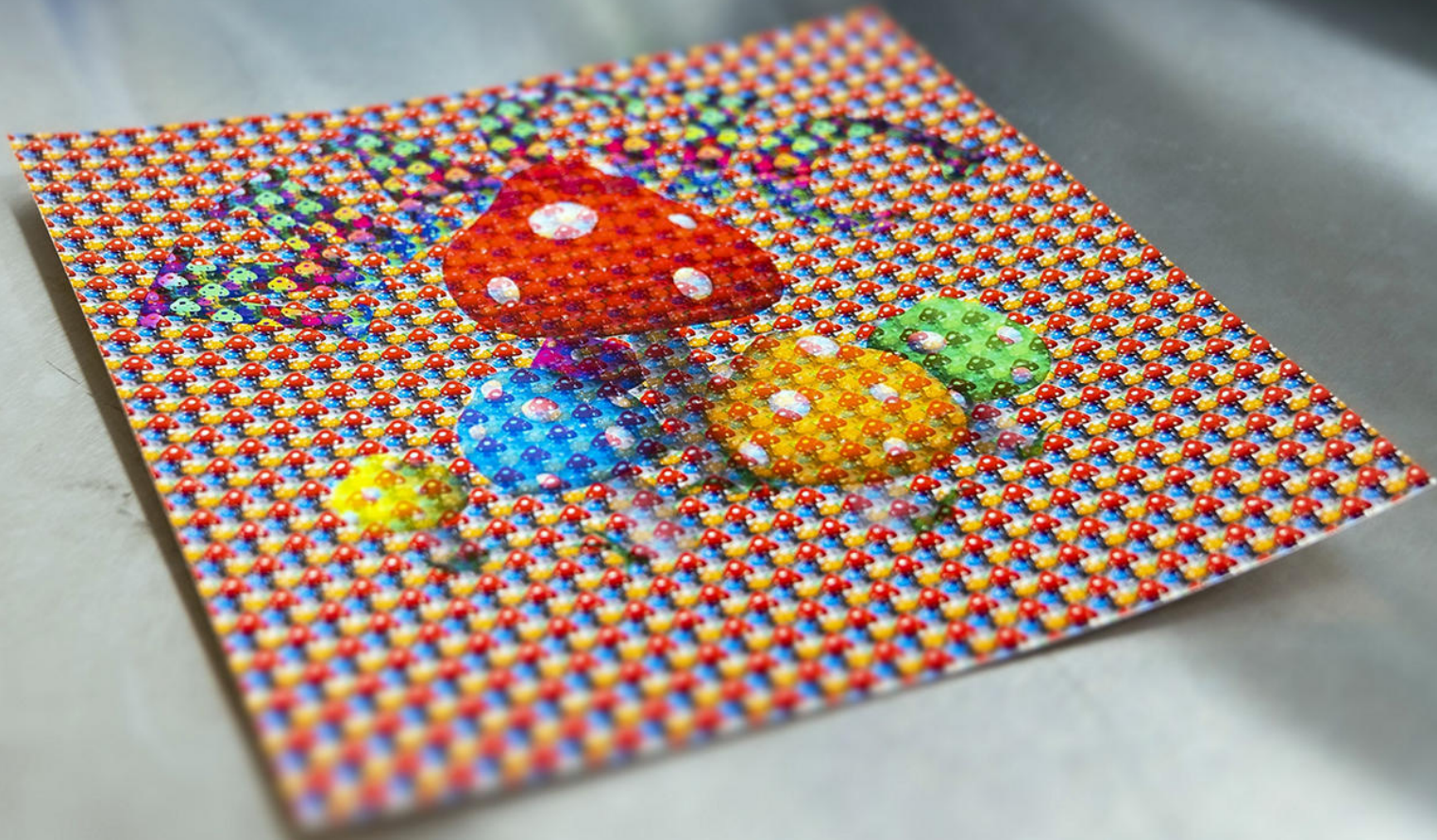




Application Note AN-RS-038

Rilevamento di LSD su carta assorbente

Raman, SERS e applicazione della droga

La dietilamide dell'acido lisergico (LSD), o «acido» come è popolarmente conosciuta, è una sostanza controllata appartenente alla Tabella 1 con notevoli proprietà di alterazione sensoriale e induzione di euforia. Le conseguenze psicopatologiche a lungo termine, come ad esempio psicosi e allucinazioni uditive e visive, sono state documentate negli utilizzatori di LSD. Di solito l'LSD si trova su carta assorbente colorata per la somministrazione orale e sublinguale. Per poter rilevare in modo appropriato l'LSD occorre un sistema flessibile in grado di rilevare il composto target in tracce in presenza di potenziali interferenti, tra cui coloranti, substrati e solventi, con un trattamento minimo del campione. In questa Application Note si descrivono simulazioni di prova reali con materiali SERS (Surface-Enhanced Raman

