

dr Robert Bachliński

Zakład Chemii Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Policji

Małgorzata Galarda

Zakład Chemii Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Policji

Azotan MDMA (3,4-metylenodioksymetamfetaminy) – nietypowa postać soli czy nowy trend na rynku narkotyków?

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiony został przypadek wystąpienia na nielegalnym rynku narkotykowym nietypowej postaci 3,4-metylenodioksymetamfetaminy (MDMA) w formie azotanu. Związek taki bardzo dobrze można zidentyfikować jedynie poprzez zastosowanie metod analitycznych, których nie wykorzystuje się rutynowo w badaniach kryminalistycznych tego typu substancji – elektroforezy kapilarnej (CE) czy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Należy więc być bardzo czujnym w przypadkach, gdy badania metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową (GC-MS) jednoznacznie identyfikują badaną substancję, ale już badania w spektrofotometrii w podczerwieni tego nie potwierdzają.

Słowa kluczowe: MDMA, azotan, elektroforeza kapilarna, SEM

Cel pracy

Celem pracy jest zwrócenie uwagi na pojawienie się na rynku nielegalnych substancji narkotykowych nietypowej postaci 3,4-metylenodioksymetamfetaminy w formie azotanu. Pomimo bardzo dobrej identyfikacji metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową brak jest identyfikacji metodą spektrofotometrii w podczerwieni (FT-IR) i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), gdyż MDMA w formie azotanu nie występuje w popularnych bazach danych. Przypadek taki może powodować fałszywe wnioski o możliwej nieobecności MDMA w badanej próbce.

Wstęp

3,4-metylenodioksymetamfetamina (MDMA, „ecstasy”) jest narkotykiem bardzo popularnym w Polsce i na świecie. Według raportu Europejskiego Centrum Monitorowania Narkotyków i Narkomanii (EMCDDA, 2017) w Unii Europejskiej w ciągu ostatniego roku do zażycia MDMA przyznało się 2,7 mln osób w wieku od 15 do 64 lat, w tym 2,3 mln osób w wieku od 15 do 34 lat. Liczba zgłoszonych konfiskat MDMA w Unii Europejskiej oraz Turcji i Norwegii wynosi

9,6 mln tabletek, co stanowi 212 kg. Wielkość ta od 2005 roku systematycznie rośnie. Średnia zawartość MDMA w tabletkach w ciągu ostatnich lat zwiększyła się i wynosi od 50 do 110 mg MDMA na tabletkę. Najbardziej typową formą występowania MDMA na rynku nielegalnych substancji są właśnie tabletki, które mają różne kształty oraz logotypy (ryc. 1).

3,4-metylenodioksymetamfetamina może być produktem syntezy poprowadzonej różnymi ścieżkami z kilku prekursorów, takich jak: piperonal, 3,4-metylenodioksyfenylo-2-propanon (MDP2P), safrol czy izosafrol (Stojanovska, Fu, Tahtouh, Kelly, Beavis, Kirkbridge 2013). Produktem końcowym zawsze jest MDMA (wolna zasada) w postaci bezbarwnej oleistej cieczy, niekiedy koloru słomkowego. Ciecz tę następnie przeprowadza się w krystaliczny chlorowodorek MDMA poprzez przepuszczenie gazowego chlorowodoru przez roztwór MDMA w rozpuszczalniku organicznym, którym mogą być eter dietylowy, toluen lub izopropanol (Krawczyk, 2005). Uzyskany produkt jest później porcjowany, mieszany z rozcieńczalnikami (np. z laktozą) i tabletkowany z nadaniem charakterystycznego dla danego producenta logotypu. Ze względu na to, iż MDMA na rynku narkotykowym jest już stosunkowo długo, bo od

