

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 542.61

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-4-422-430>

Поступило в редакцию 31.03.2021

Received 31.03.2021

О. Н. Михнюк¹, С. М. Лещев²

*¹Государственный институт повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов
Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь*

²Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

**ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
НАРКОТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ И ПСИХОТРОПНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ОБЪЕКТАХ СЛОЖНОГО МАТРИЧНОГО СОСТАВА**

(Представлено членом-корреспондентом Д. В. Свиридовым)

Аннотация. Проведено сравнение возможностей двух методов экстракционно-хроматографического определения наркотических средств и психотропных веществ в различных объектах (сиропы, мази, таблетки, растительные смеси и т. д.), часто применяемого в практике таможенной и судебной экспертизы скринингового метанольного метода и предложенного экстракционного метода, основанного на использовании водной фазы (в частности, водных растворов солей) для предварительного эффективного разделения аналита и матричных компонентов. В экстракционных системах гексан–вода, гексан–водные растворы неорганических солей (хлорид натрия, гидрофосфат калия и карбонат калия), хлороформ–вода с использованием метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии определены константы распределения (*P*) органических оснований – наркотических средств и психотропных веществ (N-метилэфедрин, метамфетамин, амфетамин, метадон, дигидрокодеин, гидрокодон, оксикодон, кетамин, золпидем кокаина, фентанил, гармина, гармалина). На основании полученных экстракционных характеристик аналитов и матричных компонентов обоснован выбор оптимальных экстрагентов и условий экстракции, обеспечивающих максимальную эффективность разделения аналитов и матричных компонентов, а также концентрирование аналита. Показано, что применение экстракции с использованием воды и водных растворов солей обеспечивает как резкое снижение предела обнаружения (с 10^{-3} до 10^{-7} моль/дм³) по сравнению с метанольным методом, так и стабильное функционирование хроматографического оборудования за счет удаления термонестабильных и других матричных компонентов.

Ключевые слова: экстракционно-хроматографические методики, экстракция метанолом, экстракционная очистка, наркотические средства, психотропные вещества

Для цитирования. Михнюк, О. Н. Экстракционно-хроматографическое определение наркотических средств и психотропных веществ в объектах сложного матричного состава / О. Н. Михнюк, С. М. Лещев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 4. – С. 422–430. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-4-422-430>

Olga N. Mikhniuk¹, Sergey M. Leshchev²

*¹State Institute for Advanced Training and Retraining of Customs Authorities of the Republic of Belarus, Minsk,
Republic of Belarus*

²Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

**EXTRACTION-CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF NARCOTIC DRUGS
AND PSYCHOTROPIC SUBSTANCES IN OBJECTS OF COMPLEX MATRIX COMPOSITION**

(Communicated by Corresponding Member Dmitry V. Sviridov)

Abstract. A comparison of the capabilities of two methods for extraction-chromatographic determination of narcotic drugs and psychotropic substances in various objects (syrups, ointments, tablets, herbal mixtures, etc.), the screening methanol method commonly used in the practice of customs and forensic examination and the proposed extraction method

based on the use of water phase (in particular, water solutions of salts) for preliminary effective separation of analytes from matrix components was made. In extraction systems of hexane–water, hexane–aqueous solutions of inorganic salts (sodium chloride, dipotassium phosphate and potassium carbonate), chloroform–water, the method of gas chromatography – mass spectrometry was used to determine the distribution constants (P) of organic bases – narcotic drugs and psychotropic substances (N-methylephedrine, methamphetamine, amphetamine, methadone, dihydrocodeine, hydrocodone, oxycodone, ketamine, cocaine zolpidem, fentanyl, harmine, harmaline). Based on the obtained extraction characteristics of analytes and matrix components, the optimal extractants and extraction conditions, which ensure the maximum efficiency of separation of analytes and matrix components, as well as the concentration of the analyte were substantiated. The use of extraction using water and aqueous solutions of salts provides both a sharp decrease in the detection limit (from 10^{-3} to 10^{-7} mol/dm³) in comparison with the methanol method and stable working of chromatographic equipment due to the removal of thermally unstable matrix components was shown.

Keywords: extraction-chromatographic techniques, methanol extraction, extraction purification, narcotic drugs, psychotropic substances

For citation. Mikhniuk O. N., Leshchev S. M. Extraction-chromatographic determination of narcotic drugs and psychotropic substances in objects of complex matrix composition. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 4, pp. 422–430 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-4-422-430>

Введение. Хроматографические методы широко применяются для определения наркотических средств и психотропных веществ в различных объектах (мази, сиропы, растительное сырье, мед, марки, кровь, моча и т. д.). Такие объекты, как правило, достаточно сложны по составу и содержат различные матричные компоненты (крахмал, стеарат магния, карбоксиметилцеллюлозу, сахара, фитостерины, белки, растительные масла и т. д.).

