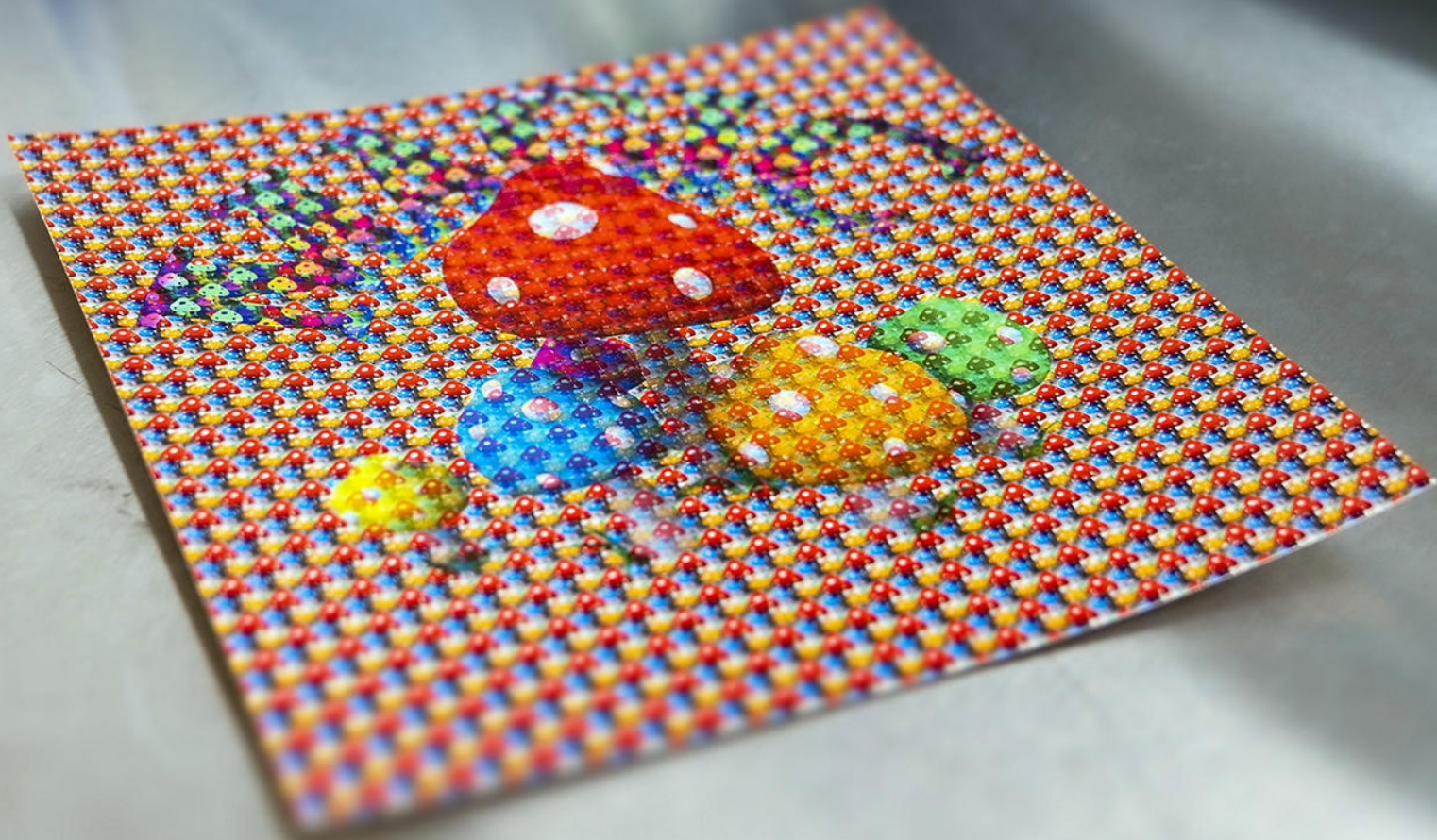




Application Note AN-RS-038

Nachweis von LSD auf Löschpapier

Raman, SERS und Drogenbekämpfung

ZUSAMMENFASSUNG

Lysergsäurediethylamin (LSD), oder "Acid", wie es im Volksmund genannt wird, ist eine kontrollierte Substanz der Liste 1, die starke euphorisierende und sensorisch verändernde Eigenschaften hat. Bei gefährdeten LSD-Konsumenten sind lang anhaltende psychopathologische Folgen wie auditive/visuelle Halluzinationen und Psychosen nachgewiesen worden. LSD wird in der Regel auf bunten, saugfähigen "Blotter"-Papieren für die sublinguale und orale Verabreichung getupft. Für den bequemen Nachweis von LSD ist ein flexibles System erforderlich, das in der Lage ist, die Zielsubstanz in Gegenwart potenzieller Störfaktoren - einschließlich Farbstoffen, Substraten und Lösungsmitteln - bei minimaler Probenverarbeitung nachzuweisen. In dieser Application Note werden reale Testsimulationen unter Verwendung von SERS-Materialien (Surface-

Enhanced Raman Scattering) und Testproben beschrieben, die aus mit Tinte bedruckten und farbig gefärbten Papiermatrizen bestehen, die mit LSD versetzt sind. Es werden einfache Extraktionsverfahren aufgezeigt, mit denen die Zielsubstanz herausgelöst und Füllstoffe, Tinten und Farbstoffe entfernt werden können, die fluoreszieren oder die Identifizierung von LSD anderweitig erschweren. MISA (Metrohm Instant SERS Analyzer) und MIRA XTR (Metrohm Instant Raman Analyzer) sind ideale Lösungen für die schnelle Identifizierung einer Reihe von illegalen und gefährlichen chemischen Substanzen vor Ort. Die einfach zu verwendenden Testkits und die flexible Probenahme ermöglichen eine schnelle und genaue Abfrage verdächtiger Materialien mit minimalem Zeit-, Schulungs- und Kostenaufwand.