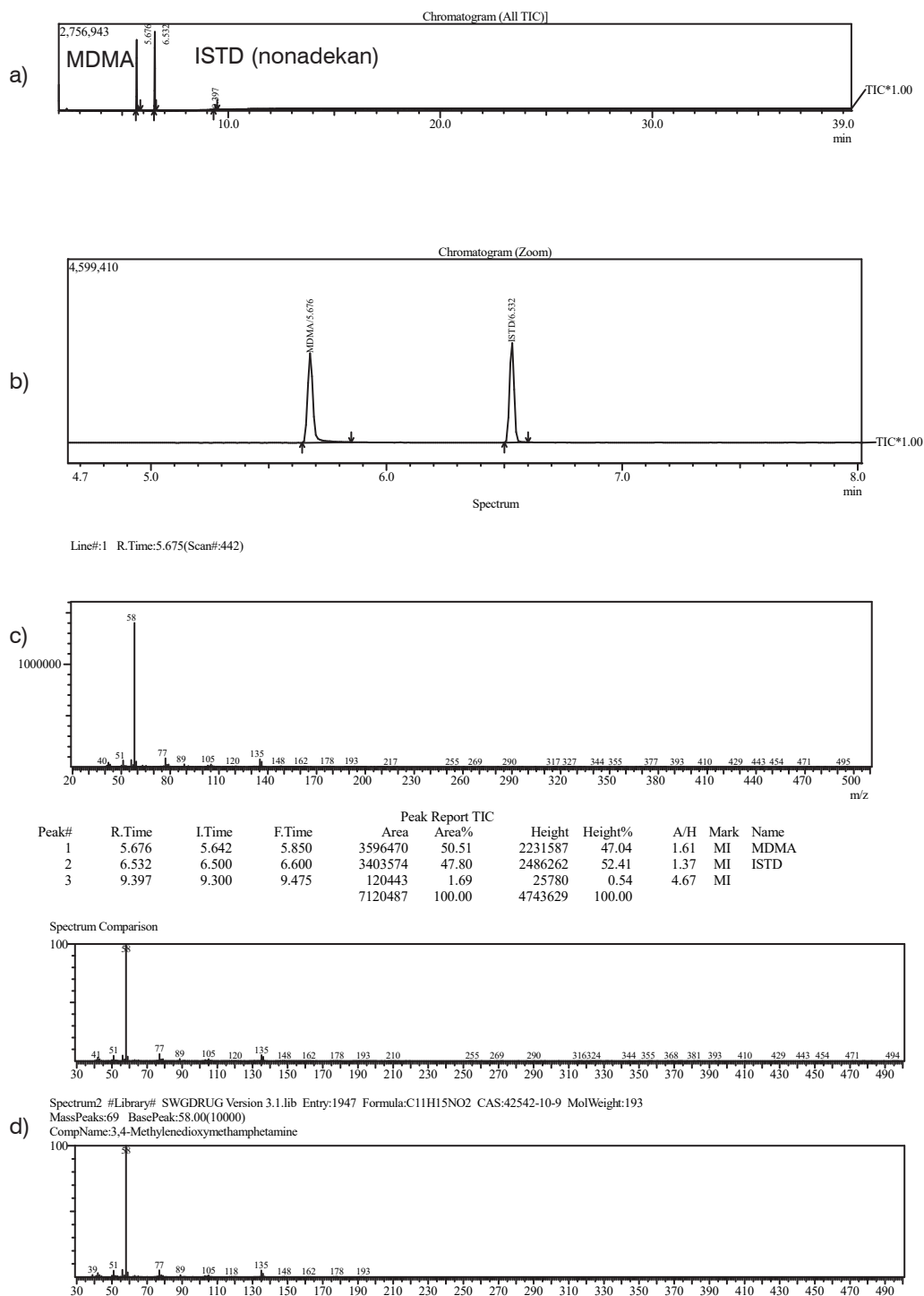


Ryc. 1. Przykładowe formy występowania MDMA na nielegalnym rynku narkotykowym.

połowy lat osiemdziesiątych XX wieku, kiedy stanowił tzw. narkotyk rekreacyjny (Freudenmann, Oxler, Bernschneider-Reif 2006), obecnie jest on objęty światową kontrolą przez konwencję ONZ z 1988 roku (United Nations Convention against Illicit Traffic in Narcotic Drugs and Psychotropic Substances, 1988).

Materiał do badań i wykorzystane metody

Materiał badawczy przesłany do Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Policji (CLKP) stanowiła niewielka ilość zbrylonej substancji stałej koloru beżowego o wadze 0,13 g. Z otrzymanych informacji wynikało, że próbka ta pochodziła z większej całości i została przesłana do CLKP w celu potwierdzenia obecności MDMA.



Ryc. 2. Wynik analizy metodą GC-MS: a) chromatogram w całkowitym prądzie jonowym (TIC) z widocznymi pikami od MDMA i standardu wewnętrznego ISTD (nonadekanu); b) powiększony chromatogram w całkowitym prądzie jonowym (TIC); c) widmo masowe badanej próbki zawierającej MDMA; d) porównanie otrzymanego widma masowego z bazą danych widm SWGDRUG v. 3.1.

Do badań zastosowano następujące metody instrumentalne:

- metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową (GC-MS) na urządzeniu GCMS-QP2010 Plus firmy Shimadzu; użyta kolumna: ZB-Drug 1 firmy Zebron, długość: 30 m, średnica: 0,25 mm, grubość filmu fazy stałej: 0,25 μm ; program temperaturowy: 100°C przez 0,50 min, grzanie od 100°C do 325°C przy 25°C/min, 325°C przez 22 min. Do ekstrakcji wykorzystano mieszaninę rozpuszczalników organicznych metanol-toluen z dodatkiem standardu wewnętrznego – nonadekanu (200 mg/ml). W tych samych warunkach analizowano certyfikowany wzorec MDMA celem potwierdzenia czasu retencji (RT);
- metodę spektrofotometrii w podczerwieni FT-IR techniką ATR na urządzeniu Nicolet iS50 firmy Thermo Scientific; zakres pomiarowy 4000–400 cm^{-1} , liczba skanów: 32, rozdzielczość: 4;
- metodę dyfrakcji rentgenowskiej XRD na urządzeniu XRD-7 firmy Seifert FPM; użyto lampy rentgenowskiej z anodą Cu (generator: 30 kV, 20 mA) i zakresem pomiarowym od 10° do 66° kąta 2 θ , detektor scyntylicyjny (SC).

Takie zestawienie metod jest wystarczające do potwierdzenia obecności w badanej próbce poszukiwanego związku, jakim jest chlorowoderek MDMA.

