecteur est invité à consulter le *Dictionnaire multilingue des stupéfiants et des substances psychotropes placés sous contrôle international* (http://www.unodc.org/unodc/en/scientists/multilingual-dictionary-of-narcotic-drugs-and-psychotropic-substances-under-international-control.html.html), le *Merck Index* [1], largement utilisé, ainsi que *Clarke's Analysis of Drugs and Poisons* [2].

4. Production illicite de cocaïne

4.1 Production à partir de feuilles de coca

Il existe plusieurs manières de produire de la cocaïne illicitement. La description ci-après ne représente qu'une des méthodes de fabrication possibles [3]. En cas de production illicite, on doit s'attendre à des différences pour ce qui est des techniques, des réactifs utilisés et des quantités.

La première étape consiste à extraire la pâte de coca brute de la feuille de coca. Les feuilles de coca sont arrachées à la plante. Fraîches ou séchées, elles sont mélangées à de l'eau et de la chaux. Ce mélange alcalin est broyé et on y ajoute du kérosène ou un autre hydrocarbure afin d'extraire la cocaïne des feuilles. Le kérosène contient les alcaloïdes de la coca et peut aussi contenir des substances cireuses provenant des feuilles. Ces substances peuvent être éliminées en chauffant puis en refroidissant le mélange de kérosène ce qui entraîne une solidification de la cire indésirable. Le kérosène est alors séparé des feuilles de coca et de la cire.

Ensuite, le kérosène est réextrait à l'aide d'un acide (par exemple de l'acide sulfurique) dilué dans de l'eau. L'acide transforme la cocaïne base en sulfate de cocaïne, ce qui entraîne un déplacement des alcaloïdes vers la couche d'eau. Le kérosène est alors éliminé et la couche d'eau est alcalinisée à l'aide de chaux ou d'ammoniaque. Le sulfate de cocaïne se transforme à nouveau en base libre, ce qui entraîne une précipitation de la cocaïne brute, des alcaloïdes plus basiques et des sels minéraux. Le produit de cette réaction est alors filtré et séché afin d'obtenir de la pâte de coca.

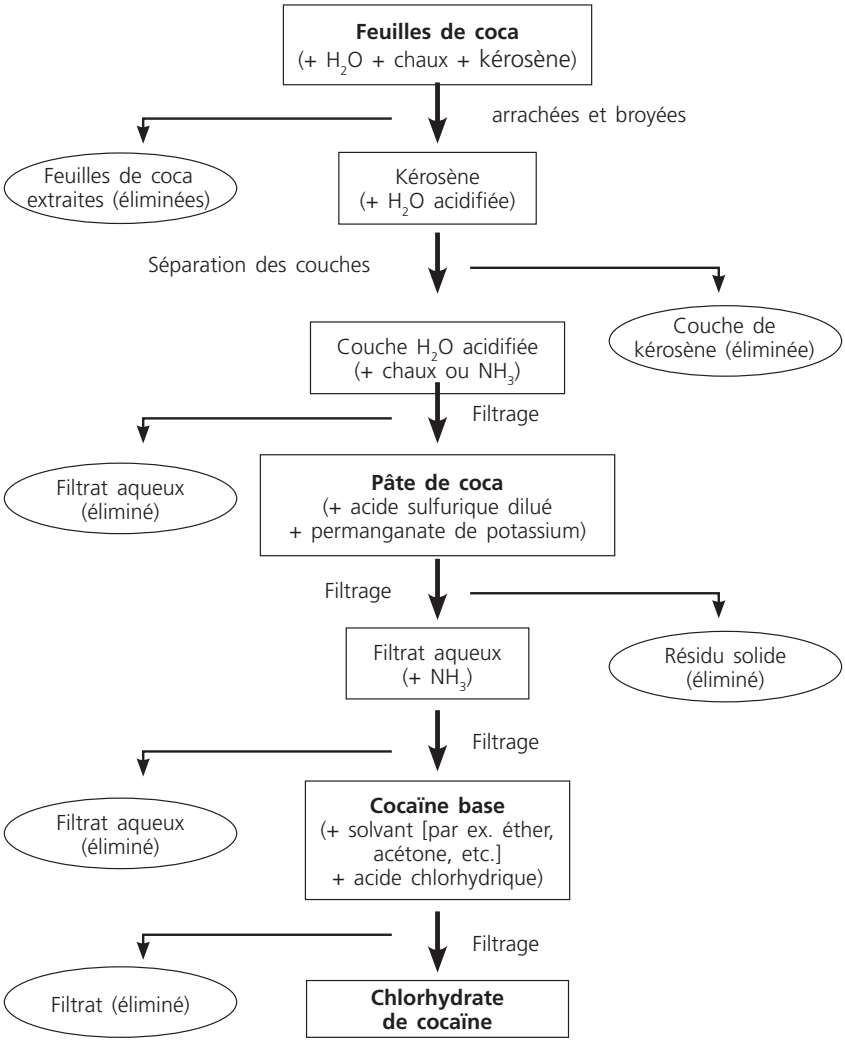
Une autre technique employée pour extraire la pâte de coca brute de la feuille de coca est la méthode de l'extraction à l'acide. Dans cette technique, les feuilles de coca sont directement extraites à l'aide d'acide sulfurique dilué, lequel convertit la cocaïne base en sulfate de cocaïne. Le mélange obtenu est filtré puis on ajoute à la couche d'eau de la chaux ou un carbonate en excès, ce qui entraîne la précipitation d'une pâte de coca brute. Celle-ci est ensuite réextraite à l'aide de kérosène, puis la couche de kérosène est traitée comme dans la méthode précédente.

La deuxième étape de la production illicite de cocaïne consiste à purifier la pâte de coca pour la transformer en cocaïne base. On dissout la pâte dans de l'acide sulfurique dilué. La solution obtenue, de couleur jaune-brun, est traitée au permanganate de potassium. On ajoute lentement le permanganate jusqu'à ce que la solution, de

jaune-brun, devienne incolore. L'objectif de cette addition est d'oxyder les isomères de la cinnamoylcocaïne présents dans la cocaïne. Le processus d'oxydation contribue également à blanchir la cocaïne. La solution est ensuite filtrée et le filtrat alcalinisé par ajout d'ammoniaque, ce qui entraîne la précipitation de la cocaïne base et des autres alcaloïdes. La cocaïne base est alors filtrée, lavée à l'eau et séchée.

L'étape finale du processus consiste à transformer la cocaïne base brute en chlorhydrate de cocaïne. La cocaïne base est dissoute dans de l'éther diéthylique. La solution obtenue est filtrée puis on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et de l'acétone, ce qui entraîne la précipitation du chlorhydrate de cocaïne. Ce dernier est alors filtré et séché.