EINFÜHRUNG

Die Raman-Spektroskopie ist eine hervorragende Methode zum Nachweis von Massengütern und Chemikalien, auch wenn es ihr an Empfindlichkeit für den Nachweis von Spuren mangelt. Wenn LSD-gesättigte Papierprodukte mit Raman untersucht

werden, wird das Spektrum durch das Substratsignal dominiert. SERS ist jedoch empfindlich genug, um den Wirkstoff in typischen Einzeldosis-Straßenproben mit 20-400 µg LSD nachzuweisen.

LSD AUF CHROMATOGRAPHIEPAPIER

Es wurden SERS-Messungen von LSD-Proben durchgeführt, die aus unbedrucktem Chromatographiepapier extrahiert wurden. Serielle Verdünnungen von 1 mg/mL LSD in Methanol wurden auf einzelne Papierquadrate pipettiert, was LSD-Testkonzentrationen von 20, 10, 5, 2 und 1 µg/0,635 cm² ergab. Nach dem Trocknen wurde jedes Quadrat in ein Glasfläschchen gelegt, mit 500 µl Ag-Kolloid geschüttelt und fünf Minuten lang ruhen gelassen, um die Extraktion zu erleichtern. Das Papier wurde entfernt, und 100 µl 0,9 % NaCl wurden in das Fläschchen gegeben. Diese Mischung wurde vorsichtig geschüttelt und eine Minute lang ruhen

gelassen, bevor das Fläschchen in den Fläschchenhalter am MISA eingesetzt und mit dem ID Kit OP gemessen wurde. **Abbildung 1** zeigt das Konzentrationsprofil von LSD auf Chromatographiepapier, was auf eine effiziente und schnelle wässrige Extraktion der Zielsubstanz hinweist. Bemerkenswert ist das Fehlen von spektralen Störungen durch das Papiersubstrat. Das Konzentrationsprofil lässt auf eine Nachweisgrenze von etwa 1 µg LSD schließen, was für ein zuverlässiges Screening konfiszierter Drogenproben ausreichend ist.