Uzyskane wyniki analiz

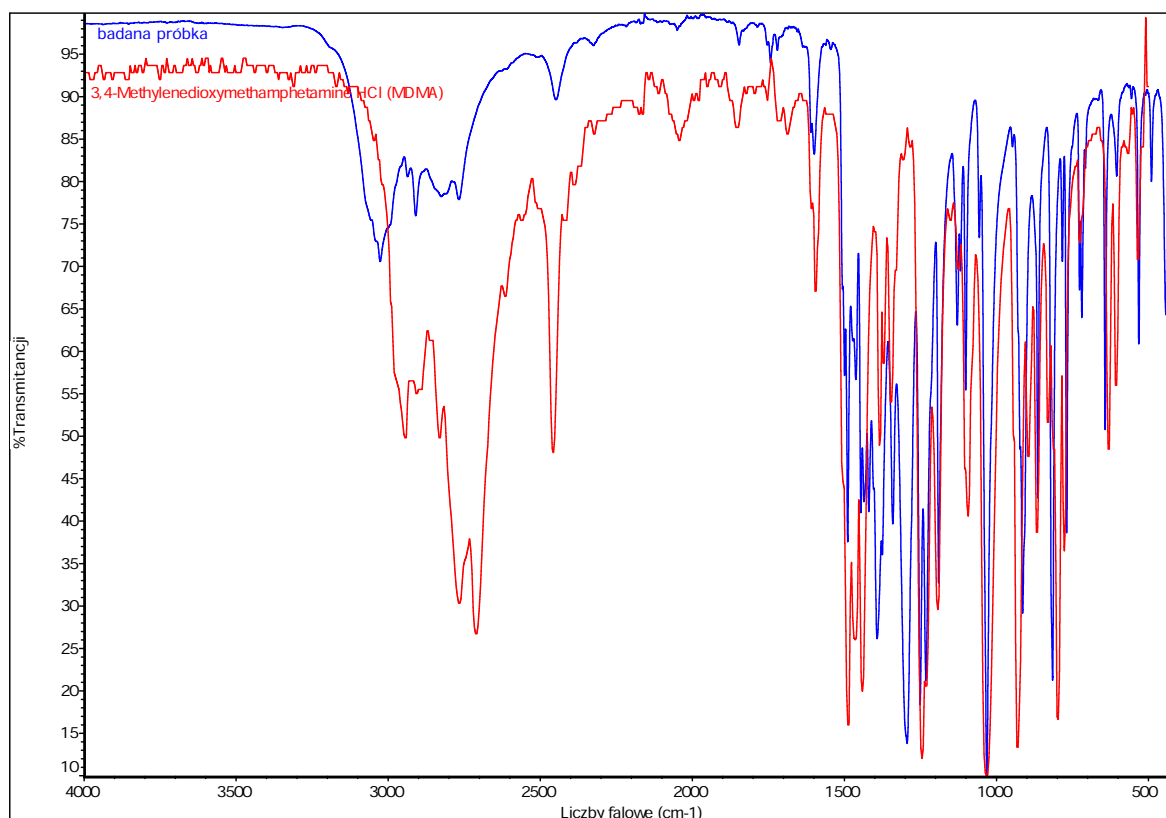
W badaniach metodą GC-MS uzyskano chromatogram, na którym pik o czasie RT = 5,68 min jest zgodny z czasem retencji certyfikowanego wzorca MDMA (ryc. 2).

Dodatkowo, aby potwierdzić obecność MDMA w próbce oraz określić postać soli, w jakiej substancja ta występuje, wykonano badania metodami spektrofotometrii w podczerwieni FT-IR techniką ATR oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). W wyniku badań przeprowadzonych wymienionymi metodami nie uzyskano wyników zgodnych z wzorcem chlorowodoru MDMA obecnego w bazach danych FT-IR i XRD (ryc. 3a-b, 4).

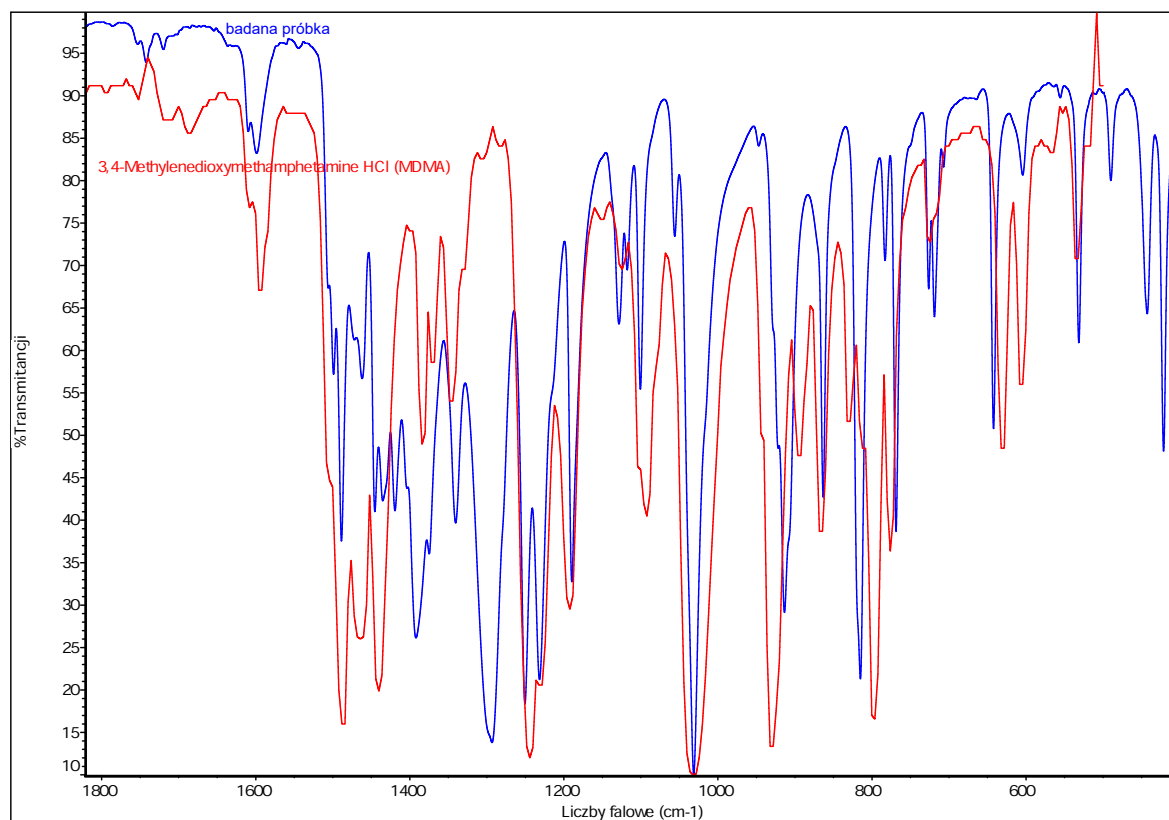
Ponieważ badania metodą GC-MS potwierdziły obecność MDMA w analizowanej próbce, natomiast nie zgodziły się wyniki mające na celu potwierdzenie, że próbką jest chlorowoderek MDMA, zdecydowano się zastosować dodatkowe techniki analityczne.