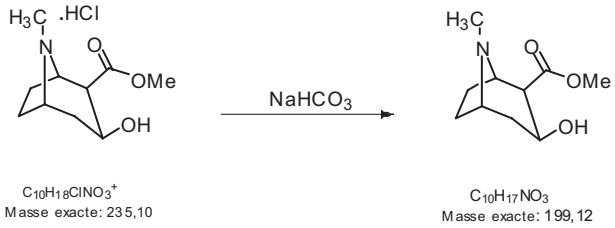
Figure 1. Schéma du processus de production illicite de cocaïne à partir des feuilles de coca



4.2 Synthèse chimique de la cocaïne

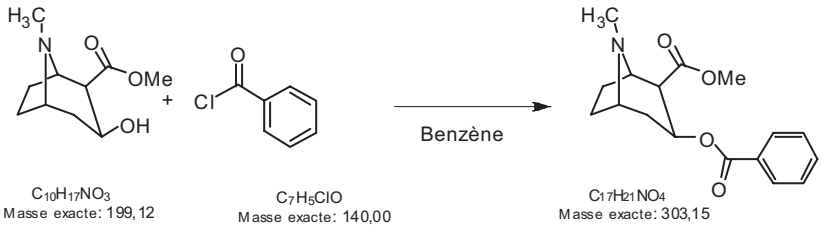
L'un des processus de synthèse de la cocaïne à partir de la substance de départ, le chlorhydrate de méthyleccgonine, est le suivant [4]:

Étape 1: Transformation du chlorhydrate de méthylecgonine en méthylecgonine base.



Du chlorhydrate de méthylecgonine (5,0 g) est dissous dans une solution aqueuse de $NaHCO_3$ (10%, 100 mL) et extrait à l'aide de chloroforme (5 x 50 mL). La couche de chloroforme est lavée à l'eau salée (2 x 50 mL), séchée au Na_2SO_4 anhydre puis concentrée sous pression réduite pour former une huile. Cette huile est alors séchée sous vide poussé pendant deux heures afin d'obtenir de la méthylecgonine sous forme d'huile (3,62 g, 85%).

Étape 2: Transformation de la méthylecgonine en cocaïne base par benzoylation.



De la méthylecgonine base (3,62 g) est dissoute dans du benzène sec (200 mL) et refroidie dans un bain de glace. Du chlorure de benzoyle (3,05 g) dans du benzène sec (50 mL) est ajouté lentement à la solution de méthylecgonine et le mélange est chauffé à reflux pendant 16 heures. Le milieu réactionnel devient plus visqueux et l'on observe la précipitation de cristaux blancs de chlorhydrate de cocaïne. Le mélange est refroidi et extrait à l'aide d'une solution molaire d'acide chlorhydrique (3 x 50 mL). L'extrait d'acide chlorhydrique combiné est alors alcalinisé grâce à une solution d'ammoniaque puis le précipité de cocaïne blanc obtenu est filtré et lavé à l'eau. La cocaïne base est dissoute dans de l'éther diéthylique, lavée à l'eau

(1 x 50 mL) puis à l'eau salée (1 x 50 mL), séchée (au Na_2SO_4), filtrée et concentrée sous pression réduite afin d'obtenir un solide blanc. Ce solide est purifié par chromatographie éclair (élution à l'aide d'un mélange de $CHCl_3$ et d'acétate d'éthyle dans un rapport 80/20) afin d'obtenir de la cocaïne base (2,23 g, rendement de 41 %). Cette cocaïne est recristallisée à l'aide de n-hexane et donne des cristaux blancs en forme d'aiguille. Ces cristaux sont broyés et séchés sous vide poussé à 40 °C afin d'obtenir de la cocaïne base (1,57 g, rendement de 29 %).

5. Analyse qualitative et quantitative des substances contenant de la cocaïne

En général, lorsque l'on cherche à établir l'identité d'une drogue placée sous contrôle contenue dans une substance suspecte, la méthode d'analyse doit permettre de déterminer la valeur d'au moins deux paramètres non corrélés. L'un d'entre eux doit donner des informations sur la structure chimique de l'analyte (par exemple par une méthode infrarouge, par spectrométrie de masse ou par une méthode associant deux techniques différentes, comme la CPG/SM).

On admet que le choix de ces paramètres dans un cas précis doit tenir compte de la drogue concernée et des moyens dont dispose l'analyste au sein du laboratoire. On reconnaît également que les exigences spécifiques des différents pays peuvent imposer aux laboratoires de recourir à certaines méthodes.

5.1 Échantillonnage

Le principal intérêt des procédures d'échantillonnage est qu'elles permettent d'effectuer une analyse chimique précise et significative. Étant donné que la plupart des méthodes – qualitatives et quantitatives – appliquées dans les laboratoires d'analyse des drogues ne nécessitent que de très petits aliquots des substances, il est essentiel que ceux-ci soient représentatifs de l'amas dont ils ont été extraits. L'échantillonnage doit respecter les principes de la chimie analytique tels qu'ils figurent, par exemple, dans les pharmacopées nationales ou tels qu'ils sont édictés par des organisations régionales ou internationales. Pour les aspects généraux de l'échantillonnage qualitatif multiunités, consulter les *Guidelines on Representative Drug Sampling* (http://www.unodc.org/unodc/en/scientists/publications_manuals.html). Pour les substances saisies qui présentent des caractéristiques externes évidentes, on pourra préférer une méthode d'échantillonnage basée sur un modèle bayésien à une approche hypergéométrique.

Le recours à un système d'échantillonnage validé contribue également à économiser des ressources et un temps précieux en diminuant le nombre de déterminations nécessaire. Dans certaines situations, on admet que, pour des raisons juridiques, les règles normales d'échantillonnage et d'homogénéisation ne peuvent pas être respectées.

5.2 Analyse d'une feuille de coca

Comme la feuille de coca est un produit végétal, la technique d'analyse à appliquer est différente de celle qui est utilisée pour la substance qui en est extraite, qu'il s'agisse de pâte de coca impure ou de cocaïne plus pure. Les méthodes d'échantillonnage sont valables pour les saisies de feuille de coca à condition que l'analyste adapte la procédure d'échantillonnage pour tenir compte du fait que la feuille est physiquement différente de la poudre.

Même si cela arrive rarement, la feuille de coca peut faire l'objet d'un trafic en dehors des pays où le coca est cultivé, c'est pourquoi la présente section a été incluse dans le manuel afin d'aider l'analyste dans les rares cas où il aura à examiner des feuilles de coca.

L' identification de la feuille de coca et de la poudre de feuille de coca doit reposer sur un examen botanique et chimique. L'idéal serait que l'analyste ait une formation de botaniste et de chimiste et dispose de substances de référence utilisables pour ces deux méthodes.

5.2.1 Identification physique

i) Feuille de coca entière

Elle est décrite dans la section 2. La confirmation de l'analyse doit passer par un examen au microscope.

ii) Poudre de feuille de coca

L'identification peut se faire au microscope. Les manuels de référence qui traitent des drogues végétales en poudre contiennent en général une section consacrée à la feuille de coca (par exemple, *Trease and Evans Pharmacognosy*, 15e édition, W.C. Evans et W.B. Saunders, 2002, p. 349 et 529).

5.2.2 Analyse chimique de la feuille de coca (entière ou en poudre)

Une brève immersion dans de l'éthanol bouillant permet d'extraire les alcaloïdes de type ecgonine tout en limitant le plus possible la décomposition de la cocaïne. L'extraction à l'aide de méthanol chaud s'est également avérée efficace.