Scattering) e campioni di prova consistenti in matrici di carta colorata o stampata a inchiostro addizionata con LSD. Vengono messe in evidenza procedure di estrazione semplici per separare il composto target e rimuovere riempitivi, inchiostri e coloranti che generano fluorescenza o confondono altrimenti l'identificazione dell'LSD.

MISA (Metrohm Instant SERS Analyzer) e MIRA XTR DS (Metrohm Instant Raman Analyzer) sono soluzioni ideali per l'identificazione rapida sul campo di una gamma di sostanze chimiche pericolose e illecite. I kit di prova facili da usare e il campionamento flessibile consentono l'interrogazione rapida e precisa dei materiali sospetti con tempo, formazione e costi minimi.

INTRODUZIONE

La spettroscopia Raman è un metodo superiore per il rilevamento di materiali sfusi e sostanze chimiche, sebbene manchi di sensibilità per il rilevamento di tracce. Quando i prodotti di carta saturati con LSD vengono interrogati con Raman, lo spettro è

dominato dal segnale del substrato. SERS, tuttavia, è abbastanza sensibile da rilevare il principio attivo nei tipici campioni da strada a dose singola contenenti 20-400 µg di LSD.

LSD SU CARTA PER CROMATOGRAFIA

Sono state raccolte misurazioni SERS di campioni di LSD estratti da carta cromatografica non stampata. Diluizioni seriali di 1 mg/mL di LSD in metanolo sono state pipettate su singoli quadrati di carta, ottenendo concentrazioni di LSD di prova di 20, 10, 5, 2 e 1 µg/0,635 cm². Una volta asciutto, ogni quadrato è stato posto in una fiala di vetro, agitato con 500 µL di Ag colloide e lasciato riposare per cinque minuti per facilitare l'estrazione. La carta è stata rimossa e alla fiala sono stati aggiunti 100 µL di NaCl allo 0,9%. Questa miscela è stata agitata delicatamente e lasciata riposare per un minuto prima che la fiala fosse

inserita nell'attacco del supporto della fiala su MISA e misurata utilizzando l'ID Kit OP.

Figura 1 mostra il profilo di concentrazione di LSD su carta cromatografica, indicando un'estrazione acquosa efficiente e rapida del composto bersaglio. Degna di nota è l'assenza di interferenza spettrale dal substrato di carta. L'ispezione del profilo di concentrazione suggerisce un LOD (limite di rilevamento) di circa 1 µg di LSD, che è sufficientemente sensibile per uno screening sicuro dei campioni di droga confiscati.