Badania dodatkowe przeprowadzono metodami:

- ultrawysokosprawnej chromatografii cieczowej (UHPLC) sprzężonej ze spektrometrią masową typu kwadropol – analizator czasu przelotu (Q-TOF); zastosowano urządzenie LC100/TripleTOF4600 firmy AB-SCIEX; użyta kolumna: Synergi 4 μ Fusion-RP 80 (50 \times 2 mm \times 4 μm , wypełnienie C18) firmy Phenomenex; warunki pomiaru HPLC: użyta faza: A: woda + 0,2%



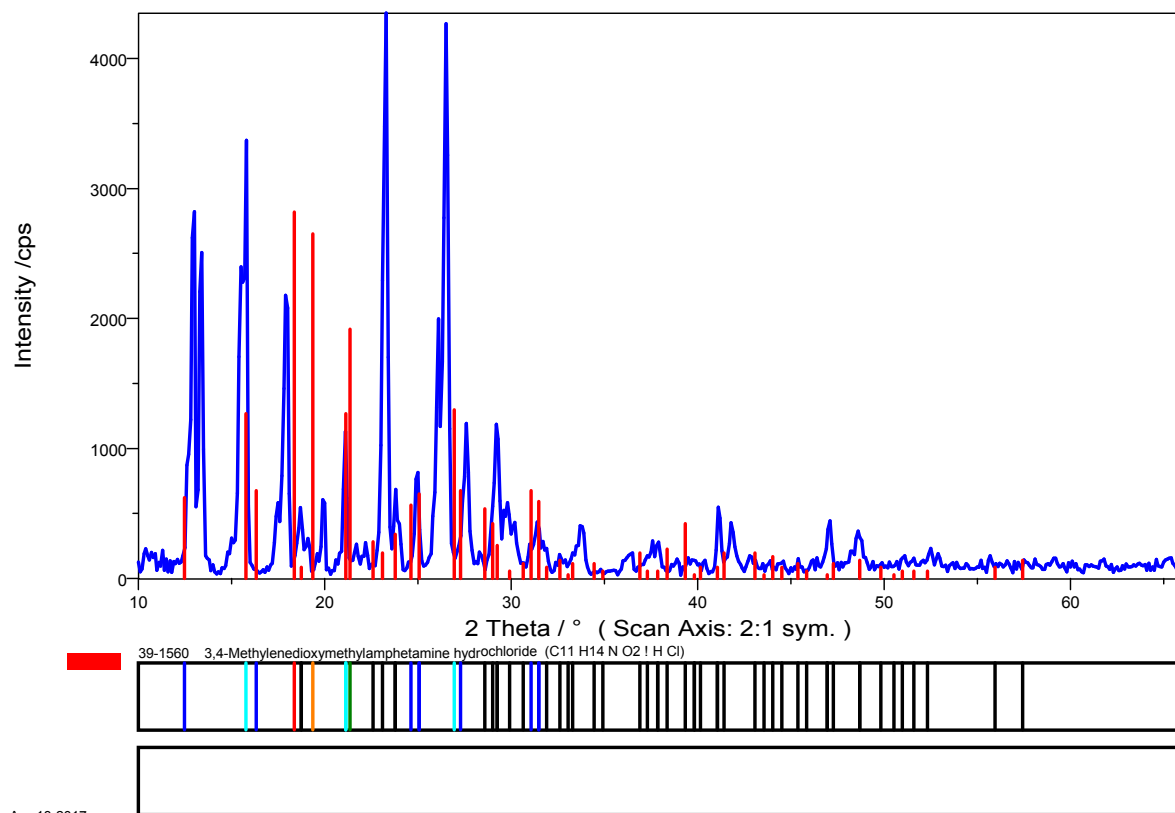
Ryc. 3a. Wynik analizy metodą FT-IR techniką ATR próbki zawierającej MDMA – brak zgodności z bazą danych.



Ryc. 3b. Wynik analizy metodą FT-IR techniką ATR próbki zawierającej MDMA – brak zgodności z bazą danych.