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

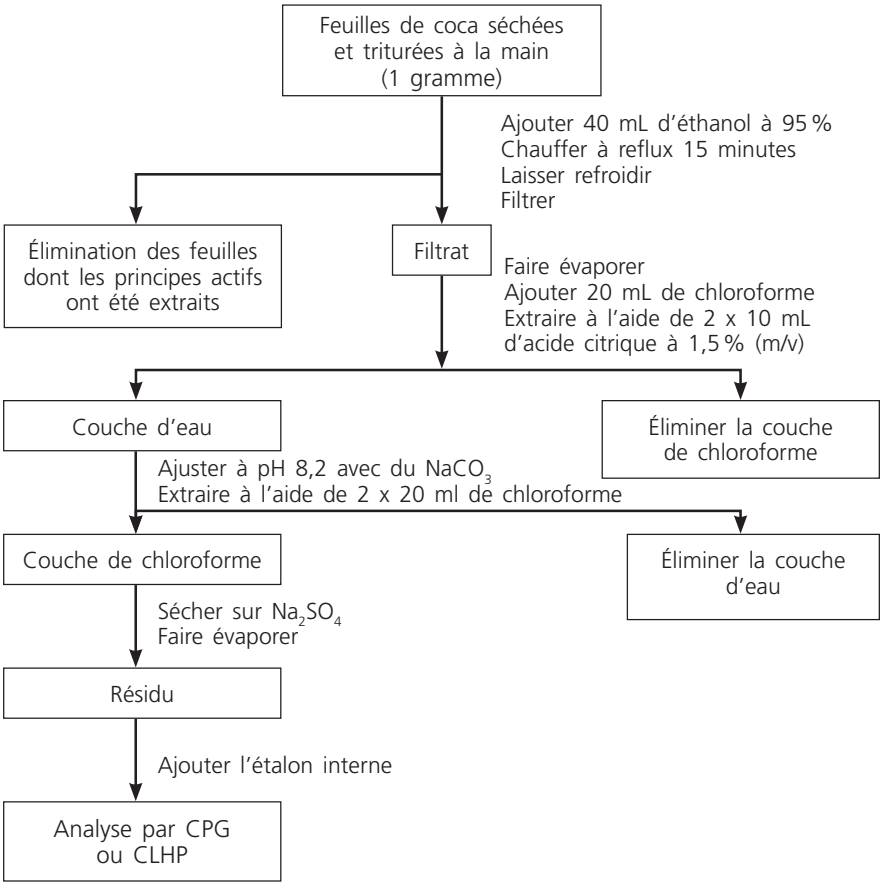
L'analyse qualitative de la feuille de coca s'effectue par CCM (avec révélation à l'aide d'un réactif pulvérulent) ou CPG/SM de l'extrait alcoolique (pour plus de détails sur les procédures à appliquer, voir les sections 5.3.2 et 5.3.3).

Pour effectuer une analyse quantitative, il faut appliquer une procédure d'extraction systématique en suivant le schéma ci-après (figure 2) [5]. L'extrait obtenu peut être analysé par CPG ou par CLHP afin d'estimer la teneur en cocaïne ou alcaloïdique de la feuille de coca (pour plus de détails sur les procédures à appliquer, voir les sections 5.3.4 et 5.3.5). Le tableau 1 présente les teneurs habituelles en cocaïne des feuilles de coca séchées.

Tableau 1. Teneur habituelle en cocaïne dans trois variétés d'*Erythroxylon*

Variété d'Erythroxylon	*Teneur habituelle en cocaïne dans la feuille séchée*
coca var. *ipadu*	*0,11-0,41 %*
novo var. *novogranatense*	*0,17-0,76 %*
novo var. *truxillense*	*0,42-1,02 %*

Figure 2. Schéma représentant la procédure d'extraction à appliquer pour effectuer une analyse chimique des feuilles de coca



5.3 Analyse de la pâte de coca et de la cocaïne

Les substances à base de cocaïne se présentent en général sous forme de poudre et contiennent souvent des adultérants ou des agents de coupage comme le lévamisole (et/ou le tétramisole), la phénacétine, la lidocaïne, la caféine, le diltiazem, l'hydroxyzine, la procaïne et la benzocaïne ou des sucres (mannitol, lactose ou glucose, par exemple).

Pour les substances qui contiennent de la cocaïne, on considère que l'association de méthodes d'analyse comme le test de Scott, la CCM, la FTIR, la CPG couplée à la FID et/ou à la SM et la CLHP constitue une démarche suffisante pour identifier formellement la cocaïne. Le Groupe de travail scientifique sur les drogues (SWGDRUG) a établi des recommandations de critères minimaux pour le choix des méthodes à appliquer [8].

Lorsque la cocaïne est contenue dans d'autres matrices comme des vêtements, des résines synthétiques ou des liquides, elle doit être extraite avant que ces tests ne soient effectués.

5.3.1 Tests présomptifs pour la cocaïne

Les tests présomptifs sont des procédures de dépistage rapide conçues pour donner une indication sur la présence ou l'absence de drogues dans l'échantillon à analyser et éliminer rapidement les échantillons négatifs. Cependant, ce type de test n'est pas considéré comme suffisant pour identifier une drogue et ses résultats doivent être confirmés par des essais complémentaires en laboratoire.

5.3.1.1 Test colorimétrique [9,10]

Les réactions colorées sont produites par des composés dotés d'une structure chimique particulière. Pour chaque test, la couleur obtenue peut varier en fonction des conditions de l'essai, de la quantité de substance présente et des substances étrangères contenues dans l'échantillon à examiner. Les réactifs utilisés doivent être contrôlés avec des substances connues lorsqu'ils sont préparés. Un blanc doit être testé afin d'éviter les faux positifs.

Il convient de souligner que les résultats positifs aux tests colorimétriques ne permettent d'établir qu'une présomption de la présence de cocaïne. Les tests colorimétriques utilisés pour la cocaïne sont particulièrement susceptibles de donner de faux positifs. De nombreuses autres substances, souvent inoffensives, et qui ne sont pas placées sous contrôle par la législation nationale ou les traités internationaux, peuvent donner des couleurs analogues avec les réactifs utilisés. Un certain nombre de ces substances sont soit des drogues placées sous contrôle qui se présentent souvent sous forme de poudre blanche (comme la méthaqualone), soit des anesthésiques

locaux de synthèse qui sont souvent substitués à la cocaïne dans le trafic illicite. Il est impératif que les analystes confirment les résultats obtenus en utilisant une ou plusieurs des autres techniques possibles.

Le test colorimétrique décrit ci-après est connu sous le nom de *test de Scott* (test au thiocyanate de cobalt modifié).

Réactif 1: Dissoudre 1 g de thiocyanate de cobalt dans 50 mL d'acide acétique à 10% (en volume), puis ajouter 50 mL de glycérine

Réactif 2: Acide chlorhydrique (concentré)

Réactif 3: Chloroforme

Méthode:

Étape 1: Verser une petite quantité (pas plus de 1 mg) de la substance suspecte dans un tube à essai. Ajouter cinq gouttes du réactif 1 et agiter le tube à essai pendant 10 secondes. En présence de cocaïne ou d'une substance apparentée, la solution devient bleue et un précipité bleu apparaît.

Étape 2: Ajouter une goutte du réactif 2 et agiter le mélange pendant quelques secondes. La solution doit virer du bleu au rose. Si la couleur ne change pas, ajouter encore une goutte de réactif. Si elle ne change toujours pas, réeffectuer le test avec une quantité plus faible de substance suspecte.

Étape 3: Ajouter cinq gouttes du réactif 3 et agiter. En présence de cocaïne, la couche de chloroforme (inférieure) prend une couleur bleue intense, tandis que la couche supérieure est rose.

