

ESTUDIO DE METENAMINA

**ANALISIS DE METENAMINA COMO POSIBLE ARTEFACTO EN MUESTRAS
DE DINAMITAS.**

INTRODUCCIÓN

El objetivo que se plantea en este experimento es determinar la posible formación de metenamina en el bloque de inyección de un cromatógrafo de gases, cuando se analizan dinamitas que presenten en su composición mayoritariamente nitrato de amonio y nitroglicol.

La Goma 2 Eco fabricada por UEE (Actualmente MAXAM) presenta las siguientes especificaciones:

COMPONENTE	% MINIMO	% MAXIMO	% MEDIO
NITROGLICERINA/ NITROGLICOL	26.5	30.5	28.5
NITRATOS	63.0	69.6	66.3
COMBUSTIBLES	4.4	5.4	4.9
INERTES	0.2	0.4	0.3

La Goma 2 Eco conforme a los ensayos realizados tiene la siguiente composición cualitativa:

nitroglicol (EDGN), nitrato de amonio (NO_3NH_4), nitrocelulosa (NC), ftalato de dibutilo (DBP), carbonato de calcio (CO_3Ca), almidón y serrín.

En algunas de las muestras enviadas por el Servicio de Desactivación de explosivos se detecta metenamina a niveles de trazas. La importancia del hecho radica en que esta sustancia se utiliza como precursor en la síntesis de hexógeno, que es un compuesto explosivo.

La relación de evidencias que en las que se detecta metenamina es la siguiente: M-2, M-3, M-4-1, M-4-2, M-4-3, M-5-3-B, M-6-13-C, M-7-2-A, M-7-2-B, M-7-2-D, M-8-4, M-9-5, M-10-1-A, M-10-1-B, M-10-1-C, M-10-2, M-10-3-C, M-10-4-A-1, M-10-4-A-2, M-10-4-A-3, M-10-4-A-4, M-10-4-B-4, M-10-4-B-5, MAXAM04.

Se aprecia que en el cromatógrafo de gases Agilent se producen más positivos a la detección de metenamina que en el Varian, donde solo tres muestras dan positivo. Y por tanto se da el caso de que muchas muestras positivas en el primero son negativas en el segundo.

La presencia de trazas de metenamina en las muestras relacionadas puede tener distintas explicaciones:

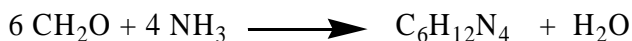
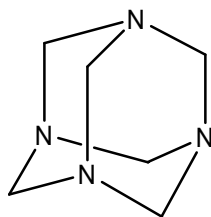
a) Incorporación a la muestra en origen. Es decir, mezcla de los componentes de las dinamitas en tanques que anteriormente hubieran contenido metenamina, por ejemplo, empleada para la síntesis de hexógeno.

b) Contaminación externa de la muestra. En principio, no se debe descartar un posible contacto metenamina-dinamita.

c) Formación como artefacto en el inyector de un cromatógrafo de gases, consecuencia de reacciones a alta temperatura no controladas.

El objetivo de este experimento será determinar la posibilidad de formación de METENAMINA como artefacto en el inyector de un Cromatógrafo de gases.

La reacción de formación de METENAMINA es la siguiente:



MATERIAL Y METODO

Ensayos por cromatografía de gases/masas

A) Instrumentación y condiciones cromatográficas

Se utilizaron los cromatógrafos:

- Agilent 6890 N con detector selectivo de masas Agilent 5973 Network. El software empleado es una Chemstation versión C.00.00 actualizada a fecha 21-12-99.
- Varian Star 3400 cx con detector MS-MS (trampa iónica) Varian Saturn 2000.

Inyección: En ambos cromatógrafos se inyectaran muestras por Microextracción en Fase Sólida (SPME).

Aunque en principio el ensayo también se diseñó para inyección de los analitos en solución, los resultados iniciales con obtención de metenamina en microextracción nos llevaron a descartar el uso de solventes, simplificando considerablemente el trabajo a realizar. La adsorción se realiza durante el calentamiento de los analitos contenidos en viales de vidrio herméticamente cerrados y la desorción en el propio inyector.

La temperatura de inyección es de 250 ° C y el modo de trabajo en “splitless” para reproducir las condiciones cromatográficas en las que se detectó previamente metenamina en las dinamitas.

La columna cromatográfica es capilar de 30 m de longitud por 250 um de diámetro con un recubrimiento de 0.25 um de fenilmetilpolisiloxano (HP-5MS).

El programa de temperatura va desde 60° C durante 1 minuto con una primera rampa de 8°C/min hasta 150° C mantenida dos minutos y otra segunda de 15° C/min hasta 300° C, mantenida 5 minutos.

El detector de masas trabaja en modo scan con un barrido desde 40 a 400 uma.

En el Anexo 1 se adjuntan una descripción detallada del método instrumental empleado, los gráficos de metenamina en las dinamitas y en los reactivos del ensayo.

B) Preparación de los patrones y analitos.

Los reactivos de partida son Goma 2 Eco y cada uno de sus componentes (anteriormente relacionados) facilitados por Maxam en su factoría de Páramo de Masa. También se utiliza un nitrato amónico de Merck, riqueza $\geq 99\%$.