Для извлечения наркотических средств и психотропных веществ из различных объектов в экспертной практике широко используют скрининговый метанольный метод [1; 2], основанный на экстракции аналитов метанолом, после чего метанольный экстракт хроматографируется. Этот метод чаще всего применяется для извлечения веществ из твердых объектов, таких как порошки и таблетки, и характеризуется быстротой и простотой, а также возможностью серийного анализа множества объектов. Недостатком метода является то, что метанол хорошо растворяет большинство органических соединений, в том числе матричные компоненты объектов, содержащих наркотические средства и психотропные вещества. Поэтому для количественного определения микроколичеств веществ сложных по составу объектов этот метод часто непригоден из-за потери аналитического сигнала определяемого компонента ввиду его поглощения сигналами матрицы даже в условиях масс-детектирования [3].

В анализе жидких по природе объектов для извлечения веществ применяют эмпирический подход, заключающийся в экстракции исследуемых объектов хлороформом, диэтиловым эфиром, этилацетатом либо другим органическим растворителем с добавлением аммиака. Указанные методы применяются, как правило, с целью установления присутствия или отсутствия вещества в объекте без учета селективности и эффективности экстракции аналитов и матричных компонентов, поэтому в таких случаях возможны ложноотрицательные результаты.

В связи с этим необходимо обеспечить надежное отделение как гидрофобных, так и гидрофильных матричных компонентов от аналитов, являющихся органическими основаниями. Как показали выполненные ранее исследования, наиболее селективное отделение аналитов может быть реализовано в системах гексан–вода или гексан–водный раствор соли [4; 5]. Аналит в этих условиях может быть легко переведен в неэкстрагируемую соль и эффективно очищен от гидрофобных, а затем и гидрофильных примесей. При этом выбор оптимальных условий разделения аналита и матричных компонентов проводится на основе величин их констант и коэффициентов распределения. В [6] указанным выше подходом проиллюстрирована возможность извлечения из водных растворов и их последующего хроматографического определения некоторых гидрофильных наркотических средств и психотропных веществ.

Цель настоящей работы состоит в определении экстракционных характеристик ряда органических оснований – наркотических средств и психотропных веществ, и иллюстрации на основе полученных данных эффективности экстракционного выделения веществ из различных объектов с их последующим хроматографическим определением.

Материалы и методы исследования. Для эксперимента использовали органические растворители: *n*-гексан, «х. ч.», хлороформ, «х. ч.»; минеральные соли: карбонат калия, «ч. д. а.», хлорид натрия, «ч. д. а.», гидрофосфат калия, «ч. д. а.»; наркотические средства и психотропные вещества: *N*-метилэфедрин, метамфетамин, амфетамин, метадон, дигидрокодеин, гидрокодон, кетамин, золпидем, кокаин, фентанил, гармин, гармалин; объекты экспертизы, имеющие сложную матрицу: растительный препарат, содержащий траву эфедры, карамельные леденцы, содержащие экстракт коки, высушенные измельченные галлюциногенные грибы Псилоцибе (лат. *Psilocybe*).

Все исследуемые вещества были выделены из объектов экспертизы в микроколичествах [7]. Эксперимент проводился на базе Таможенной лаборатории УО «Государственный институт повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь».

Согласно республиканскому перечню из приведенных выше соединений самыми опасными являются метамфетамин, амфетамин, *N*-метилэфедрин, гидрокодон, гармин, гармалин, относящиеся к списку 1¹.

Для экстракции готовили растворы исследуемых веществ в гексане или хлороформе. Равновесные концентрации веществ в органической фазе варьировались от 10^{-5} до 10^{-2} моль/дм³.

Определение констант распределения (*P*) проводилось согласно [6; 8]. Для определения концентраций веществ в фазах использовался метод газовой хроматографии с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Относительное стандартное отклонение в величинах констант распределения по данным трех параллельных измерений не превышало, как правило, 5 %.

Константа распределения определяет интенсивность экстракционного процесса и позволяет легко рассчитать такие важные характеристики экстракции, как степень извлечения и кратность концентрирования. Степень извлечения (*R*) веществ рассчитывалась по уравнению

$$R = \frac{P}{P + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} 100 \%. \quad (1)$$

Количественному извлечению соответствовала величина *R*, равная 95 %.

Кратность концентрирования (*S*), необходимого при определении малых количеств веществ при $R = 0,95$, представляет собой

$$S \leq \frac{P}{19}. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение. Поскольку величины *P* определяют эффективность извлечения и концентрирования веществ из водных растворов, рассмотрим величины *P* изученных соединений в системах гексан–вода, гексан–водные растворы солей и хлороформ–вода (таблица).