Résultats:

Pour que l'échantillon soit considéré comme positif à la cocaïne, il faut que le résultat de chaque étape soit positif. Seules quelques drogues placées ou non sous contrôle présenteront une séquence de couleurs analogue.

Notes d'analyse

- Il est important d'utiliser moins de 1 mg d'échantillon.
- Les quantités de réactif 1 et 3 ne sont pas critiques. En revanche, le rapport réactif 1réactif 2 est critique. Si une quantité trop importante d'acide chlorhydrique est ajoutée au réactif 1 après apparition de la couleur bleue en présence de cocaïne, on aura une solution bleue et non rose, et ce bleu ne passera pas dans la couche de chloroforme. En cas d'excédent de cocaïne à l'étape 1, il est parfois nécessaire d'ajouter une à deux gouttes d'acide chlorhydrique, mais il convient de ne pas en utiliser plus.

5.3.1.2 Test olfactif [11]

Comme pour beaucoup d'autres drogues, l'activité biologique de la cocaïne n'est pas comparable à sa réactivité chimique. Cependant, elle possède une caractéristique unique parmi les drogues qui donnent lieu à des abus: c'est un ester benzoïque. Il n'existe pas de tests colorimétriques pour ce groupe fonctionnel, mais les esters de l'acide benzoïque qui comportent des alkyles inférieurs présentent une odeur très caractéristique qui est détectable à une concentration très faible par rapport au test colorimétrique moyen. Le transfert de la fonction benzoate de la cocaïne depuis la méthylecgonine vers le méthanol est facile à obtenir en présence d'hydroxyde de potassium ou de sodium méthanolique sec. Après évaporation de l'excès de méthanol, il reste un résidu contenant du méthylbenzoate, facilement reconnaissable à son odeur.

Réactif:

Dissoudre 1 g d'hydroxyde de potassium ou de sodium dans 20 mL de méthanol afin d'obtenir de l'hydroxyde de sodium ou de potassium méthanolique.

Méthode:

Bien humidifier l'échantillon séché avec le réactif. Après avoir laissé l'excès d'alcool s'évaporer, comparer l'odeur caractéristique du résidu à celle d'un étalon de cocaïne.

Notes d'analyse

- Plus d'une centaine de drogues ont été testées pour vérifier si elles pouvaient interférer avec le résultat et seule la piperocaïne (qui est également un ester benzoïque) a donné un résultat positif. Certaines amines comme les amphétamines donnent une «légère odeur de poisson».
- La sensibilité est plus grande que pour les autres analyses possibles, comme le test de Scott.
- L'échantillon et le réactif ne doivent pas contenir d'eau, laquelle influe sur la réaction.
- Dans l'idéal, il conviendrait d'effectuer le test en même temps qu'un essai sur un étalon de cocaïne puis de comparer les odeurs.

5.3.1.3 Réactions microcristallines [12]

Les réactions microcristallines constituent des tests d'identification des substances rapides, simples et extrêmement sensibles. Les cristaux issus de la réaction entre le composé cible et un réactif chimique sont analysés au moyen d'un microscope polarisant puis comparés à des substances de référence.

Test au chlorure platinique

Réactif:

Dissoudre 1 g de chlorure platinique dans 20 mL d'eau distillée.

Méthode:

Verser deux gouttes de la solution à examiner (environ 2-3 mg de l'échantillon sur lesquels ont été versés cinq gouttes d'acide chlorhydrique à 10%) sur une lame de microscope propre. Mettre ensuite deux gouttes de réactif à proximité des gouttes de l'échantillon et, à l'aide d'une tige de verre, créer un petit canal afin de mettre en contact les deux solutions. Observer la réaction et les cristaux obtenus au microscope polarisant à un grossissement de 100-200 sans utiliser de lamelle.

Résultats:

La cocaïne forme des aiguilles fines et longues en V sans ramifications.

Figure 3. Cocaïne et chlorure platinique, x 100

(Reproduit avec l'autorisation du *Journal of Forensic Sciences*, vol. 48, numéro 3, copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, Pennsylvanie 19428.)

Test au chlorure d'or

Réactif:

Dissoudre 1 g de chlorure d'or dans 20 mL d'eau distillée.

Méthode:

Verser deux gouttes de la solution à examiner (environ 2-3 mg de l'échantillon sur lesquels ont été versés cinq gouttes d'acide chlorhydrique à 10%) sur une lame de microscope propre. Mettre ensuite deux gouttes de réactif à proximité des gouttes de l'échantillon et, à l'aide d'une tige de verre, créer un petit canal afin de mettre en contact les deux solutions. Observer la réaction et les cristaux obtenus au microscope polarisant à un grossissement de 100-200 sans utiliser de lamelle.

Résultats:

La cocaïne forme des faisceaux d'aiguilles fines comportant des branches perpendiculaires.

Figure 4. Cocaïne et chlorure d'or x 200

(Reproduit avec l'autorisation du *Journal of Forensic Sciences*, vol. 48, numéro 3, copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, Pennsylvanie 19428.)

Notes d'analyse

- Il conviendrait d'analyser simultanément un étalon de cocaïne.
- Le taux de dilution de la substance à examiner ou de l'acide chlorhydrique peut être modifié afin d'obtenir le meilleur résultat possible.

5.3.1.4 Tests de solubilité

Si l'on soupçonne que des agents de coupage ont été ajoutés à la substance, on effectue en général un test de solubilité. La solubilité d'une petite quantité d'échantillon dans l'eau et dans l'éthanol peut donner des indications sur la forme sous laquelle la drogue est présente. Le chlorhydrate de cocaïne est soluble dans l'eau et dans l'éthanol alors que la cocaïne base est soluble dans l'éthanol mais pratiquement insoluble dans l'eau, comme de nombreux adultérants. L'éventuelle présence de substances insolubles et leur teneur peut donner des indices sur la pureté probable de la drogue, étant donné que les sucres utilisés comme diluants sont pour la plupart insolubles dans l'éthanol. Les substances insolubles peuvent être filtrées, séchées et soumises à d'autres examens, par exemple à une spectroscopie infrarouge.

Méthode:

Étape 1: Dissoudre une partie (à peu près 1 g) de la poudre ou de la substance dans environ 5 mL d'eau distillée ou déminéralisée. Dans le cas des petites saisies, utiliser 0,1 g de substance et 0,5 mL d'eau.

Étape 2: Dissoudre une partie (à peu près 1 g) de la poudre ou de la substance dans environ 5 mL d'éthanol. Dans le cas des petites saisies, utiliser

0,1 g de substance et 0,5 mL d'éthanol. Cette opération montrera la présence d'éventuelles matières insolubles dans l'éthanol, comme les glucides. Ces derniers sont en effet peu solubles dans l'éthanol.

Notes d'analyse

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

5.3.1.5 Tests anioniques

Les tests anioniques pratiqués à des fins de criminalistique se servent en général des valeurs de solubilité correspondant à certaines réactions pour lesquelles les résultats sont déterminés par la présence (ou l'absence) et la solubilité d'un précipité.

La cocaïne sel de chlorhydrate est de loin la substance la plus souvent rencontrée dans les produits à base de cocaïne, alors que les sels de sulfate y sont rarement présents, sauf dans la pâte de coca. Les résultats de ce test doivent, si possible, être confirmés par une spectroscopie infrarouge et/ou par des méthodes de diffraction des rayons X.