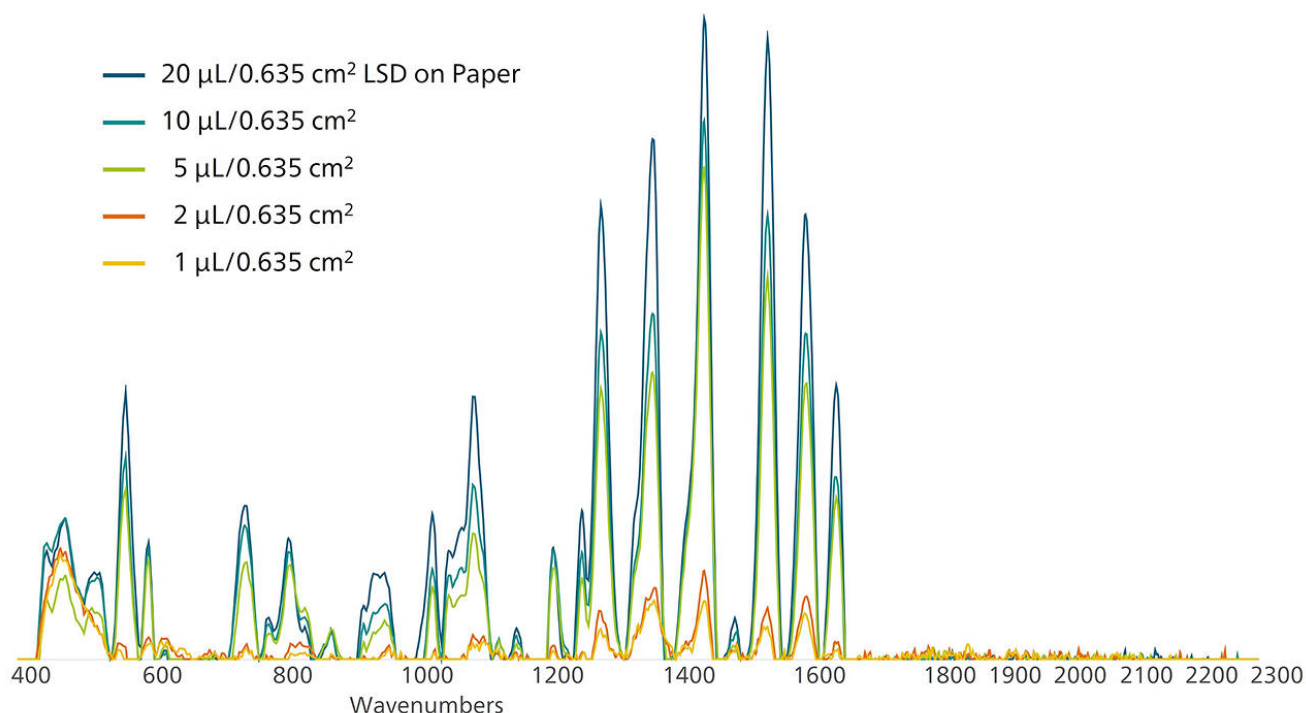


Abbildung 1. Referenz-LSD auf Chromatographiepapier-Konzentrationsprofil.

LSD AUF FARBIGEM DRUCKERPAPIER

Um die Auswirkungen von Farbstoffen auf die SERS-Identifizierung von aus Papier extrahiertem LSD zu bewerten, wurde das im vorherigen Abschnitt beschriebene Verfahren sowohl mit Papier, das mit farbigem Toner lasergedruckt wurde, als auch mit Papier, das mit einer Mischung aus Lebensmittelfarbstoffen beschichtet war, wiederholt. Wie die beiden unteren Spektren in **Abbildung 2** zeigen, verringern beide Behandlungen die Intensität und Auflösung des LSD-Signals erheblich. Dies ist größtenteils auf die Fluoreszenzemissionen der Farbstoffe zurückzuführen, die das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) der Signaturpeaks verringern. Ein einfaches Probenreinigungsverfahren, das auf einer Flüssig-Flüssig-Extraktion basiert, verbesserte die Signalintensität drastisch. Bei dieser Abwandlung des Extraktionsverfahrens wurde getrocknetes LSD-