Из таблицы следует, что некоторые из изученных веществ могут быть полностью извлечены гексаном (гармалин, кокаин, фентанил), остальные вещества гексаном извлекаются умеренно или плохо. Поэтому для увеличения полноты извлечения и сохранения селективности экстракции необходимо применять высаливание. Введение соли в систему позволяет для абсолютного большинства веществ достигнуть величин *P*, достаточных для полного извлечения ($P \geq 19$). При этом ввиду инертности гексана достигается максимальная эффективность разделения аналита и гидрофильных матричных компонентов. В то же время имеются вещества, которые не удается перевести в гексан даже при концентрации соли, близкой к насыщению (например, псевдоэфедрин, золпидем). В этом случае можно применить многократную экстракцию гексаном (1) или использовать более активно экстрагирующий растворитель. Системы с участием гексана наиболее рационально применять для извлечения микроколичеств аналитов в сложных по составу объектах. Это связано с тем, что при определении микроколичеств веществ сигналы гидрофиль-

¹ Об установлении республиканского перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих государственному контролю в Республике Беларусь [Электронный ресурс]: постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь, 11 февр. 2015 г., № 19 // Национальный правовой Интернет-портал Республики Беларусь. – Режим доступа: <https://pravo.by/document/?guid=3961&p0=W21529651>. – Дата доступа: 22.09.2020.

Значения логарифмов констант распределения ($\lg P$) изученных веществ в системах гексан–вода, гексан–водные растворы солей, хлороформ–вода

The values of the logarithms of the distribution constants ($\lg P$) of the studied substances in the systems hexane–water, hexane–aqueous solutions of salts, chloroform–water

Вещество Substance	Система ($\lg P$) System ($\lg P$)										Хлороформ– вода
	Гексан– вода	Гексан–водный раствор NaCl			Гексан–водный раствор K_2HPO_4			Гексан–водный раствор K_2CO_3			
		1 М	3 М	5 М	1 М	3 М	5 М	1 М	3 М	5 М	
N-метилэфедрин	$-0,66 \pm 0,04$	$-0,46 \pm 0,05$	$-0,02 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,05$	$1,14 \pm 0,05$	>3	–	$1,28 \pm 0,08$	>3	–	$2,35 \pm 0,05$
Амфетамин	$0,62 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,05$	$1,32 \pm 0,06$	$1,86 \pm 0,09$	$1,54 \pm 0,06$	$2,97 \pm 0,05$	–	$1,72 \pm 0,05$	$3,16 \pm 0,08$	–	$2,21 \pm 0,06$
Метамфетамин	$1,41 \pm 0,05$	$1,82 \pm 0,06$	$2,49 \pm 0,05$	$3,38 \pm 0,08$	$3,06 \pm 0,02$	–	–	$3,11 \pm 0,05$	–	–	$2,63 \pm 0,08$
Метадон	$3,44 \pm 0,06$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	$4,92 \pm 0,05$
Дигидрокодеин	$-1,05 \pm 0,05$	$-0,86 \pm 0,05$	$-0,31 \pm 0,08$	$0,12 \pm 0,06$	$-0,36 \pm 0,08$	$1,14 \pm 0,05$	$2,65 \pm 0,06$	$0,01 \pm 0,02$	$1,70 \pm 0,08$	$3,52 \pm 0,06$	$1,26 \pm 0,08$
Гидрокодон	$-0,90 \pm 0,05$	–	–	–	$-0,22 \pm 0,06$	$0,97 \pm 0,09$	$2,06 \pm 0,05$	$-0,12 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0,06$	$2,26 \pm 0,08$	$1,44 \pm 0,05$
Оксикодон	$0,10 \pm 0,06$	–	–	–	$0,79 \pm 0,05$	$2,27 \pm 0,08$	–	$0,97 \pm 0,03$	$2,69 \pm 0,08$	–	$2,72 \pm 0,09$
Кетамин	$1,01 \pm 0,08$	$1,24 \pm 0,05$	$2,00 \pm 0,07$	$2,61 \pm 0,08$	$1,57 \pm 0,03$	$3,12 \pm 0,08$	–	$1,63 \pm 0,09$	$3,21 \pm 0,05$	–	$3,41 \pm 0,09$
Золпидем	$-0,85 \pm 0,06$	$-0,64 \pm 0,08$	$-0,13 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,05$	$-0,39 \pm 0,09$	$0,29 \pm 0,08$	$0,86 \pm 0,06$	$-0,52 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,09$	$0,95 \pm 0,08$	$2,89 \pm 0,05$
Кокаин	$1,25 \pm 0,05$	$1,56 \pm 0,06$	$2,11 \pm 0,02$	$2,56 \pm 0,08$	$2,63 \pm 0,03$	–	–	$2,71 \pm 0,05$	–	–	$3,36 \pm 0,08$
Фентанил	$1,08 \pm 0,06$	$1,25 \pm 0,05$	$1,55 \pm 0,08$	$1,89 \pm 0,09$	$2,02 \pm 0,03$	$2,95 \pm 0,05$	–	$2,27 \pm 0,06$	$3,14 \pm 0,08$	–	$3,24 \pm 0,05$
Гармин	$0,43 \pm 0,07$	$0,71 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,06$	$1,37 \pm 0,08$	$1,09 \pm 0,06$	$2,65 \pm 0,06$	–	$1,25 \pm 0,05$	$2,96 \pm 0,03$	–	$3,54 \pm 0,06$
Гармалин	$1,52 \pm 0,07$	$1,72 \pm 0,06$	$2,01 \pm 0,08$	$2,25 \pm 0,03$	$2,16 \pm 0,03$	–	–	$2,37 \pm 0,04$	–	–	$3,71 \pm 0,09$

ных матричных компонентов, экстрагируемых хлороформом гораздо сильнее, чем гексаном, могут накладываться на сигналы аналитов, что затрудняет или делает невозможной идентификацию последних.