Chlorures — Test au nitrate d'argent

Réactif:

Dissoudre 1 g de nitrate d'argent dans 20 mL d'eau distillée (afin d'obtenir une solution aqueuse de nitrate d'argent à 5%).

Méthode:

Dissoudre une petite quantité de substance solide dans de l'eau distillée. Tester le pH à l'aide d'un papier indicateur et, si nécessaire, acidifier la solution avec quelques gouttes d'acide nitrique. Ajouter une ou deux gouttes de réactif et observer l'éventuelle formation d'un précipité. Si un précipité blanc ou jaune apparaît, ajouter de l'ammoniaque jusqu'à ce que la solution devienne basique.

Résultats:

Mélangée à une solution de nitrate d'argent, une solution à base de chlorure provoque la formation d'un précipité caillebotté insoluble dans l'acide nitrique. Après

avoir été lavé à l'eau, ce précipité est soluble dans une solution d'ammoniaque, à partir de laquelle il peut être transformé à nouveau en précipité par addition d'acide nitrique.

Sulfates — Test au chlorure de baryum

Réactif:

Dissoudre 1 g de chlorure de baryum dans 10 mL d'eau distillée (afin d'obtenir une solution aqueuse de chlorure de baryum à 10%).

Méthode:

Dissoudre une petite quantité de substance dans de l'eau distillée, acidifier la solution avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué puis ajouter une ou deux gouttes de réactif.

Résultats:

Mélangée à une solution de chlorure de baryum, une solution à base de chlorure provoque la formation d'un précipité blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Notes d'analyse

- Il est essentiel de laver le précipité à l'eau avant d'effectuer le test de dissolution de celui-ci afin d'éliminer tous les anions solubles (qui n'ont pas précipité).
- Il convient d'effectuer simultanément un test avec un blanc afin d'éviter les faux positifs.

5.3.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)

La CCM est une technique fréquemment utilisée pour séparer et identifier les drogues fabriquées dans des conditions illicites. Elle est peu coûteuse, rapide, sensible (moins d'un milligramme d'analyte est nécessaire), souple quant au choix des phases mobile et stationnaire et peut être utilisée pour un large éventail de substances, sous forme de bases ou de sels, des plus polaires jusqu'aux substances apolaires.

Plaques CCM (phase stationnaire)

Couche: Gel de silice G d'une épaisseur de 0,25 mm et contenant un indicateur inerte qui émet une fluorescence lorsqu'il est soumis à des UV d'une longueur d'onde de 254 nm (gel de silice GF254).

Taille habituelle des plaques: 20 x 20 cm, 20 x 10 cm, 10 x 5 cm (cette dernière doit être utilisée en plaçant le côté de 10 cm de longueur verticalement par rapport à la cuve chromatographique).

Les plaques préparées par l'analyste doivent être activées avant usage en les plaçant dans une étuve à 120 °C pendant 10 à 30 minutes. Les plaques sont ensuite disposées sur du gel de silice bleu dans un dessiccateur exempt de graisse. Pour les plaques vendues dans le commerce, l'activation par chauffage n'est pas nécessaire.

Méthodes

Systèmes solvants

Préparer les systèmes solvants (système A, B, et C, présentés dans le tableau 2) de manière la plus précise possible à l'aide de pipettes, de dispensettes et d'éprouvettes graduées. Laisser le système solvant dans la cuve suffisamment longtemps pour que la saturation de la phase vapeur soit achevée avant d'effectuer l'analyse (avec des cuves doublées de papier adsorbant, cela prend environ cinq minutes).

Tableau 2: Systèmes solvants adaptés à l'analyse de la cocaïne

Système	*Solvants*	*Pourcentage de solvant (en volume)*
Système A	Chloroforme	25
	Dioxanne	60
	Acétate d'éthyle	10
	Ammoniaque (à 29 %)	5
Système B	Méthanol	100
	Ammoniaque (à 29 %)	1,5
Système C	Cyclohexane	75
	Toluène	15
	Diéthylamine	10

Préparation des solutions étalons et de la solution à examiner

Ces solutions sont préparées à une concentration de 1 mg/mL dans du méthanol. Que l'étalon de cocaïne soit un sel ou une base est sans importance car, sur les plaques CCM, les composés migrent comme la base libre.

Dépôt et développement

Déposer des touches distinctes de 1 µL et de 5 µL d'aliquots de la solution à examiner, de 2 µl des solutions étalons et de 2 µL de solvant (à titre de contrôle négatif) sur la plaque CCM. Le dépôt doit être effectué avec soin afin de ne pas endommager la surface de la plaque.

Notes d'analyse

- Le point de départ de la migration, c'est-à-dire la « ligne de dépôt », doit être situé à 2 cm du bord inférieur de la plaque.
- La distance entre les applications de l'échantillon (touches) doit être d'au moins 1 cm et les dépôts ne doivent pas être effectués à moins de 1,5 cm des bords latéraux de la plaque.
- Pour éviter l'apparition de taches diffuses au cours du développement, les touches d'échantillon doivent être aussi petites que possible (2 mm). À cette fin, déposer la solution sous forme d'aliquots plutôt qu'en la déversant en une seule fois.
- Laisser sécher les dépôts et placer la plaque dans la cuve saturée de solvant (la saturation de la phase vapeur est obtenue grâce à des tampons saturés de solvant ou à du papier filtre qui double les parois de la cuve).
- Retirer la plaque de la cuve de développement dès que le solvant atteint la ligne de développement (située à 10 cm de la ligne de dépôt) tracée au préalable; sinon des taches diffuses apparaîtront.

Révélation/détection

Les plaques doivent être séchées avant révélation. On peut laisser le solvant s'évaporer à température ambiante ou procéder à un séchage par air chaud pulsé. Dans ce dernier cas, il faut s'assurer qu'aucun composé intéressant n'est thermolabile. Pour que les couleurs apparaissent correctement, il faut obligatoirement éliminer de la plaque toute trace d'ammoniaque ou d'autres bases.

Méthodes de révélation

A. Lumière UV à 254 nm

On observe des taches sombres sur fond vert.

B. Réactif: iodoplatinate de potassium acidifié

Dissoudre 0,25 g de chlorure platinique et 5 g d'iodure de potassium dans de l'eau distillée et compléter jusqu'à 100 mL; ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré à la solution obtenue. La cocaïne apparaît sous forme de tache bleue lorsque l'on vaporise du réactif sur la plaque.

C. Réactif de Dragendorff (Munier)

Solution 1: Dissoudre 2 g de sous-nitrate de bismuth dans 25 mL d'acide acétique (glacial) concentré et ajouter 100 mL d'eau distillée.

Solution 2: Dissoudre 40 g d'iodure de potassium dans 100 mL d'eau distillée.

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

de Dragendorff. La cocaïne apparaît sous forme de tache orange lorsque l'on vaporise du réactif sur la plaque.