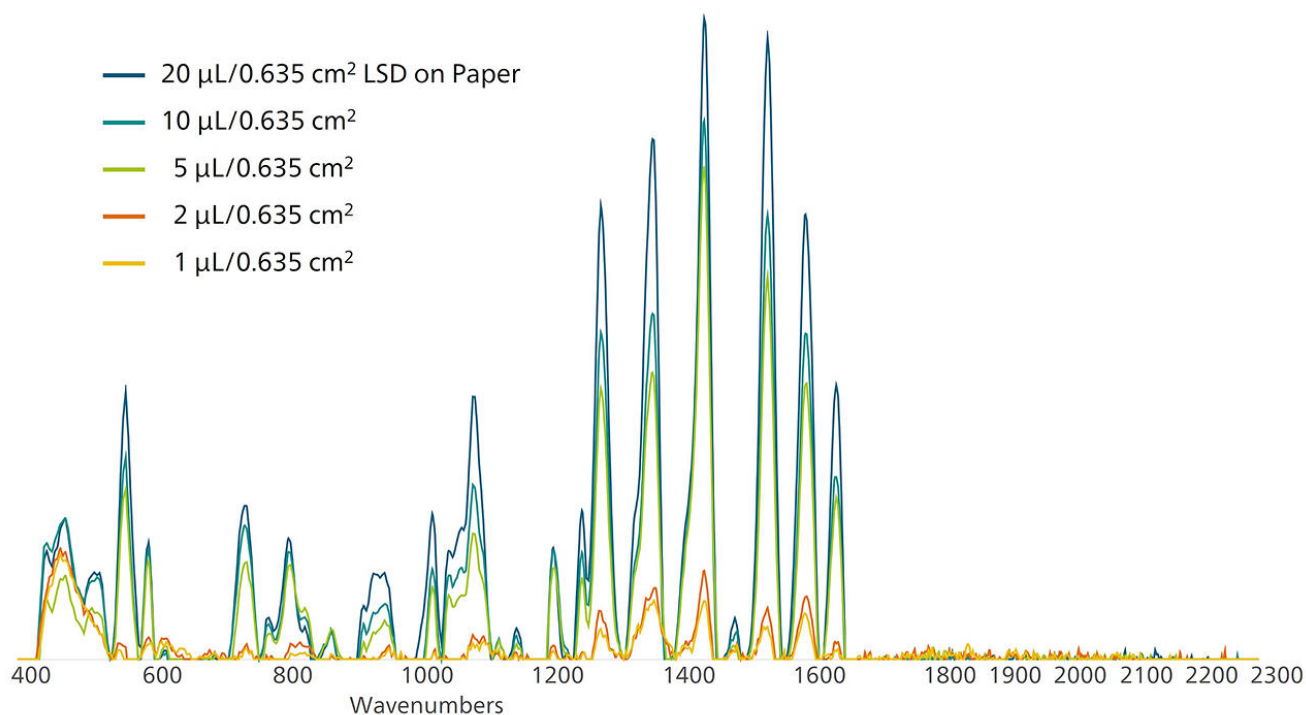


Figure 1. LSD di riferimento sul profilo di concentrazione della carta per cromatografia.

LSD SU CARTA COLORATA STAMPATA

Per valutare gli effetti dei coloranti sull'identificazione SERS dell'LSD estratto dalla carta, la procedura descritta nella sezione precedente è stata replicata sia con carta stampata a laser con toner colorato che con carta rivestita con una miscela di coloranti alimentari. Come mostrano i due spettri inferiori nella **figura 2**, entrambi i trattamenti riducono significativamente l'intensità e la risoluzione del segnale LSD. Ciò è in gran parte dovuto alle emissioni di fluorescenza dei coloranti, che servono ad abbassare il rapporto segnale/rumore (S/N) dei picchi caratteristici.

Una semplice procedura di pulizia del campione basata sull'estrazione liquido-liquido ha migliorato notevolmente l'intensità del segnale. In questa modifica della procedura di estrazione, la carta essiccata saturata con LSD è stata aggiunta a una fiala

di vetro contenente 500 μL di acqua e 10 μL di 1 mol/L di NaOH. Questa miscela è stata agitata delicatamente, sono stati aggiunti 500 μL di diclorometano (DCM) e la miscela successiva è stata nuovamente agitata. Dopo la separazione di fase, lo strato di DCM (inferiore) contenente LSD è stato accuratamente pipettato in una nuova fiala, il solvente è stato rimosso per evaporazione e il solido rimanente risospeso in una soluzione di 500 μL di colloide di Ag, 10 μL di 1 mol/L di HCl e 50 μL di NaCl allo 0,9%. Il contenuto è stato delicatamente miscelato e misurato con MISA.

Questa procedura converte l'LSD nella sua forma di base libera, che viene solvata selettivamente in DCM e può essere separata dal toner solubile in acqua e dalle sostanze che interferiscono con i coloranti alimentari.