Если матричный состав объекта несложен, а концентрация аналита достаточно высока, то для извлечения веществ целесообразно применять более активные растворители, например, хлороформ.

Установлено, что при замене гексана на хлороформ константы распределения всех изученных веществ резко увеличиваются. При этом наибольший рост величин P характерен для веществ, содержащих максимальное число полярных функциональных групп в молекуле. Сами величины P нивелируются, что находится в соответствии с данными, приведенными в [6; 9]. Так, при переходе от гексана к хлороформу разница в эффективности извлечения между гармином и гармалином нивелируется за счет более сильной сольватации гармина хлороформом.

В целом, константы распределения веществ для изученных систем достаточно высоки, что обеспечивает возможность 10–100-кратного концентрирования в соответствии с (2).

Логарифмы констант распределения матричных компонентов в системах гексан–вода рассчитаны с использованием метода групповых инкрементов [5; 9; 10] и оценочно составляют:

для гидрофобных компонентов: жиры – более 20, стеариновая кислота – 7;

умеренно гидрофобные компоненты: 5-гидроксиметилфурфурол (образуется при термической деструкции сахаров) менее –2;

для гидрофильных компонентов: сахараиды – менее –10, белки – менее –10, при этом аминокислоты являются неэкстрагируемыми веществами ввиду их ионной природы.

При замене гексана на хлороформ наиболее сильно возрастают значения $\lg P$ гидрофильных матричных компонентов, но в большинстве случаев они остаются достаточно низкими (менее -4).

На основании полученных результатов и возможности перевода аналитов в неэкстрагируемую соль в кислой области рН предложен универсальный метод определения наркотических средств и психотропных веществ, являющихся органическими основаниями, на фоне гидрофобных и гидрофильных матричных компонентов.

Методика заключается в растворении объекта в подкисленной воде (рН 1–2), после этого необходимо удалить гидрофобные и умеренно гидрофобные компоненты (липиды, воски, жиры и др.). Гидрофобные компоненты эффективно удаляются экстракцией хлороформом или гексаном, а умеренно гидрофобные – экстракцией бутанолом или амиловым спиртом с последующим удалением данных растворителей экстракцией хлороформом. Аналит в этих условиях находится в виде неэкстрагируемой соли и не извлекается из водной среды. Затем водные растворы подщелачиваются (рН 9 и выше), при этом аналит переходит в экстрагируемую молекулярную форму и извлекается из водного или водно-солевого раствора гексаном или хлороформом. В данном случае также необходимо учитывать рН водного раствора и, следовательно, соответствующим образом выбирать соль для высаливания. Если вещество содержит в своей структуре амидные и фенольные заместители (например, морфин, золпидем), которые могут гидролизироваться или диссоциировать при высоких значениях рН, то применение карбоната калия может быть нежелательным. В [9] показано, что гидрофосфат калия, обладая умеренной величиной рН, является хорошим высаливателем, что обеспечивает высаливание в гексан практически всех веществ. Для других случаев необходимо применять системы хлороформ или хлороформ–водно-солевой раствор.

Для веществ, обладающих достаточной летучестью (например, кокаин, псевдоэфедрин, амфетамин, метамфетамин), можно применять их реэкстракцию в кислую среду с дальнейшим анализом водного реэкстракта методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Предложенный метод позволяет концентрировать полученные растворы до 1000 раз, следовательно, в соответствующее число раз снижать предел обнаружения.

Эффективность удаления матричных компонентов при определении органических оснований может быть проиллюстрирована следующими примерами.

В качестве первого объекта исследования выступал растительный препарат, представляющий собой смесь сухих трав и содержащий траву эфедры. Известно, что в траве эфедры содержатся различные биологически активные вещества: эфедрин, псевдоэфедрин, N-метилэфедрин, N-метилпсевдоэфедрин, норэфедрин и норпсевдоэфедрин.

Пробоподготовку данного объекта проводили метанольным и предлагаемым экстракционно-хроматографическим методами, брали одинаковые навески измельченного растительного препарата для обоих методов [1; 2; 7]. Гидрофобные матричные компоненты экстрагировали хлороформом. Выделение аналитов, ввиду их высокой гидрофильности, проводили хлороформом из насыщенного раствора карбоната калия, обладающего наибольшей высаливающей способностью.

