

Detección sensible y específica de explosivos y sus productos de degradación en matrices ambientales mediante UPLC-MS

Fernando D. Reina¹, Julio S. Fuchs^{2,3}, Gerardo D. Castro^{2,3}

¹Departamento de Química Aplicada. ²Departamento de Investigaciones en Bioseguridad y Toxicología. Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF). Juan Bautista de La Salle 4397, B1603ALO Villa Martelli, Argentina. ³Unidad de Investigación y Desarrollo Estratégicos para la Defensa. (UNIDEF, MINDEF-CONICET). E-mail: freina@citedef.gob.ar

Resumen. La espectrometría de masa acoplada con cromatografía líquida de alta resolución (UPLC-MS) es una herramienta analítica de preferencia para la detección y cuantificación de tóxicos en matrices ambientales gracias a sus cualidades de sensibilidad y especificidad. Estamos desarrollando una capacidad para evaluar el impacto tóxico derivado de la contaminación ambiental con explosivos. Para ello es necesario desarrollar metodologías analíticas sensibles y específicas para la identificación y cuantificación de los explosivos y sus productos de transformación, que permitan evaluar el impacto tóxico in situ o en el laboratorio con muestras provenientes de los sitios contaminados. Estos ensayos requieren poner a punto metodologías para la recuperación eficiente de estos analitos desde muestras de suelos, agua y tejidos de organismos diana para evaluar toxicidad subletal y la absorción de los explosivos envejecidos desde muestras reales, teniendo en cuenta que cada suelo o agua modula cuali y cuantitativamente la composición de la mezcla tóxica.

Introducción

La caracterización de los procesos tóxicos requiere mediciones específicas y sensibles para identificar y cuantificar sustancias en matrices biológicas o abióticas, como tóxicos, productos de degradación o metabolitos. La toxicología analítica se enfoca en qué medir, dónde y cuándo, teniendo en cuenta la complejidad ambiental de la contaminación, especialmente por sustancias explosivas liberadas durante la fabricación y eliminación de municiones. Estas sustancias pueden afectar ecosistemas y la salud humana, contaminando aguas, suelos y aire. El objetivo de este trabajo es desarrollar una metodología analítica mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa para la determinación simultánea de explosivos como TNT, RDX y HMX, mejorando su identificación y cuantificación en matrices complejas a bajos niveles de concentración.

Experimental

Para el análisis de detección y cuantificación de estos compuestos se empleó un sistema de cromatografía líquida (ACQUITY UPLC, Waters), con una columna AQUITY UPLC BEH C18 (1,7 μm \times 2,1 mm, 50 mm) acoplado a un espectrómetro de masa (Xevo TQ-XS, Waters) triple cuadrupolo, con ionización por electrospray (ESI). Se empleó acetonitrilo : acetato de amonio 5mM como fase móvil, temperatura de columna 35 $^{\circ}\text{C}$ y caudal 0,300 ml/min. Gradiente: acetonitrilo : acetato de amonio 80:20 al inicio hasta 3,5 min; 2:98 respectivamente hasta 4,0 min y 80:20 respectivamente hasta 5 min. Tiempo total 5 min. Volumen de inyección: 10 μL . Para la identificación inequívoca de cada analito y su posterior cuantificación se empleó Monitoreo de Reacciones Múltiples (MRM). Flujo y temperatura del gas de secado (nitrógeno) en la fuente de ionización: 15 ml/min y 500 $^{\circ}\text{C}$. Voltaje capilar, energía del fragmentador y energía de colisión fueron optimizados para cada analito. Los límites instrumentales de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) se determinaron por métodos estadísticos a 3 y 10 desvíos estándares relativos respectivamente.