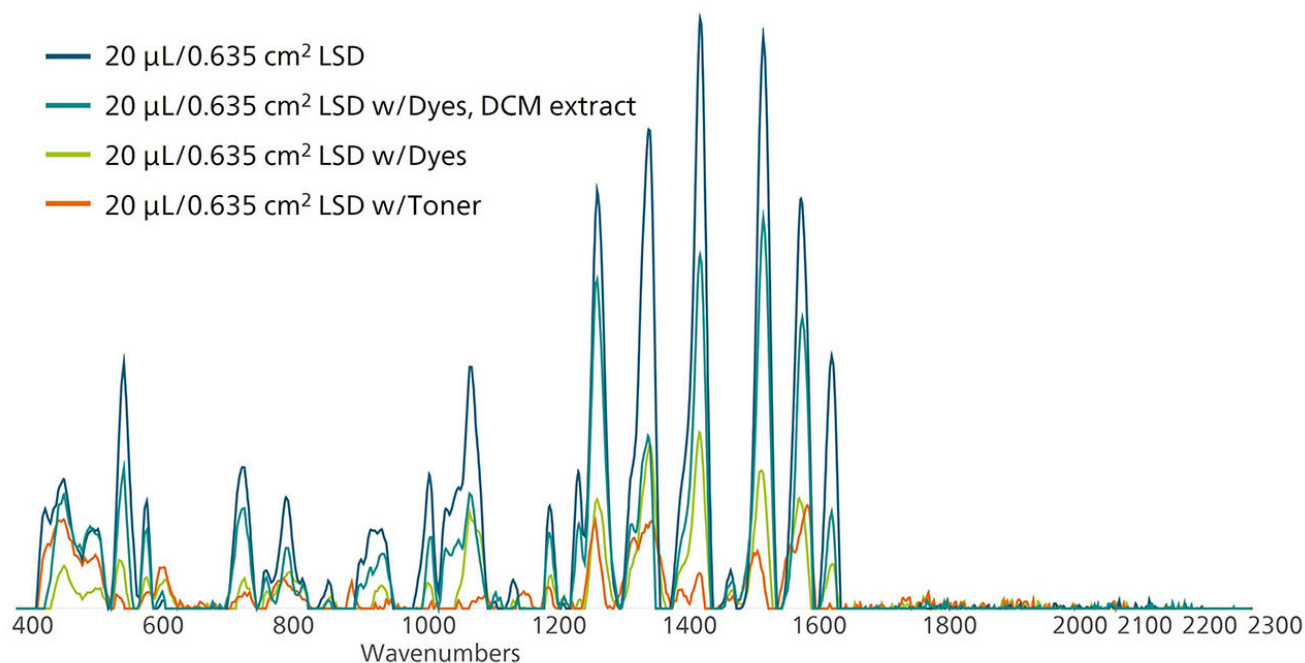


Figure 2. Riferimento LSD (blu), rispetto a campioni prelevati direttamente da carta colorata e campioni che sono stati estratti.

LSD SU CARTA ASSORBENTE GRAFICA

Il rilevamento simulato dell'LSD nella vita reale è stato condotto con fogli di carta assorbente perforata disponibili in commercio. Ancora una volta, 0,635 cm² quadrati di carta assorbente sono stati saturati con 20 µL di soluzione di LSD da 1 mg/mL. L'estrazione acquosa iniziale di quadrati assorbenti saturi di LSD ha rivelato uno spettro complesso che sembrava essere una miscela di LSD e un altro composto (spettro verde in **Figura 3**). L'estrazione acquosa di un blotter quadrato non trattato e la corrispondenza della libreria all'interno della Organic Chemicals v3 KnowItAll® Raman Spectral Library (Handheld) da Wiley hanno indicato una correlazione con alta confidenza (HQI = 0,79) alla rodamina 6G. La rodamina 6G è un colorante fluorescente utilizzato negli inchiostri e talvolta come colorante negli alimenti contraffatti (vedi [AN-RS-014](#) per maggiori informazioni). È fortemente Raman/SERS-attivo e può oscurare il segnale LSD.