На хроматограмме метанольного экстракта появляется только одно контролируемое соединение, на которое накладываются пики соединений, интерпретируемых масс-детектором как изосорбид динитрат и сахароза (рис. 1, *a*). При этом примесные компоненты перекрывают пики искомым соединений (норэфедрина и N-метилэфедрина) и, как итог, наблюдаются ложноотрицательные результаты. Кроме того, идентификация примесных компонентов и продуктов их деградации в этом случае сомнительна. После применения предлагаемого метода с экстракционной очисткой аналита удалось добиться более полного извлечения псевдоэфедрина и выявления других алкалоидов эфедры с одновременным удалением мешающих примесных компонентов (рис. 1, *b*).

Методом абсолютной градуировки была определена концентрация псевдоэфедрина в полученных растворах. Содержание псевдоэфедрина в растительном препарате, содержащем траву эфедры, при экстракции метанолом составило 0,9 мг/г, при использовании метода экстракционной очистки аналита – 3,8 мг/г.

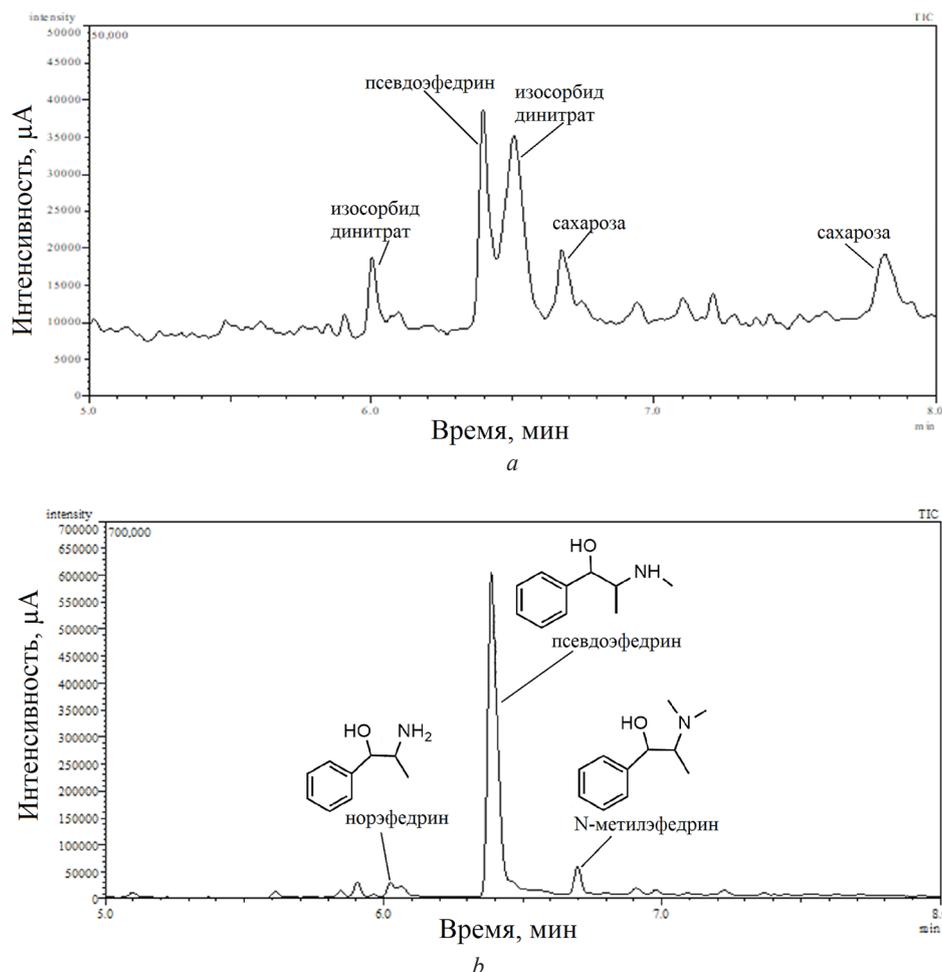


Рис. 1. Фрагменты хроматограмм экстрактов растительного препарата, содержащего траву эфедры: *a* – после экстракции метанолом, *b* – после применения метода экстракционной очистки аналита

Fig. 1. Fragments of chromatograms of extracts of a herbal preparation containing ephedra herb: *a* – after extraction with methanol, *b* – after application of the method of extraction purification of the analyte

В качестве второго объекта был исследован карамельный леденец с экстрактом листьев коки.

Пробоподготовку данного объекта проводили метанольным и предлагаемым экстракционно-хроматографическим методами, брали одинаковые навески измельченного карамельного леденца для обоих методов [1; 2; 7]. Гидрофобные матричные компоненты экстрагировали хлороформом, а выделение аналитов проводили хлороформом из 3М раствора гидрофосфата калия ввиду гидрофильности некоторых алкалоидов коки (гигрин, метилэгонин) и возможности гидролиза некоторых алкалоидов коки в сильнощелочной среде, создаваемой карбонатом калия.