Interprétation

Après révélation, marquer la position des taches (au crayon, par exemple) et calculer les valeurs du rapport frontal (R_f).

$$R_f = \frac{\text{Distance de migration: de l'origine au centre de la tache}}{\text{Distance de développement: de l'origine au front du solvant}}$$

Résultats

	Système solvant (R_f 100)		
Composé	*A*	*B*	*C*
Cocaïne	81	59	56
Ecgonine	0	84	0
Méthylecgonine	61	65	44
Benzoylecgonine	0	25	0
Cinnamoylcocaïne	83	59	51
Tétracaïne	63	56	25
Benzocaïne	77	80	11
Lidocaïne	77	69	40-55 (t)*
Péthidine	61	49	69
Méthaqualone	81	78	38
Méthadone	75	31-45 (t)*	74
Procaïne	61	55	8-16 (t)*

*(t): une traînée, et non une tache, apparaît sur la plaque CCM.

Notes d'analyse

- Les valeurs du R_f ne sont pas toujours reproductibles en raison de petites différences dans la composition et dans l'activation des plaques, dans les systèmes solvants, dans la saturation de la cuve ou dans la distance de développement. Par conséquent, les valeurs du R_f fournies ne constituent qu'une indication du comportement chromatographique des substances considérées.
- Il est indispensable que les étalons de référence soient appliqués simultanément sur la même plaque.
- Pour les besoins de l'identification, il faut toujours tenir compte à la fois de la valeur du R_f et de la couleur des taches après vaporisation des révélateurs adéquats.

5.3.3 Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CPG/SM)

La CPG/SM est l'une des techniques les plus fréquemment employées pour identifier les échantillons de drogue soumis à une analyse médico-légale. Cette technique composite allie le pouvoir de séparation et la sensibilité de la CPG à la prise en compte de la spécificité de l'analyte en spectroscopie. Elle peut fournir des données spectrales très précises sur chacun des composés d'un mélange complexe qui n'a pas préalablement subi de séparation.

Préparation de l'échantillon et procédure d'extraction

Pulvériser et homogénéiser les échantillons solides à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Extraire la quantité nécessaire de substance à l'aide du solvant adéquat [par exemple, méthanol, chloroforme ou mélange méthanol-chloroforme (1/1)] afin d'obtenir une solution à examiner d'une concentration de 1 mg/ml. Certains échantillons et analytes peuvent imposer le recours à d'autres solvants ou à des mélanges de solvants.

Préparation des solutions étalons

Préparer une solution étalon de cocaïne à une concentration de 1 mg/mL à l'aide du solvant adéquat [par exemple, méthanol, chloroforme ou mélange méthanol-chloroforme (1/1)].

Préparation de l'étalon interne, par exemple du benzopinacolone (s'il est nécessaire de verrouiller les temps de rétention)

Dissoudre 50 mg de triphényl-2,2,2 acétophénone (benzopinacolone) dans 1 L du solvant adéquat [par exemple, chloroforme ou mélange chloroforme-méthanol (1/1)]. Ajouter un aliquot de l'étalon interne à la solution à examiner et à la solution étalon s'il est nécessaire de verrouiller les temps de rétention.

Conditions de fonctionnement de la CPG/SM

Four du chromatographe:	température des colonnes fixée initialement à 60 °C, maintenue constante pendant trois minutes immédiatemment après injection, portée progressivement à 300 °C à la vitesse de 40 °C/mn et maintenue à la température finale pendant six minutes.
Colonnes:	DB-5MS, HP-5MS, 30 m x 250 µm; épaisseur de film 0,25 µm
Injection:	Mode: sans division (débit de fuite de 60 mL/mn au bout de 30 s) ; température = 240 °C
Gaz vecteur:	Hélium, 1mL/mn, débit constant.
Détecteur:	Mode d'ionisation: électronique, 70 eV;
Température ligne de transfert:	300 °C;

Température de la source d'ionisation:	230 °C.
Paramètres de la SM:	Durée d'élution 3,00 minutes;
Mode d'acquisition:	TIC;
Gamme d'uma:	40 — 450; durée d'acquisition: 1 s

Note: Les conditions ci-dessus peuvent être modifiées dès lors qu'une validation adéquate est effectuée.

Résultats

L'identification est effectuée en comparant le temps de rétention et le spectre de masse de l'analyte à ceux d'un étalon de référence. Tous les composés identifiés par CPG/SM et signalés par l'analyste doivent être comparés au spectre de masse de l'étalon de référence adéquat, obtenu de préférence sur le même appareil et dans les mêmes conditions de fonctionnement. Les bibliothèques de spectres de masse commerciales et les spectres établis manuellement ne doivent être utilisés qu'à titre de référence.

En SM, les temps de rétention pour la cocaïne et les adultérants connus en appliquant les conditions de fonctionnement ci-dessus sont les suivants:

Composé	*GC RT (mn)*	*Base, P1, P2, M^+ ions (m/z)*
Benzocaïne	7,59	120, 165M^+, 92, 65
Phénacétine	7,97	108, 109, 179M^+
Caféine	8,40	194M^+, 109, 55, 67
Lidocaïne	8,53	86, 58, 30, 234M^+
Lévamisole	8,83	204M^+, 148, 73, 101
Procaïne	8,91	86, 99, 120, 236M^+
Cocaïne	*9,36*	*82, 182, 94, 303M^+*
Benzopinacolone (étalon interne)	11,11	243, 165, 105, 348M^+
Hydroxyzine	11,83	201, 165, 299, 374M^+
Diltiazem	12,36	58, 71, 73, 414M^+

5.3.4 Chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec détection par ionisation de flamme (CPG/FID)

L'appareil de CPG de choix pour les analyses de routine est le chromatographe en phase gazeuse doté de colonnes capillaires dont le diamètre intérieur est compris entre 0,2 et 0,32 mm. La technique de la colonne à remplissage ne figure plus dans le présent manuel car, aujourd'hui, les chromatographes en phase gazeuse sont généralement équipés de

colonnes capillaires. On trouvera des informations sur l'utilisation de cette technique pour l'analyse de la cocaïne dans une précédente édition du manuel.

La méthode d'analyse quantitative de la cocaïne par CPG/FID présentée ci-après ne nécessite pas de dérivatisation et est décrite ici dans un cadre général.

Méthode de l'étalon unique sans dérivatisation [13]

Dans cette méthode, on ne prépare qu'une seule solution étalon de cocaïne, à une concentration similaire à la concentration supposée de l'analyte.

Préparation de la solution étalon interne

Dissoudre du chlorhydrate d'isopropylcocaïne dans du chloroforme à une concentration de 1,0 mg/mL. Cette solution doit être conservée à 4 °C lorsqu'elle n'est pas utilisée. Elle peut être stockée à cette température pendant un an sans dégradation décelable. La solution doit être portée à température ambiante avant utilisation. Chaque analyse nécessite 5 mL de liquide.

Préparation de la solution étalon

Peser avec précision 20 mg d'un étalon de cocaïne (chlorhydrate ou base) et les mettre dans un erlenmeyer de 50 mL. Verser précisément 5 mL de la solution étalon interne dans la fiole puis 20 mL de chloroforme contenant 50 µL de diéthylamine. Laisser reposer la solution pendant cinq minutes puis en injecter 1 ou 2 µL dans le chromatographe en phase gazeuse.

Préparation de la solution à examiner

Obtenir un échantillon représentatif des substances saisies. Réduire en poudre fine et homogénéiser. Peser avec précision une quantité de substances saisies contenant à peu près 20 mg de chlorhydrate de cocaïne et la mettre dans un erlenmeyer de 50 mL. Verser précisément 5 mL de la solution étalon interne dans la fiole puis 20 mL de chloroforme contenant 50 µL de diéthylamine. Laisser reposer la solution pendant cinq minutes puis en injecter 1 ou 2 µL dans le chromatographe en phase gazeuse.