gesättigtes Papier in ein Glasfläschchen gegeben, das 500 µL Wasser und 10 µL 1 mol/L NaOH enthält. Dieses Gemisch wurde leicht geschüttelt, 500 µL Dichlormethan (DCM) zugegeben und das Gemisch anschließend erneut geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde die (untere) DCM-Schicht, die LSD enthält, vorsichtig in ein neues Fläschchen pipettiert, das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt und der verbleibende Feststoff in einer Lösung aus 500 µL Ag-Kolloid, 10 µL 1 mol/L HCl und 50 µL 0,9% NaCl resuspendiert. Der Inhalt wurde vorsichtig gemischt und mit MISA gemessen. Durch dieses Verfahren wird LSD in seine freie Basenform umgewandelt, die selektiv in DCM solvatisiert wird und von wasserlöslichen Toner- und Lebensmittelfarbstoffen getrennt werden kann.

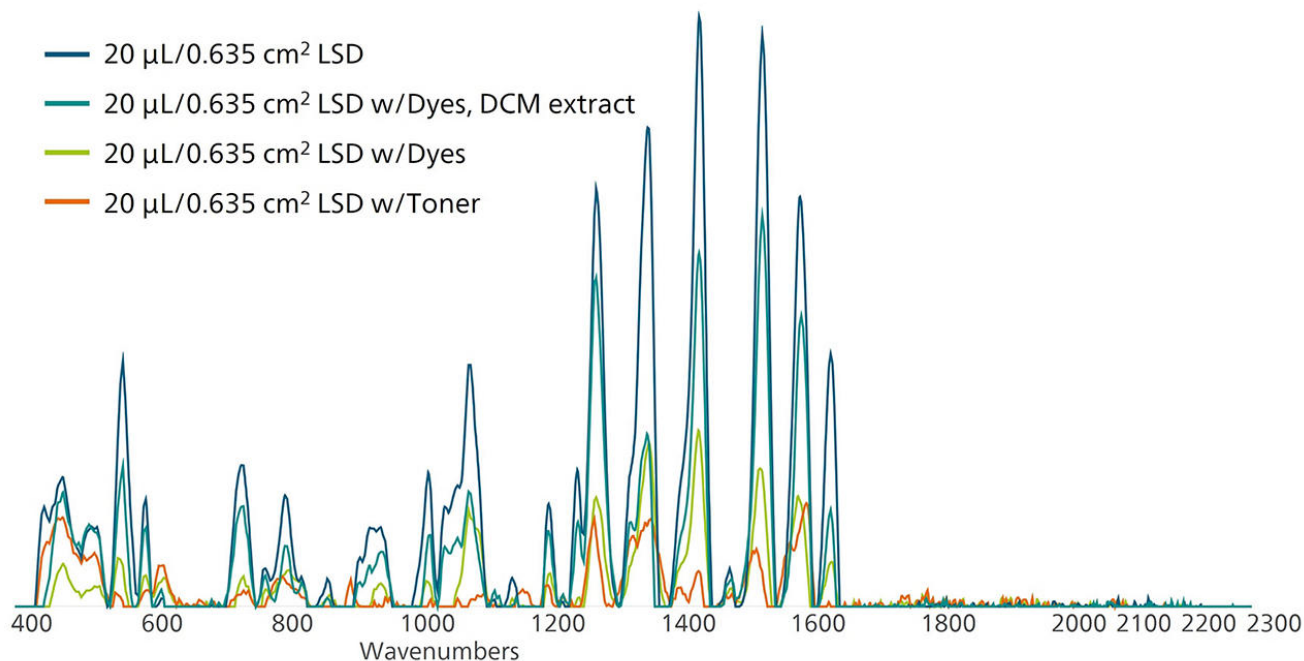


Abbildung 2. LSD-Referenz (blau) im Vergleich zu Proben, die direkt von gefärbtem Papier entnommen wurden, und zu Proben, die extrahiert wurden.