На хроматограмме метанольного экстракта (рис. 2, *a*) сложно идентифицировать какие-либо вещества, поскольку наблюдался высокий фон и наличие множества матричных компонентов, полученных при термодеструкции экстрагированных метанолом сахаридов (например, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ)). К тому же природа этих компонентов сомнительна, практически все вещества определяются масс-детектором как сахароза, сорбит и другие сахариды. Пик кокаина мало заметен, другие алкалоиды коки отсутствуют. Очевидно, что уменьшение концентрации кокаина в объекте может привести к потере аналитического сигнала на хроматограмме и тем более сигнала сопутствующих ему компонентов.

В результате применения предлагаемого метода на хроматограмме можно увидеть отчетливые пики алкалоидов коки – кокаина, метилэгонина, гигрина, а также – метилэгонидина (данное вещество образуется при термической обработке алкалоидов коки) (рис. 2, *b*).

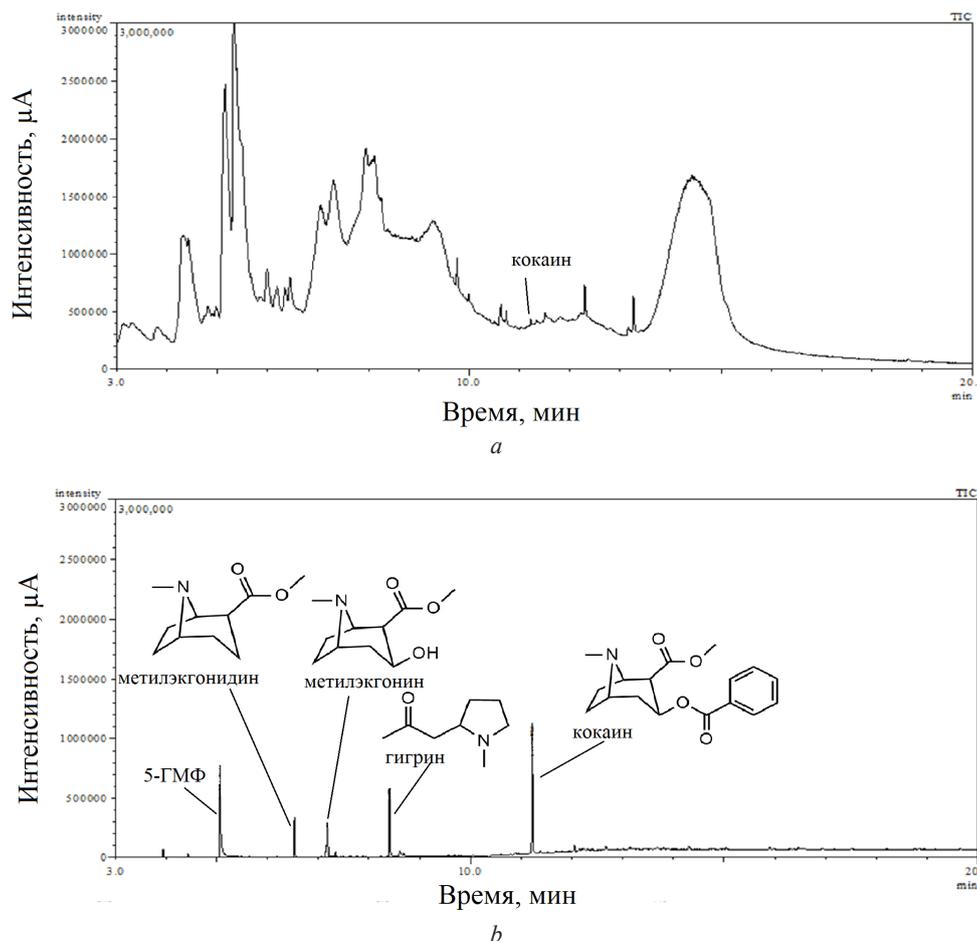


Рис. 2. Хроматограммы экстрактов леденца, содержащего экстракт коки: *a* – после экстракции метанолом, *b* – после применения метода экстракционной очистки аналита

Fig. 2. Chromatograms of extracts of a candy containing coca extract: *a* – after extraction with methanol, *b* – after application of the method of extraction purification of the analyte

Методом абсолютной градуировки была определена концентрация кокаина в полученных растворах. Содержание кокаина в образце при использовании метанольного метода составило 0,01 мг/г, при применении метода экстракционной очистки аналита – 0,2 мг/г.

Из полученных данных видно, что метанольный метод непригоден для определения кокаина в карамельных леденцах, что связано с неполнотой извлечения аналитов, а также высокой растворимостью сахаридов в метаноле, что приводит к возникновению большого числа пиков, перекрывающих искомые вещества.

В качестве третьего объекта были исследованы высушенные измельченные грибы Псилоцибе. Пробоподготовку данного объекта проводили метанольным и предлагаемым экстракционно-хроматографическим методами, брали одинаковые навески измельченных высушенных грибов для обоих методов [1; 2; 7]. Гидрофобные матричные компоненты экстрагировали хлороформом, а выделение аналита проводили путем экстракции хлороформом из 3М раствора гидрофосфата калия ввиду наличия диссоциирующей в сильнощелочной среде гидроксильной группировки, содержащейся в молекуле аналита.