Resultados

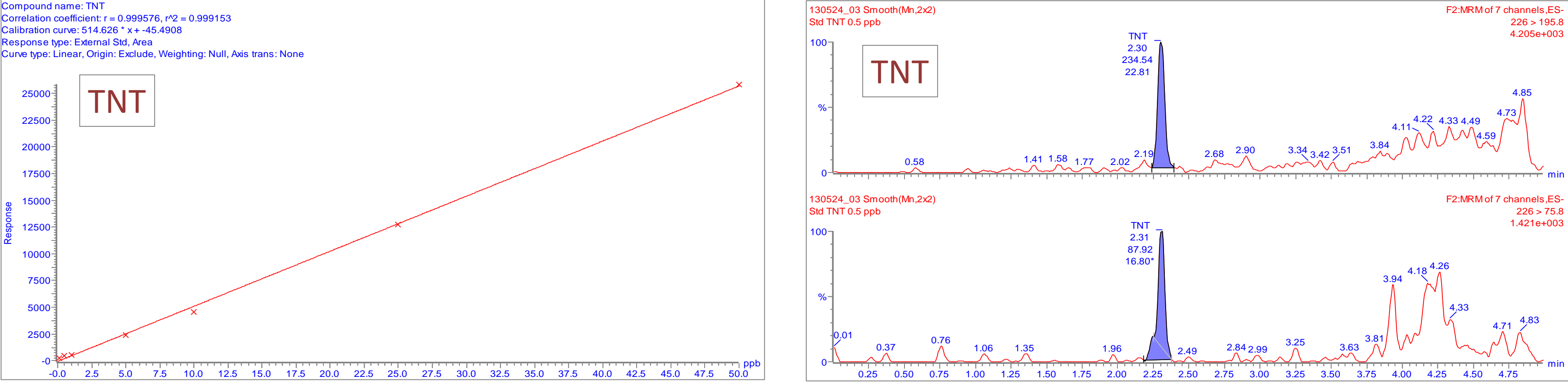


Figura 1. Curva de calibración y cromatogramas para TNT, rango lineal 0 – 50 ppb ($\mu\text{g/l}$).

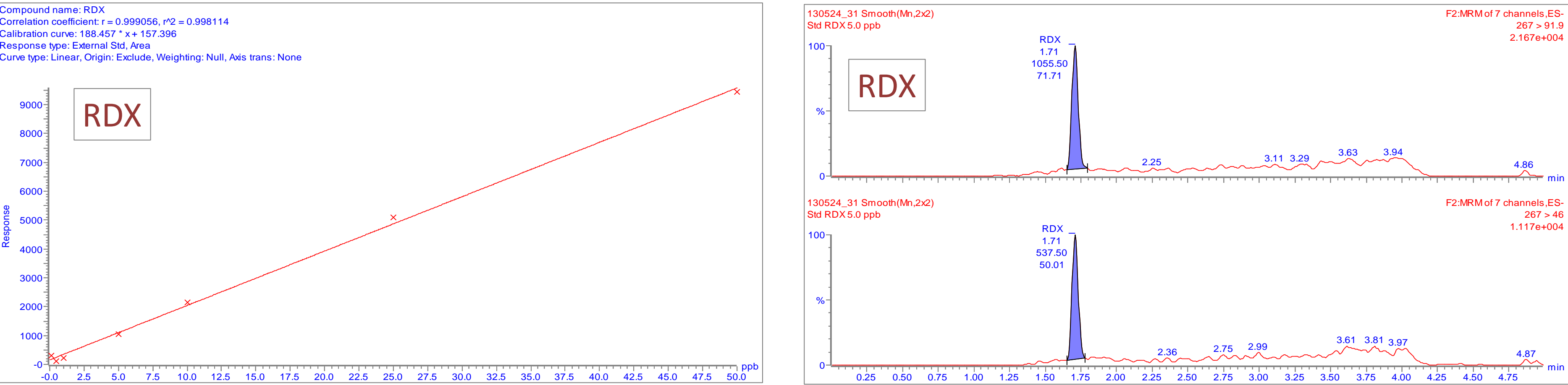


Figura 2. Curva de calibración y cromatogramas para RDX, rango lineal 0 – 50 ppb ($\mu\text{g/l}$).