Seifert Analyze

Seifert Analyze

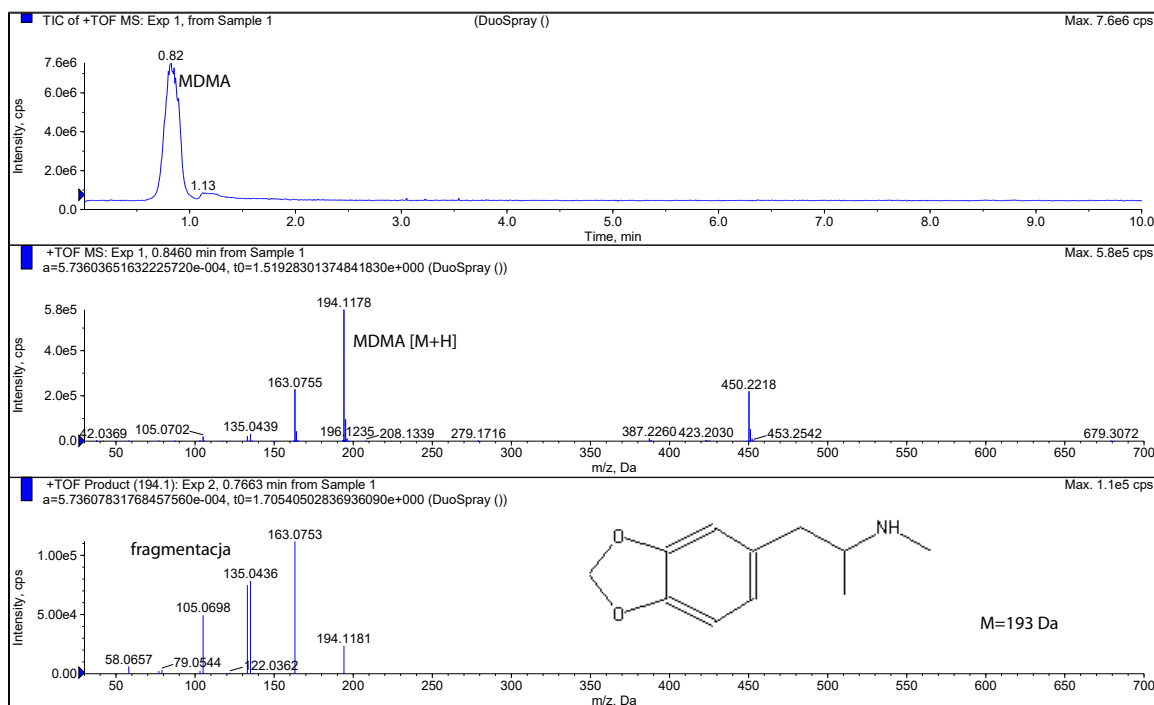


Apr-18-2017

Ryc. 4. Wynik analizy metodą XRD próbki zawierającej MDMA – brak zgodności z bazą danych.

Acq. Time: 14:27
Acq. Date: Wednesday, April 05, 2017

Polarity/Scan Type: Positive



Printing Time: 13:05:06
Printing Date: 16 August, 2017

Page 1 of 1
Workstation: TRIPLETOF4600

Ryc. 5. Wynik analizy metodą UHPLC-Q-TOF w polaryzacji dodatniej próbki zawierającej MDMA – widoczne widmo w całkowitym prądzie jonowym (TIC) oraz widmo fragmentacyjne potwierdzające obecność MDMA w próbce.

kwask mrówkowy, B: acetonitryl + 0,2% kwas mrówkowy; przepływ 0,2 ml/min izokratyczny A:B – 50:50, temperatura kolumny 30°C, czas analizy: 10 min; polaryzacja spektrometru: dodatnia oraz ujemna;

- mikrofluorescencyjnej analizy rentgenowskiej z polikapilarną optyką ogniskowania wiązki promieni rentgenowskich (μ -XRF ED), stosując spektrometr Eagle II XPL firmy Edax; warunki pomiaru: czas analizy – 200 s; lampa rodowa, detektor półprzewodnikowy Si/Li o rozdzielczości 145 eV, napięcie 40 kV, natężenie prądu 450 μ A, wiązka 50 μ m;
- skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), stosując mikroskop elektronowy Tescan Mira 3 LMU sprzężony ze spektrometrem promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii X-Man^N typu SDD firmy Oxford Instruments; warunki pomiaru: napięcie 20 kV, energia 20 keV, powiększenie 246 \times , typ analizy: BSE;
- elektroforezy kapilarnej (CE), stosując urządzenie firmy SCIEX, model P/ACETM MDQ plus. Aparat wyposażony był w autosampler oraz detektor wielodiodowy (PDA), umożliwiający rejestrację widm w zakresie 190–600 nm. Źródłem światła była lampa deuterowa. Rejestrację i obróbkę wyników analiz wykonywano przy użyciu oprogramowania 32 Karat. Parametry zastosowanej metody

analitycznej: kapilara krzemionkowa 60 cm/75 μ m, napięcie separacji: –20 kV, detekcja pośrednia, PDA 190–500 nm, dozowanie hydrodynamiczne: 0,8 psi, 8 s, elektrolit: bufor boranowy (pH = 7,8) + dietylenotriamina + $K_2Cr_2O_7$.

W wyniku analizy metodą UHPLC-Q-TOF w polaryzacji dodatniej potwierdzono obecność w badanej próbce 3,4-metylenodioksymetamfetaminy (MDMA) poprzez identyfikację i fragmentację jonu prekursora o $m/z = 194$ (masa MDMA wynosi 193 Da, analiza Q-TOF w polaryzacji dodatniej daje wynik powiększony o masę jednego protonu, która wynosi 1,0079 Da) (ryc. 5). Dodatkowo dokonano pomiarów w polaryzacji ujemnej, uzyskując główny pik masowy równy 61,0441 m/z (ryc. 6). Oznacza to obecność w próbce anionu o masie 62 Da.