Применение хлороформа для экстракции псилоцина обусловлено высокой гидрофильностью этого вещества и неполнотой его извлечения гексаном даже из насыщенных растворов солей.

На хроматограмме метанольного экстракта наблюдается множество пиков, интерпретируемых масс-детектором как сахариды и другие окисоединения, а также моно- и диглицериды. При этом пик псилоцина имеет незначительную интенсивность при высоком фоне (рис. 3, *a*). После экстракционной очистки аналита от гидрофобных и гидрофильных примесей удалось

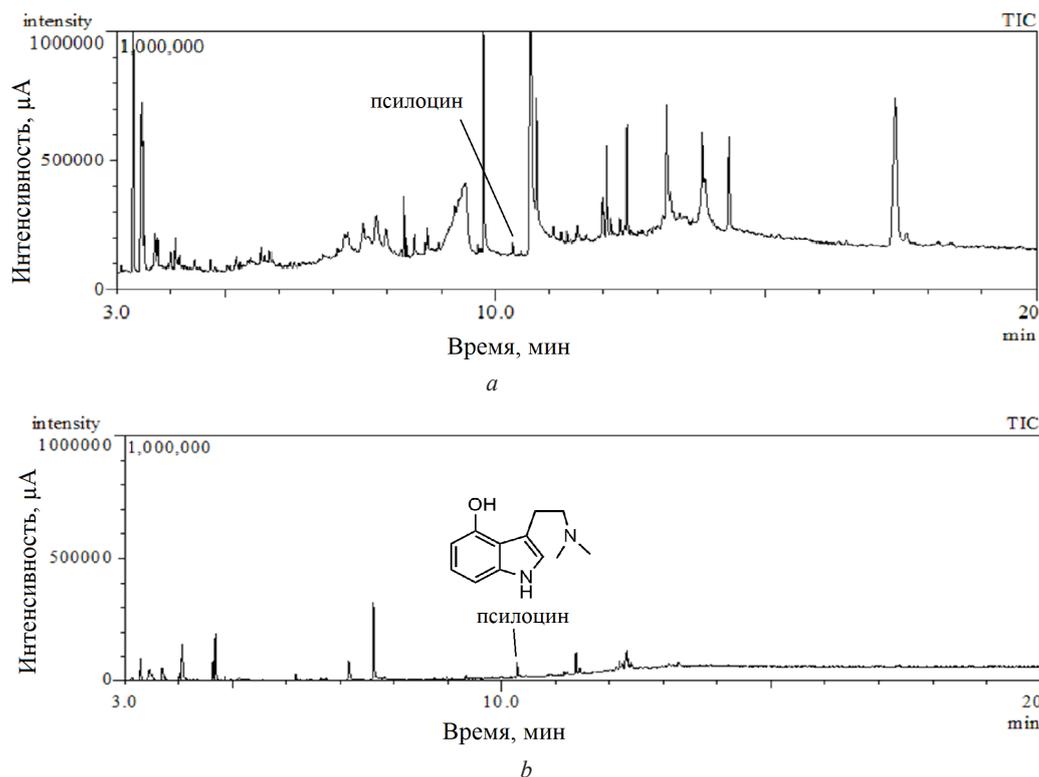


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов грибов, содержащих псилоцин: *a* – после экстракции метанолом, *b* – после применения метода экстракционной очистки аналита

Fig. 3. Chromatograms of extracts of mushrooms containing psilocin: *a* – after extraction with methanol, *b* – after application of the method of extraction purification of the analyte

значительно снизить фон на хроматограмме, удалить мешающие пики (рис. 3, *b*). При этом пик псилоцина стал более заметным на фоне остальных пиков.

Поскольку сигнал псилоцина очень мал, то имеется высокий риск его поглощения пиками матричных компонентов.

Количественное определение псилоцина не проводилось ввиду отсутствия стандартного образца этого вещества. Однако площади пиков псилоцина на двух хроматограммах соизмеримы и в данном случае удалось достичь эффективной очистки объекта от мешающих компонентов матрицы.

Предел обнаружения для большинства изученных веществ в хроматографируемом растворе при применении метода экстракционной очистки аналита составил около 10^{-5} моль/дм³, а с учетом концентрирования он может достигать 10^{-7} – 10^{-9} моль/дм³ (при этом относительное стандартное отклонение не превышает 5 %). В то же время предел обнаружения для метанольного метода может быть на несколько порядков выше (10^{-3} моль/дм³ и более). Типичным явлением при этом может быть даже потеря аналитических сигналов компонентов.

Таким образом, в результате применения предложенного метода экстракционно-хроматографического определения наркотических средств и психотропных веществ удастся достичь резкого уменьшения предела обнаружения, устранения ложноотрицательных результатов, и, как следствие, получения достоверных данных в случае определения микроколичеств аналитов в объектах со сложной матрицей.