LSD AUF LÖSCHPAPIER FÜR KUNSTWERKE

Der simulierte reale Nachweis von LSD wurde mit handelsüblichen Blottern aus perforiertem Kunstdruckpapier durchgeführt. Auch hier wurden $0,635 \text{ cm}^2$ große Quadrate des Blotters mit 20 µl einer 1 mg/ml LSD-Lösung getränkt. Die erste wässrige Extraktion der LSD-gesättigten Blotter-Quadrate ergab ein komplexes Spektrum, bei dem es sich offenbar um eine Mischung aus LSD und einer anderen Verbindung handelte (grünes Spektrum in **Abbildung 3**). Die wässrige Extraktion eines unbehandelten Blotter-Quadrats und ein Bibliotheksabgleich mit der SERS Bibliothek - Unerlaubte Materialien ergab eine hochgradig zuverlässige Korrelation ($\text{HQI} = 0,79$) mit Rhodamin 6G. Rhodamin 6G ist ein Fluoreszenzfarbstoff, der in Druckfarben und manchmal als Farbstoff in gefälschten Lebensmitteln verwendet wird (siehe AN-RS-014 für weitere Informationen). Es ist stark Raman/SERS-aktiv und kann das LSD-Signal verdecken.



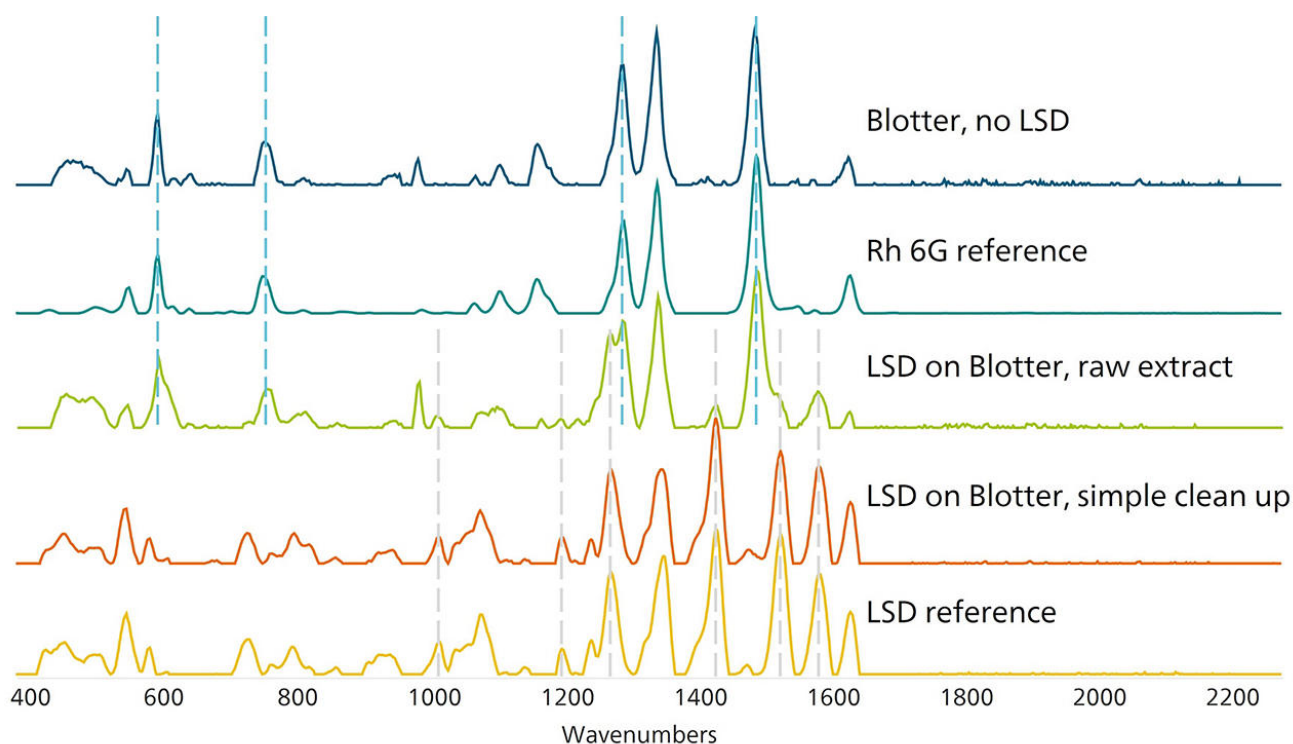


Abbildung 3. Letztlich zeigt der Vergleich der experimentellen Spektren mit zwei Referenzspektren, wie effektiv ein einfacher Probenextraktionsschritt beim Nachweis von LSD auf Papiersubstrat sein kann.

Um LSD von Rhodamin 6G zu trennen, wurde ein Blotter-Quadrat in ein Glasfläschchen gegeben und mit 500 µl Wasser, dann mit 20 µl 1 mol/l Weinsäure und schließlich mit 0,5 mL DCM geschüttelt. Die wässrige Phase (oberste Schicht) wurde für die SERS-Messung in ein separates Fläschchen mit 500 µL Ag-Kolloid und 50 µL 0,9 % NaCl pipettiert. Die Behandlung mit Weinsäure führt zur Bildung des Weinsalzes von LSD, das in Wasser löslich ist und von

Rhodamin 6G, das in der DCM-Schicht verbleibt, getrennt werden kann. Dieses einfache Reinigungsverfahren führte zu einem sehr starken und sauberen LSD-Signal (orangefarbenes Spektrum in **Abbildung 3**). Dieses Experiment zeigt, dass farbige Störfaktoren auf handelsüblichen Blottern für den empfindlichen SERS-Nachweis von LSD leicht entfernt werden können.