Conditions de fonctionnement de la CPG

Détecteur:	FID
Colonnes:	HP-1 ou équivalent, longueur 30 m, Ø intérieur 0,25 mm, épaisseur de film 0,25 µm
Gaz vecteur:	Hydrogène 1,1 mL/mn
Température de l'injecteur:	280 °C
Température du détecteur:	280 °C
Température du four:	250 °C

Température du four:	250 °C
Voume d'injection:	2 µL
Rapport de division:	25:1
Durée d'analyse:	7 mn

Calculs

Le pourcentage de cocaïne (sous forme de base) contenue dans l'échantillon peut être calculé à l'aide de la formule générale ci-après:

$$\text{Teneur (\%)} = \frac{Méch_{calc}}{Méch_{nom}} \times 100$$

où

$$Méch_{calc} = \frac{RAP_{éch}}{RAP_{étal}} \times M_{étal} = \text{masse calculée de l'analyte présent dans l'échantillon}$$

$$Méch_{nom} = \text{masse d'échantillon utilisée pour préparer la solution à examiner}$$

$$RAP_{éch} = \frac{\text{Aire du pic de cocaïne dans la solution à examiner}}{\text{Aire du pic de l'étalon interne dans la solution à examiner}}$$

$$RAP_{étal} = \frac{\text{Aire du pic de cocaïne dans la solution étalon}}{\text{Aire du pic de l'étalon interne dans la solution étalon}}$$

$$M_{étal} = \text{masse d'étalon (sous forme de base) utilisée pour préparer la solution étalon}$$

Résultats

L'ordre d'élution et les temps de rétention relatifs correspondants pour la cocaïne sont les suivants:

Composé	*Temps de rétention relatif (en mn)*
Ester méthylique d'ecgonine	0,48
Benzocaïne	0,49
Acétaminophène	0,52
Caféine	0,61
Lidocaïne	0,65
Procaïne	0,76
Cocaïne	1,00
Isopropylcocaïne (étalon interne)	1,14
cis-cinnamoylcocaïne	1,36
trans-cinnamoylcocaïne	1,78
Benzoylecgonine	1,89

Notes d'analyse

- Cette méthode peut être adaptée à plusieurs étalons en diluant successivement plusieurs aliquots d'une solution mère (solution étalon concentré) de cocaïne dans la solution étalon interne à l'aide de fioles jaugées.
- L'utilisation d'un étalon interne structurellement apparenté à la cocaïne, comme l'isopropylcocaïne, permet d'obtenir une précision et une exactitude maximales. Si l'on n'en dispose pas, on peut le remplacer par du n-eicosane, du n-tétracosane ou du tétraphényléthylène. Il est nécessaire de choisir un solvant adapté afin que l'étalon interne et l'échantillon de cocaïne soient entièrement dissous.

5.3.5 Chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP)

Comme la CPG, la CLHP est une technique de séparation importante fréquemment utilisée pour analyser des drogues. Pour faciliter la préparation de l'échantillon et améliorer la reproductibilité et la détectabilité, il est recommandé d'analyser la cocaïne par chromatographie en phase inverse. La colonne la plus universelle et la plus polyvalente est une colonne en silice greffée octadécyle (C18). Il convient de tenir compte de la longueur, du diamètre, de la taille des particules, de la porosité et du taux de carbone des colonnes existantes avant d'effectuer un choix définitif.

Étant donné que l'analyste dispose d'un large choix possible de phases stationnaires et de phases mobiles, la méthode quantitative par CLHP décrite ci-après peut être modifiée pour en améliorer les performances. Toutes les méthodes doivent être correctement validées et/ou vérifiées avant d'être utilisées en routine.

Méthode

Préparation de la solution de cocaïne étalon et de la solution de cocaïne à examiner

Dissoudre une quantité adéquate d'étalon ou d'échantillon dans la phase mobile afin d'aboutir à une concentration de cocaïne comprise entre 0,05 et 0,5 mg/mL.

Les solutions mère et étalons doivent être préparées à partir d'étalons de référence. La concentration de cocaïne dans les étalons de travail doit correspondre à la plage linéaire du détecteur et s'élever à environ 80-120 % de la concentration cible. Il est souhaitable d'effectuer un étalonnage multipoint mais on peut se contenter de n'utiliser qu'un seul étalon.

Conditions chromatographiques

Colonne:	C18 Hypersil (ou équivalent), 160 mm x 5,0 mm de Ø intérieur
Phase mobile:	méthanol: eau: acide phosphorique à 1 %: n-hexylamine (300:700:1000:14 en volume; pH = 2,5)
Débit:	2,0 mL/mn (il convient d'appliquer un débit plus lent pour les petites colonnes et lorsque la taille des particules est petite)
Détection:	UV à 230 nm
Volume d'injection:	5-20 µL

Quantification

L'étalonnage peut être effectué à l'aide d'un étalon externe ou interne. Pour effectuer une quantification en CLHP, il est recommandé de se servir de l'aire des pics car ces derniers peuvent être élargis (diminution de la hauteur d'un pic) du fait d'une détérioration de la phase stationnaire, ce qui empêche d'utiliser les hauteurs de pic pour les mesures.

Résultats

L'ordre d'élution et les facteurs de rétention (k) correspondants sont les suivants:

Composé	*Facteur de rétention (k)*
Procaïne	0
Lidocaïne	0,79
Cocaïne	2,68

Benzoylecgonine	5,68
cis-cinnamoylcocaïne	6,30
Amylocaïne	7,19
Butacaïne	8,97
trans-cinnamoylcocaïne	10,65
Benzocaïne	20,06

5.3.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La FTIR permet de confirmer l'identité d'une substance. Il est donc possible de parvenir à une identification certaine de la cocaïne grâce à l'unicité de son spectre. Le spectre infrarouge des poudres qui, grâce à l'analyse chromatographique antérieure, ont été jugées relativement pures peut être obtenu directement à l'aide d'une pastille de KBr afin de le comparer à celui de la cocaïne base ou sel de chlorhydrate.

Notes d'analyse

- La technique des pastilles de KBr consiste à réduire un échantillon sec en poudre très fine puis à mélanger à peu près 2 mg de l'échantillon homogénéisé à 200 mg de bromure de potassium soigneusement séché et broyé. Ce mélange est ensuite pressé afin d'obtenir une fine pastille transparente.
- Le bromure de potassium doit être de « qualité infrarouge » et séché à 105 °C pendant au moins une heure. Il peut être conservé dans un dessiccateur contenant un déshydratant puissant (gel de silice) ou laissé dans le four puis retiré en temps utile.

Résultats

Les principaux pics apparaissent aux nombres d'onde (en cm^{-1}) suivants, lesquels sont indiqués par ordre décroissant d'absorbance. Cette séquence peut toutefois varier d'un échantillon à l'autre.

Composé	*Nombres d'onde des principaux pics*
Cocaïne base	1 275, 1 700, 1 106, 1 728, 710, 1 040 et 1 280 cm^{-1}
Cocaïne HCl	1 712, 1 730, 1 276, 1 230 (pic latéral), 732, 1 106, 1 075 et 1 025 cm^{-1}

Les cinnamoylcocaïne *cis* et *trans* peuvent être distinguées par les caractéristiques suivantes:

- La forte absorbance à 1 320 cm^{-1} dans le spectre de la *trans*-cinnamoylcocaïne est absente de la *cis*-cinnamoylcocaïne.