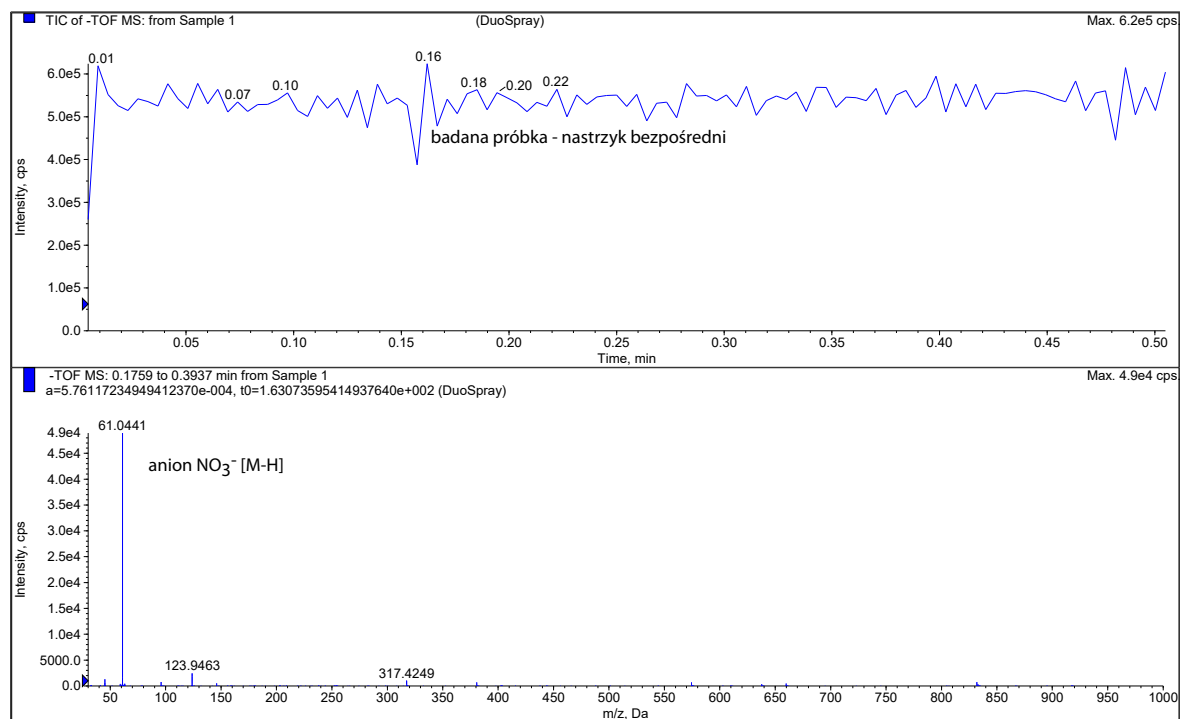
Badania metodą m -XRF ED nie wykazały obecności jonów Cl^- , co potwierdza wcześniejsze przypuszczenia o innej postaci soli MDMA niż chlorowodurek (ryc. 7).

Badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazały obecność około 17% azotu oraz około 6% chloru i 2% sodu (ryc. 8).

Obecność azotu potwierdziło badanie metodą elektroforezy kapilarnej (CE), w którym uzyskano pasmo o czasie migracji zgodnym z czasem migracji anionu azotanowego (ryc. 9).