ZUSAMMENFASSUNG DER EXTRAKTION

Die beiden nachstehenden Verfahren veranschaulichen die geeignete Auswahl des Lösungsmittels für die Abtrennung von LSD von verschiedenen Arten von Farbstoffen, die den Nachweis behindern könnten. In einem realen Szenario kann eine große Vielfalt von Farbstoffen vorhanden sein. Die beste Vorgehensweise für jede Probe kann das Experimentieren mit beiden hier aufgeführten Extraktionszusammenfassungen beinhalten:

LSD mit wasserlöslichem Farbstoff

1. Mit verdünnter NaOH und DCM schütteln

2. Entfernen Sie vorsichtig die (untere) DCM-Schicht in ein separates Fläschchen und verdampfen Sie das Lösungsmittel
3. Probe in Kolloid, HCl und NaCl resuspendieren
4. SERS messen

LSD mit lösungsmittellöslichem Farbstoff

1. Mit verdünnter Säure und DCM schütteln
2. Entfernen Sie vorsichtig die (obere) wässrige Schicht in ein separates Fläschchen
3. Kolloid und NaCl hinzufügen
4. SERS messen



FAZIT

Die SERS-Funktionen von MISA und MIRA XTR ermöglichen eine schnelle Vor-Ort-Identifizierung von LSD in verdächtigen Straßenproben mit einfachen, benutzerfreundlichen Verfahren. Einzigartig an dieser Anwendung ist die Möglichkeit, alternative Extraktionen durchzuführen, um realen Situationen gerecht zu werden und gleichzeitig die Reinigung der

Proben so einfach wie möglich zu halten. Dies bietet eine schnelle und tragbare Alternative zu herkömmlichen analytischen Labortestverfahren und den damit verbundenen Kosten für Zeit, Material und Personal. Die hochmodernen Testlösungen von Metrohm unterstützen auch weiterhin den Nachweis und die Regulierung von illegalen Substanzen.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