Список использованных источников

1. Recommended Methods for the Identification and Analysis of Amphetamine, Methamphetamine and their Ring-substituted Analogues in Seized Materials: manual for use by national narcotics laboratories. – New York, 2006. – 88 p.
2. Recommended methods for testing peyote cactus (mescaline buttons)/mescaline and psilocybe mushrooms/psilocybin: manual for use by national narcotics laboratories. – New York, 1989. – 50 p.

3. Заяц, М. Ф. 1-глицерилмоноолеат как эффективный агент для повышения фактора отклика и расширения линейного диапазона аналитического сигнала при газохроматографическом определении микроколичеств пестицидов / М. Ф. Заяц, С. М. Лещев // Журн. аналит. химии. – 2019. – Т. 74, № 9. – С. 679–690. <https://doi.org/10.1134/s0044450219090135>
4. Лещев, С. М. Распределение кислородсодержащих органических неэлектролитов между гексаном и водными растворами неорганических солей / С. М. Лещев, М. Ф. Заяц, В. А. Винарский // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2, Химия. Биология. География. – 2007. – № 1. – С. 21–26.
5. Лещев, С. М. Константы распределения низших спиртов, ацетона и этилацетата в системах н-гексан–водные растворы неорганических солей и природа эффекта высаливания / С. М. Лещев, М. Ф. Заяц // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86, № 6. – С. 1072–1076.
6. Применение высаливания для извлечения гидрофильных физиологически активных веществ из водных растворов для их дальнейшего хроматографического определения / С. М. Лещев [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 494–500. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.004>
7. Clarke's Analysis of Drugs and Poisons in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material / A. C. Moffat [et al.]. – London, 2011. – 1048 p.
8. Определение состава пиролизной воды, образующейся в процессе термической переработки автомобильных шин / С. М. Лещев [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 415–421. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-415-421>
9. Экстракция органических неэлектролитов н-гексаном из водных растворов гидрофосфата и ацетата калия / С. М. Лещев [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 149–155. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-149-155>
10. Михнюк, О. Н. Константы распределения и групповые инкременты органических веществ в экстракционных системах водный солевой раствор–гексан / О. Н. Михнюк, С. М. Лещев, П. А. Касьянчик // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 158–165. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-158-165>

References

1. *Recommended Methods for the Identification and Analysis of Amphetamine, Methamphetamine and their Ring-substituted Analogues in Seized Materials: manual for use by national narcotics laboratories*. New York, 2006. 88 p.
2. *Recommended methods for testing peyote cactus (mescaline buttons)/mescaline and psilocybe mushrooms/psilocybin: manual for use by national narcotics laboratories*. New York, 1989. 50 p.
3. Zayats M. F., Leschev S. M. 1-Glyceryl monooleate as an effective agent for improving the response factor and expanding the linearity range of the analytical signal in the determination of trace pesticides by gas chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, vol. 74, no. 9, pp. 883–893. <https://doi.org/10.1134/s1061934819090132>
4. Leshchev S. M., Zayats M. F., Vinarskiy V. A. Distribution of oxygen-containing organic non-electrolytes between hexane and aqueous solutions of inorganic salts. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2, Chemistry. Biology. Geography], 2007, no. 1, pp. 21–26 (in Russian).
5. Leschev S. M., Zayats M. F. Distribution constants of lower alcohols, acetone, and ethyl acetate in n-hexane-aqueous solutions of inorganic salt systems and the nature of the salting-out effect. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 86, no. 6, pp. 965–968. <https://doi.org/10.1134/s0036024412060167>
6. Leshchev S. M., Mikhniuk O. N., Kryzhny K. D., Zayats M. F. The use of salting out for the extraction of hydrophilic biologically active substances from the aqueous solutions for their further chromatographic determination. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 4, pp. 494–500 (in Russian). <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.004>
7. Moffat A. C. *Clarke's Analysis of Drugs and Poisons in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material*. London, 2011. 1048 p.
8. Leschev S. M., Henarava T. M., Sauchyn V. V., Liavonchik A. I. Determination of pyrolytic water composition forming during thermal processing of automobile tyres. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 415–421 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-415-421>
9. Leshchev S. M., Mikhniuk O. N., Nemkevich A. V., Furs S. F. Extraction of organic non-electrolytes with n-hexane from aqueous solutions of dipotassium phosphate and potassium acetate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 149–155 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-149-155>
10. Mikhniuk O. N., Leshchev S. M., Kasyanchik P. A. Distribution constants and group increments of organic substances in the extraction systems of water saline–hexane. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 158–165 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-158-165>

Информация об авторах

Михнюк Ольга Николаевна – главный эксперт Таможенной лаборатории. Государственный институт повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь (ул. Могилевская, 45/4, 220007, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhniuk.volha@yahoo.com.

Лещев Сергей Михайлович – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com.

Information about the authors

Mikhniuk Olga N. – Chief expert of the Customs Laboratory. State Institution of Advanced Training and Retraining of the Customs of the Republic of Belarus (45/4, Mogilevskaya Str., 220007, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhniuk.volha@yahoo.com.

Leschev Sergey M. – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com.