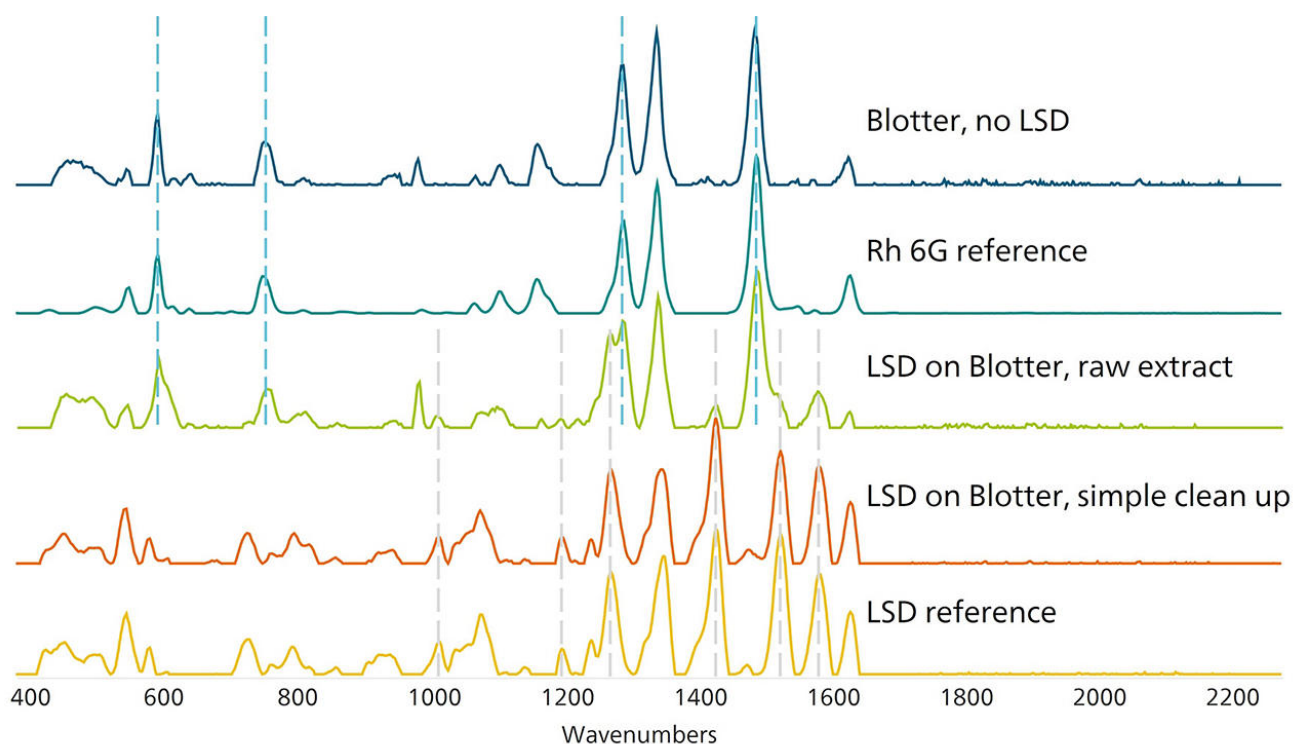


Figure 3. In definitiva, il confronto degli spettri sperimentali con due riferimenti dimostra quanto possa essere efficace una semplice fase di estrazione del campione nel rilevamento dell'LSD su un substrato di carta.

Per separare l'LSD dalla rodamina 6G, un quadrato assorbente è stato posto in una fiala di vetro e agitato con 500 μL di acqua, quindi con 20 μL di acido tartarico 1 mol/L e quindi con 0,5 mL di DCM. La fase acquosa (strato superiore) è stata pipettata in una fiala separata contenente 500 μL di Ag colloide e 50 μL di NaCl 0,9% per la misurazione SERS. Il trattamento con acido tartarico determina la formazione del sale tartrato dell'LSD che è solubile in

acqua e può essere separato dalla rodamina 6G, che rimane nello strato di DCM. Questa semplice procedura di pulizia ha prodotto un segnale LSD molto forte e pulito (spettro arancione in **Figura 3**). Questo esperimento dimostra che gli interferenti colorati sui fogli assorbenti commerciali possono essere facilmente rimossi per il rilevamento sensibile dell'LSD tramite SERS.