Acq. Time: 13:01
Acq. Date: Thursday, April 13, 2017

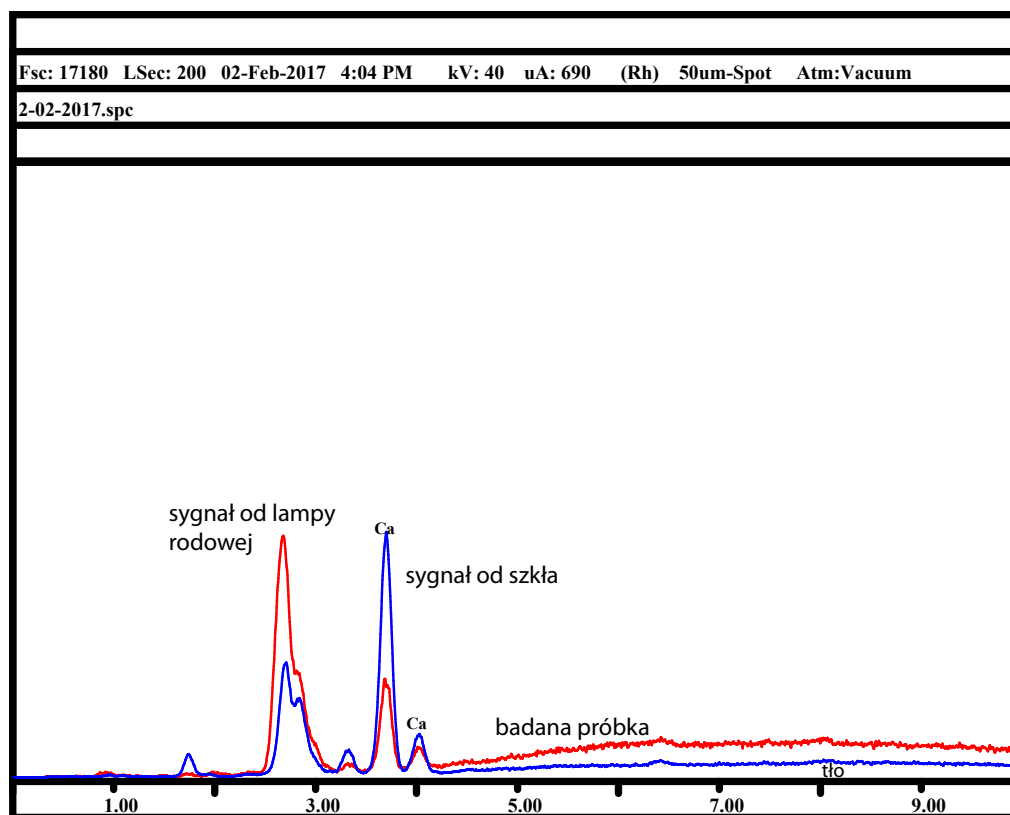
Polarity/Scan Type: Negative



Printing Time: 13:11:07
Printing Date: 16 August, 2017

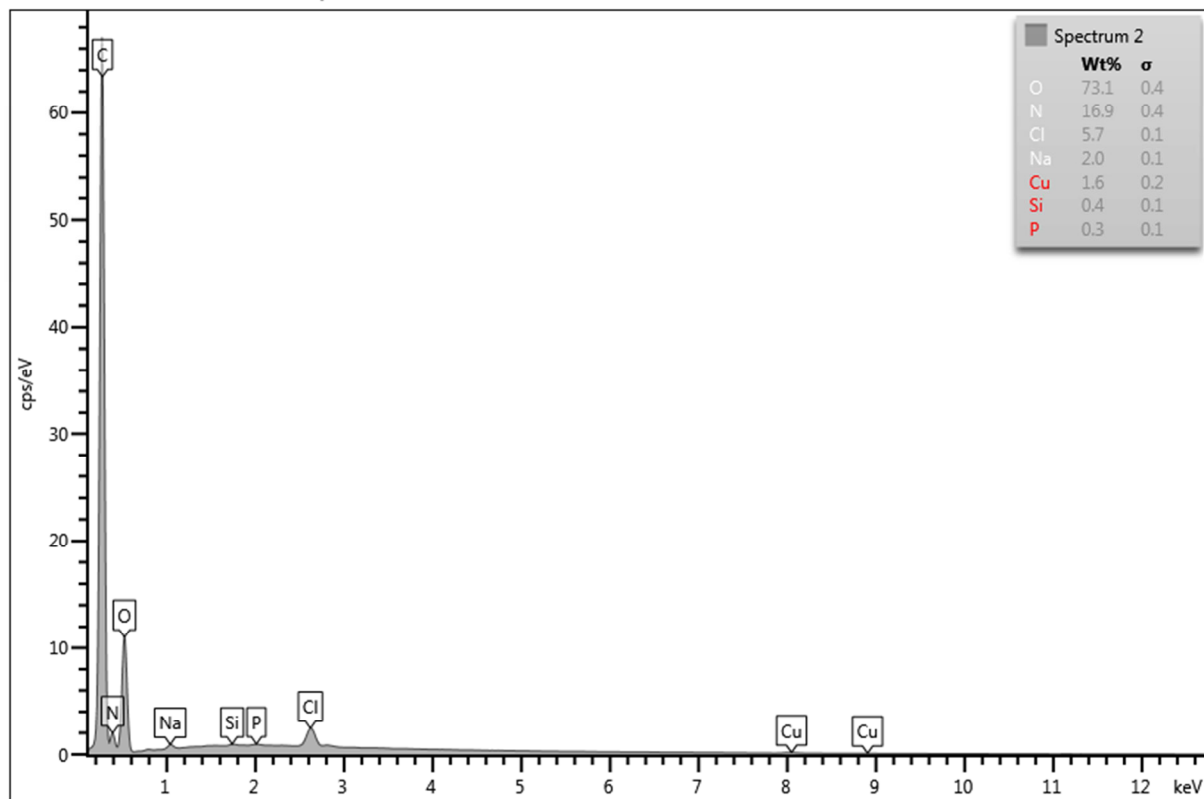
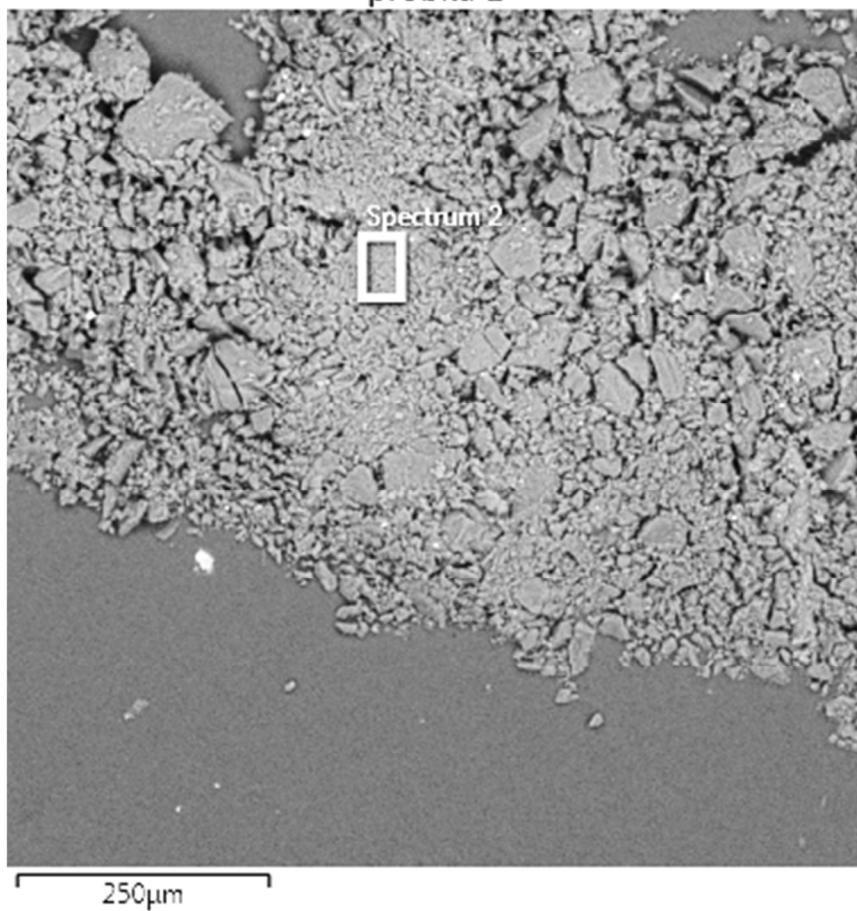
Page 1 of 1
Workstation: TRIPLETOP4600

Ryc. 6. Wynik analizy metodą Q-TOF w polaryzacji ujemnej (nastrzyk bezpośredni z pominięciem UHPLC) próbki zawierającej MDMA – widoczny jon o $m/z = 62$ odpowiadający anionowi azotanowemu.