- Dans le spectre de la *trans*-cinnamoylcocaïne, l'absorbance à 1 625 cm^{-1} est à peu près comparable à l'absorbance à 1 745 et à 1 695 cm^{-1}, tandis que dans le spectre de la *cis*-cinnamoylcocaïne, l'absorbance à 1 625 cm^{-1} est plus faible que l'absorbance à 1 745 et à 1 715 cm^{-1}.

5.3.7 Spectrophotométrie dans l'ultraviolet

La cocaïne présente les pics d'absorption suivants en milieu acide aqueux: 233 nm (coefficient d'extinction molaire = 430) et 275 nm.

5.4 Analyse des énantiomères de la cocaïne

La formule développée de la cocaïne permet de prévoir l'existence de quatre paires d'énantiomères. Chaque membre d'une paire donnée d'énantiomères a une relation diastéréoisomérique avec des membres de chacune des autres paires. Tous les diastéréoisomères ont été synthétisés et leurs configurations et conformations déterminées par diverses méthodes. La *l*-cocaïne est le seul énantiomère de la cocaïne qui existe à l'état naturel.

De nombres méthodes ont été mises au point dans le but de distinguer les énantiomères de la cocaïne étant donné que, dans certaines pays, le seul énantiomère placé sous contrôle est la *l*-cocaïne. On trouvera ci-après une description détaillée de la technique de la réaction microcristalline.

Réaction microcristalline

Réactifs

Dissoudre 10 mg d'acide di-*p*-toluoyl *d*-tartrique (ATDT) dans 1 mL d'éthanol dans une fiole jaugée de 10 mL. Ajouter 1 mL de glycérine et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Dissoudre 10 mg d'acide di-*p*-toluoyl *l*-tartrique (ATLT) dans 1 mL d'éthanol dans une fiole jaugée de 10 mL. Ajouter 1 mL de glycérine et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Notes d'analyse

- Des cristaux se forment dans ces réactifs après trois mois environ. Des solutions fraîches doivent être préparées si les anciennes ne donnent pas de résultats avec de la cocaïne authentique.
- Si la cocaïne n'est pas présente sous forme de sel de chlorhydrate, elle doit être transformée pour aboutir à cette forme.

Méthode

Verser une goutte de réactif sur une lame de microscope puis ajouter une petite quantité d'échantillon au réactif et mélanger les deux. Observer les cristaux obtenus au microscope à un grossissement d'environ 100.

Résultats

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

Dans le cas de l'ATLT, le chlorhydrate de *l*-cocaïne donne immédiatement des cristaux gris-blanc. Ces cristaux ont des formes variées: multitude d'aiguilles séparées, touffes, forme en éventail, gerbes.

Le chlorhydrate de *d*-cocaïne forme des cristaux qui sont tout à fait à l'opposé de ceux du chlorhydrate de *l*-cocaïne, c'est-à-dire qu'après une minute environ il donne des rosettes presque parfaitement symétriques dans le cas de l'ATLT et des cristaux qui peuvent aller des aiguilles séparées aux touffes, aux formes en éventail et aux gerbes dans le cas de l'ATDT.

Autres méthodes qui permettent de différencier les énantiomères de la cocaïne

Il existe plusieurs autres méthodes et techniques (par exemple la CLHP, la CPG, la CPG/SM, la CCM, la spectroscopie infrarouge ou la RMN) qui permettent de distinguer les énantiomères de la cocaïne et qui ne figurent pas dans le présent manuel. Pour plus d'informations, veuillez consulter les références [15], [16] et [17].

6. Références

1. O'Neil, M. J., (Ed.). (2006) *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals,* 13e édition, New Jersey: Merck.

2. Moffat A. C., Osselton M. D. et Widdop B, (2004) Clarke's *Analysis of Drugs and Poisons*, 3e édition, Pharmaceutical Press.

3. Casale J. F. et Klein R. F. X., Illicit production of cocaine, *Forensic Science Review*; 5 (1993) 95-107.

4. Patent US 7,855,296 B1 Dec 21, 2010 *Method for synthesizing 2-carbo-methoxytropinone*, Vladimir F. Kuznetsov; Cody, Wyoming (États-Unis)

5. Turner C. E., Ma C. Y. et Elsohly M. A, Constituents of erythroxylon coca II. Gas chromatographic analysis of cocaine and other alkaloids in coca leaves. *Journal of Ethnopharmacology*, 3 (1981) 293-298.

6. Bieri S., Brachet A., Veuthey J. et Christen P., Cocaine distribution in wild Erythroxylum species. *Journal of Ethnopharmacology*, 103 (2006) 439-447.

7. Jenkins A. J., Llosa T., Montoya I. et Cone E. J., Identification and quantitation of alkaloids in coca tea. *Forensic Science International*, 77 (1996) 179-189.

8. SWGDRUG, Recommandations du Groupe de travail scientifique sur l'analyse des drogues saisies (SWGDRUG), www.swgdrug.org

9. *Méthodes rapides d'analyse des drogues donnant lieu à des abus* (ST/NAR/13/REV.1), Nations Unies, New York (1996).

10. Tsumura Y., Mitome T. et Kimoto S., False positives and false negatives with a cocaine-specific field test and modification of test protocol to reduce false decision. *Forensic Science International*, 155 (2005) 158-164.

11. Grant F. W., Martin C. et Quackenbush R. W., A simple sensitive specific field test for cocaine based on the recognition of the odour of methyl benzoate as a test product. *Bulletin on Narcotics*, 27 (1975) 33-35.

12. Swiatko J., De Forest P. R. et Zedeck M. S., Further studies on spot tests and microcrystal tests for identification of cocaine. *Journal of Forensic Sciences*, 48 (3) (2003) 581-585.

13. Piñero E. L. et Casale J. F., Quantitation of cocaine by gas chromatography-flame ionization detection utilizing isopropylcocaine as a structurally related internal standard. *Microgram Journal*, 4 (1-4) (2006), 47-53.

14. Gill R., Abbott R. W. et Moffat A.C, High-performance liquid chromatography systems for the separation of local anaesthetic drugs with applicability to the analysis of illicit cocaine samples. *Journal of Chromatography*, 301 (1984) 155-163.

15. Olieman C., Maat L. et Beyerman H. C., Analysis of cocaine, pseudococaine, allococaine and allopseudococaine by ion-pair reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 98 (10) (1979) 501-502.

16. Lewin A. H., Parker S. R. et Carroll F. I., Positive identification and quantitation of isomeric cocaines by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 193 (3) (1980) 371-380.

17. Allen A. C., Cooper D. A., Cottreli R. C. et Kiser W. O., The cocaine diastereoisomers. *Journal of Forensic Sciences*, 26 (1) (1981) 12-26.

ONUDC
Office des Nations Unies
contre la drogue et le crime

Centre international de Vienne, Boîte postale 500, 1400 Vienne, Autriche
Téléphone: (+43-1) 26060-0, Télécopie: (+43-1) 26060-5866, www.unodc.org

Publication des Nations Unies
ST/NAR/7/REV.1

V.12-52621—Décembre 2012