GERÄTEKONFIGURATION



MISA Advanced

Metrohm Instant SERS Analyzer (MISA) ist ein hochleistungsfähiges, tragbares Analysensystem zur schnellen Detektion / Identifizierung von illegalen Substanzen, Lebensmittelzusatzstoffen und Lebensmittelverunreinigungen im Spurenbereich. MISA verfügt über einen hocheffizienten Spektrographen, der mit der einzigartigen Orbital-Raster-Scan (ORS)-Technologie von Metrohm ausgestattet ist. Er hat einen minimalen Platzbedarf und eine verlängerte Batterielebensdauer, perfekt für Tests vor Ort oder mobile Laboranwendungen. MISA bietet verschiedene Laser-Klasse-1-Aufsätze für flexible Probenahmeoptionen. Der Betrieb des Analysators ist über BlueTooth oder USB-Konnektivität möglich.

Das MISA Advanced-Paket ist ein Komplettpaket, das es dem Anwender ermöglicht, SERS-Analysen mit Metrohms Nanopartikellösungen und P-SERS-Streifen durchzuführen.

Das MISA Advanced-Paket enthält einen MISA Vial-Aufsatz, einen P-SERS-Aufsatz, einen ASTM-Kalibrierstandard, ein USB-Minikabel, ein USB-Netzteil und die MISA Cal-Software zum Betrieb des MISA-Geräts. Ein robuster Schutzkoffer zur sicheren Aufbewahrung des Instruments und des Zubehörs wird ebenfalls mitgeliefert.



MIRA XTR Basic

MIRA XTR ist eine Alternative zu Hochleistungssystemen mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm. MIRA XTR nutzt ein empfindlicheres Laserlicht mit einer Wellenlänge von 785 nm und XTR-Algorithmen, um anhand fortschrittlicher rechnerischer Auswertungen die Raman-Daten aus der Probenfluoreszenz zu eXTRahieren. Zudem verfügt MIRA XTR über die Orbital-Raster-Scan-Technologie (ORS), um eine bessere Erfassung der Probe zu ermöglichen und die Genauigkeit der Resultate zu erhöhen.

Das Basic-Paket ist ein Einstiegspaket, das die für den Betrieb des MIRA XTR erforderlichen Grundkomponenten enthält. Das Basic-Paket enthält einen Kalibrierstandard und den intelligenten Universalaufsatz. Betrieb in der Laserklasse 3B. MIRA XTR unterstützt Bibliotheken für Raman-Handspektrometer von Metrohm.



MIRA XTR Advanced

MIRA XTR ist eine Alternative zu Hochleistungssystemen mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm. MIRA XTR nutzt einen empfindlicheren Laser mit einer Wellenlänge von 785 nm und XTR-Algorithmen, um anhand fortschrittlicher rechnerischer Auswertungen die Raman-Daten aus der Probenfluoreszenz zu extrahieren. Zudem verfügt MIRA XTR über die Orbital-Raster-Scan-Technologie (ORS), um eine bessere Erfassung der Probe zu ermöglichen und die Genauigkeit der Resultate zu erhöhen.

Das MIRA XTR Advanced-Paket umfasst einen Kalibrierstandard, einen intelligenten Universalaufsatz, einen Winkelaufsatz, einen Vialaufsatz und einen MIRA SERS-Aufsatz. Ein Komplettpaket für jede Art von Analyse. Betrieb mit Klasse 3B. MIRA XTR unterstützt Bibliotheken für Raman-Handspektrometer von Metrohm.



ID Kit - Silbernanopartikel (Ag NP)

Das ID Kit - Ag NP enthält die Komponenten, die ein Mira/Misa-Benutzer benötigt, um eine SERS-Analyse mit kolloidaler Silberlösung durchzuführen. Der Kit enthält einen Einwegspatel, eine Tropfpipette, Probenfläschchen und eine Flasche mit Silber-Kolloid.