RIEPILOGO ESTRAZIONE

Le due procedure seguenti illustrano la selezione appropriata del solvente per la separazione dell'LSD da diversi tipi di coloranti che possono ostacolare il rilevamento. In uno scenario reale, potrebbe essere presente un'ampia varietà di coloranti. L'approccio migliore per ciascun campione può comportare la sperimentazione di entrambi i riepiloghi di estrazione inclusi qui:

LSD con colorante solubile in acqua

1. Agitare con NaOH diluito e DCM

2. Rimuovere con attenzione lo strato DCM (inferiore) in una fiala separata ed evaporare il solvente
3. Risospendere il campione in colloide, HCl e NaCl
4. Misura SERS

LSD con colorante solubile in solvente

1. Agitare con acido diluito e DCM
2. Rimuovere con attenzione lo strato acquoso (superiore) in una fiala separata
3. Aggiungere colloide e NaCl
4. Misura SERS



CONCLUSIONE

Le funzionalità SERS su MISA e MIRA XTR DS forniscono una rapida identificazione in loco dell'LSD in campioni di strade sospette con procedure semplici e di facile utilizzo. In modo univoco, questa applicazione fornisce estrazioni alternative come un modo per affrontare situazioni del mondo reale mantenendo la pulizia del campione il più semplice

possibile. Ciò fornisce un'alternativa rapida e portatile alle procedure di analisi di laboratorio convenzionali e alle relative spese per tempo, materiali e personale. Le soluzioni di test all'avanguardia di Metrohm continuano a supportare il rilevamento e la regolamentazione delle sostanze illecite.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



MISA Advanced

Metrohm Instant SERS Analyzer (MISA) è un sistema di analisi portatile ad alte prestazioni che consente di rilevare/identificare rapidamente sostanze illegali, additivi alimentari e impurità negli alimenti a livello di tracce. MISA dispone di uno spettrografo ad alta efficienza dotato della tecnologia unica Orbital-Raster-Scan (ORS) di Metrohm. Si caratterizza per un ingombro minimo e la lunga durata della batteria, caratteristiche che lo rendono perfetto per eseguire prove sul posto o per applicazioni di laboratorio mobili. MISA prevede diversi accessori laser di classe 1 per garantire la flessibilità nel campionamento. L'analizzatore funziona tramite Bluetooth o collegamento USB.

MISA Advanced è un pacchetto completo che consente all'utente di eseguire analisi SERS con le soluzioni di nanoparticelle di Metrohm e le strisce P-SERS.

Il pacchetto MISA Advanced contiene un accessorio per fiale MISA, un accessorio P-SERS, uno standard di calibrazione ASTM, un minicavo USB, un alimentatore USB e il software MISA Cal per il funzionamento dello strumento MISA. Viene fornito con in dotazione una robusta valigetta per lo stoccaggio sicuro dello strumento e dei relativi accessori.



MIRA XTR Basic

MIRA XTR è un'alternativa ai sistemi ad alta potenza da 1.064 nm. Alimentato da un'elaborazione computazionale avanzata, MIRA XTR utilizza una luce laser a 785 nm più sensibile insieme agli algoritmi XTR per eXTRarre i dati Raman dalla fluorescenza del campione. MIRA XTR dispone anche di Orbital Raster Scanning (ORS) per fornire una migliore copertura del campione aumentando la precisione dei risultati.

Il pacchetto Basic è un pacchetto iniziale contenente i componenti di base necessari per il funzionamento di MIRA XTR. Il pacchetto Basic include uno standard di calibrazione e il supporto universale intelligente. Funzionamento classe 3B. MIRA XTR supporta le librerie Raman palmari Metrohm.



MIRA XTR Advanced

MIRA XTR è un'alternativa ai sistemi ad alta potenza da 1.064 nm. Alimentato da un'elaborazione computazionale avanzata, MIRA XTR utilizza un laser a 785 nm più sensibile insieme agli algoritmi XTR per estrarre i dati Raman dalla fluorescenza del campione. MIRA XTR dispone anche di Orbital Raster Scanning (ORS) per fornire una migliore copertura del campione aumentando la precisione dei risultati.

Il pacchetto MIRA XTR Advanced include lo standard di calibrazione, il supporto universale intelligente, il supporto rettangolare, il porta vial e l'accessorio SERS MIRA. Un pacchetto completo per qualsiasi tipo di analisi. Funzionamento classe 3B. MIRA XTR supporta le librerie Raman palmari Metrohm.



Kit identificativo - Nanoparticelle in argento (Ag NP)

Il kit identificativo - Ag NP contiene i componenti che servono all'utente Mira/Misa per eseguire un'analisi SERS con soluzione d'argento colloidale. Il kit contiene una spatola monouso, una pipetta contagocce, flaconcini per campioni e un flacone di argento colloidale.