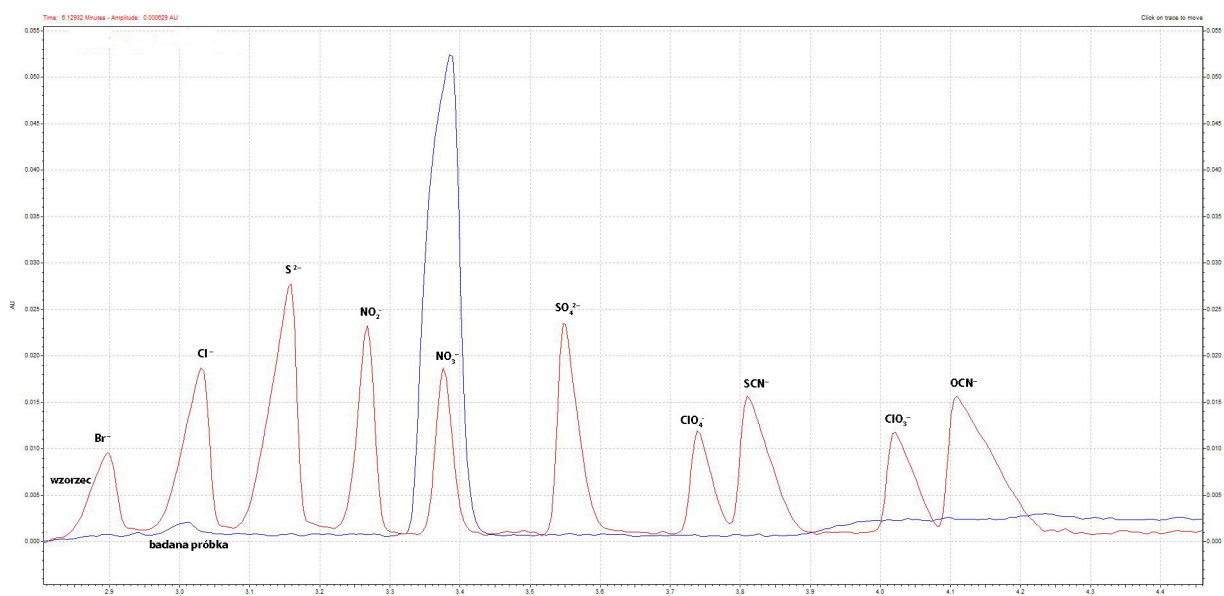


Ryc. 7. Wynik analizy metodą μ XRF – brak sygnału od anionów chlorkowych wyklucza, by badana próbka była chlorowodorkiem.

probka 1



Ryc. 8. Wynik analizy metodą SEM próbki zawierającej MDMA – widoczne sygnały od azotu.



Ryc. 9. Wynik analizy metodą elektroforezy kapilarnej (CE) – jednoznaczna identyfikacja anionu azotanowego.

Wnioski

Nie ulega wątpliwości, że przesłana do badań próbka zbrylonej substancji stałej koloru beżowego stanowi 3,4-metylenodioksymetamfetaminę (MDMA) w postaci azotanu. Obecność jonu azotanowego potwierdzają badania przeprowadzone metodą Q-TOF przy zastosowaniu polaryzacji ujemnej, w których uzyskano pik o masie 61,0441 m/z, odpowiadający masie właśnie tego anionu. Obecność opisywanego anionu potwierdzają także badania metodą elektroforezy kapilarnej (CE) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM/EDX). W standardowych procedurach analitycznych dla tego typu substancji rutynowo nie wykonuje się tak licznych badań. Zwykle analizy przeprowadza się metodą GC-MS oraz dodatkowo metodą FT-IR, aby potwierdzić postać soli. W rozpatrywanym przypadku brak było zgodności w badaniach FT-IR (oraz XRD) i w konsekwencji można by niesłusznie sądzić, iż ma się do czynienia z inną substancją niż MDMA (pomimo zgodności wyników GC-MS). W takiej sytuacji należy zachować ostrożność przy interpretacji wyników, a najlepiej zlecić przeprowadzenie kolejnych badań innymi metodami instrumentalnymi.

Analizując opisywany przypadek pod kątem metody syntezy MDMA, należy uznać, że brak jest istotnych wskazówek co do pochodzenia otrzymanego MDMA w postaci azotanu. Żadna ze znanych metod syntezy nie prowadzi bowiem do takiego finalnego produktu. Możliwe, że był to incydentalny przypadek i już nigdy się nie powtórzy. Możliwe jest jednak także, że jest to zupełnie nowa postać 3,4-metylenodioksymetamfetaminy, która na rynku narkotykowym będzie się pojawiała częściej. W takim przypadku należy być bardzo ostrożnym,

gdyż zgodność badań metodą GC-MS i niezgodność metodą FT-IR nie wyklucza, że badanym związkiem jest właśnie MDMA, ale w postaci azotanu.

Źródła rycin:

Rycina 1: CLKP
Ryciny 2–9: autorzy

Bibliografia

1. Europejski Raport Narkotykowy 2017 – tendencje i osiągnięcia. (2017). Lizbona: Wydawnictwo EMCDDA.
2. Freudenmann, R.W., Oxler, F., Bernschneider-Reif, S. (2006). The origin of MDMA (ecstasy) revisited: the true story reconstructed from the original documents. *Addiction*, 101.
3. Krawczyk, W. (2005). *Nielegalne laboratoria narkotykowe*. Warszawa: Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP.
4. Stojanovska, N., Fu, S., Tahtouh, M., Kelly, T., Beavis, A., Kirkbridge, K.P. (2013). A review of impurity profiling and synthetic route of manufacture of methylamphetamine, 3,4-methylenedioxyamphetamine, amphetamine, dimethyl-amphetamine and p-methoxyamphetamine. *Forensic Science International*, 224.
5. United Nations Convention against Illicit Traffic in Narcotic Drugs and Psychotropic Substances. (1988). United Nations.