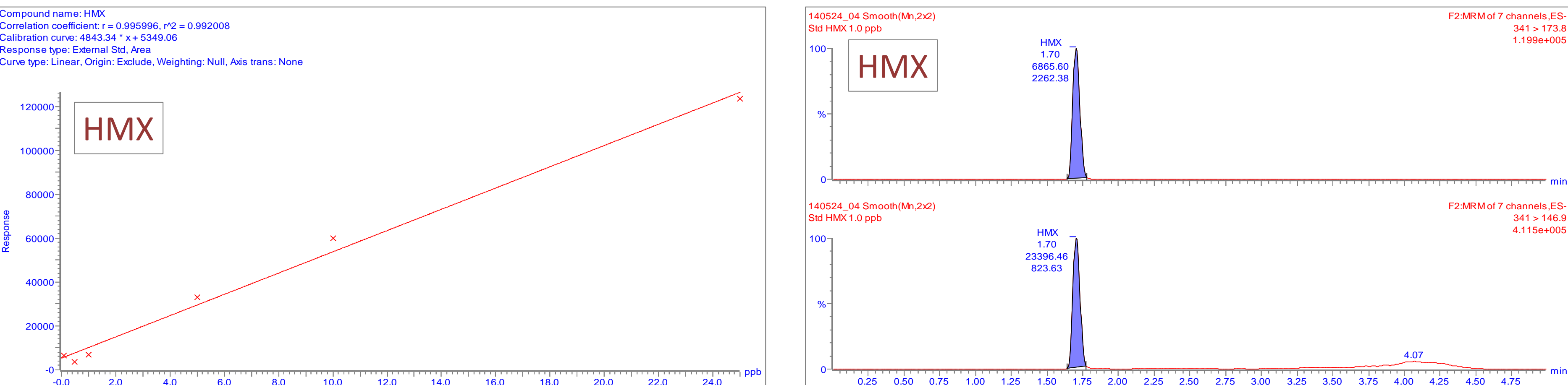


Figura 3. Curva de calibración y cromatogramas para HMX, rango lineal 0 – 50 ppb ($\mu\text{g/l}$).

Conclusiones

El método analítico basado en cromatografía líquida acoplado a espectrometría de masa por ionización por electrospray fue aplicado exitosamente en el análisis de los explosivos TNT, RDX y HMX. La separación y cuantificación de éstos fue posible mediante el estudio de los espectros de masa de los iones formados en el modo de monitoreo de reacción múltiple obtenidos a partir de la estructura del ion precursor. Esta identificación y cuantificación de explosivos es factible incluso en muestras con matrices complejas, con gran cantidad de compuestos coeluyentes y extensible a productos de biodegradación. Estas ventajas se utilizarán en estudios ambientales posteriores, para la determinación e identificación de productos de transformación de explosivos en sitios contaminados.

TNT	
Ion padre (m/z)	226,0
Fragmentación de cuantificación (m/z)	195,8
Fragmentación de confirmación (m/z)	76,0
LOD ($\mu\text{g/l}$)	1,85
LOQ ($\mu\text{g/l}$)	6,09

RDX	
Ion padre (m/z)	267,0
Fragmentación de cuantificación (m/z)	91,9
Fragmentación de confirmación (m/z)	46,0
LOD ($\mu\text{g/l}$)	0,78
LOQ ($\mu\text{g/l}$)	2,59

HMX	
Ion padre (m/z)	341,0
Fragmentación de cuantificación (m/z)	173,8
Fragmentación de confirmación (m/z)	146,9
LOD ($\mu\text{g/l}$)	3,31
LOQ ($\mu\text{g/l}$)	11,05



MÁS INFORMACIÓN:
2024ctid@defensa.gob.ar

Ministerio
de Defensa
República Argentina

Secretaría de Investigación,
Política Industrial y Producción
para la Defensa

Secretaría de Innovación,
Ciencia y Tecnología

Facultad de Ingeniería
del Ejército