Las muestras se extraen por microadsorción en polímero de fase estacionaria divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano de 50/30 um adquirido a Supelco. En todos los casos la preparación de muestras pasa por introducción de los analitos en recipientes herméticos, calentamiento y adsorción en el polímero en condiciones de temperatura y tiempo estandarizados. La desorción será en el propio puerto de inyección.

RESULTADOS:

Inicialmente se analizan aislados cada uno de los componentes de la Goma 2 Eco. Se detecta metenamina en la inyección del nitrato amónico. El cromatograma indica que se trata de una sal con muchas impurezas. El hecho muestra que alguna de estas impurezas, bien como tal, previa transformación en

el inyector a 250° C o en el propio proceso de calentamiento para la adsorción en el vial de vidrio, junto con amoníaco en fase vapor, generan metenamina conforme a la reacción de formación anteriormente descrita. Repetido el ensayo con nitrato amónico calidad laboratorio no se genera metenamina.

Extrayendo la muestra sucesivamente, se aprecia un agotamiento del reactivo limitante y por tanto una disminución de la cantidad de metenamina producida.

Ensayos adicionales indican que la mezcla nitrato amónico más nitroglicol sigue generando metenamina. Hecho en consonancia con los resultados obtenidos en las propias gomas.

El reactivo limitante no puede ser otro que el formaldehído, si bien su confirmación escapa del objeto de esta pericia, quedando demostrado experimentalmente la generación de metenamina como consecuencia del proceso analítico y con los reactivos de fabricación de la propia dinamita goma.

En cualquier caso, la formación de dicho artefacto no está controlada, dándose la paradoja de que una misma muestra puede ofrecer resultado negativo en una primera inyección y positivo en la siguiente. En este particular reiteramos que un estudio completo escapa del alcance de esta pericial.

Ensayos por cromatografía de líquidos con detector de diodos

Para descartar la presencia de metenamina en las muestras que han dado positivo mediante SPME-GC/MS, pensando que la formación de metenamina es consecuencia de una reacción secundaria por una impureza presente en el Nitrato de Amonio, se ha utilizado el método propuesto por Ch. Pavitrapok (J. Pharm. Biomed. Anal. 40 (2006) 1243-1248), para determinar la presencia de metenamina mediante HPLC-DAD.

A) Instrumentación y condiciones cromatográficas

El HPLC consiste en un modelo Agilent 1100, con inyector automático; los picos cromatográficos fueron procesados usando el Software de la Chemstation Rev A.10.01.

La columna cromatográfica es una Zorbax SCX-300, 150 mm × 4.6 mm d.i., 5 µm y la fase móvil acetonitrilo HPLC (FarUV) (70 %) – Perclorato Sódico monohidratado 0.1 M de Sigma (ref. 310514, lote 19726AD-286). El flujo a través de columna se mantiene durante todo el método cromatográfico en 1 ml/min.

El método es isocrático durante 15 min., desarrollado a temperatura controlada de 30 °C y se monitorizan las siguientes longitudes de onda: 200 nm con un ancho de banda de 10 nm, 210 con un ancho de banda de 4 nm y 212 con un ancho de banda de 4 nm. . Se inyectan 10 µl tanto de las disoluciones patrón como de las muestras.

B) Preparación de soluciones patrón

Se prepara una solución patrón de metenamina adquirido a Merck con una concentración 5.8×10^{-2} ng/µL en agua, realizando diluciones consecutivas de esta disolución a las siguientes concentraciones:

2.9×10^{-2} ng/µl, 1.45×10^{-2} ng/µl, 7.25×10^{-3} ng/µl, 3.625×10^{-3} ng/µl, 1.8125×10^{-3} ng/µl y 9.06×10^{-4} ng/µl.

Se inyectan 10 µl de todas las concentraciones anteriormente señaladas en las condiciones mencionadas con anterioridad.

C) Preparación de las muestras problema

Se inyectaron las siguientes muestras problema, que fueron escogidas por presentar un pico cromatográfico en GC-MS correspondiente a la metenamina, en las siguientes concentraciones:

M-2: 29,83 mg/ml en una solución de Metanol-H₂O (80/20)

M-3: 32,33 mg/ml en una solución de Metanol-H₂O (80/20)

M-7-2-D: 31,88 mg/ml en una solución de Metanol-H₂O (80/20)

M-10-1-C: 34,8 mg/ml en una solución de Metanol-H₂O (80/20)

M-10-4-A-2 23,1 mg/ml en una solución de Metanol-H₂O (80/20)

Se inyectan 10 µl de todas las concentraciones anteriormente señaladas en las condiciones mencionadas con anterioridad.

RESULTADOS:

El LOD, o limite de concentración inferior detectada es de 9.06×10^{-4} ng/µL, para una relación S/N = 7.8 ó 4.53×10^{-4} ng/µL para una relación S/N = 3.9.

La linealidad presenta un índice de correlación de 0.99997 desde 5.8×10^{-2} ng/ μ l, hasta 9.06×10^{-4} ng/ μ L.

Ninguna de las muestras de explosivos intactos inyectados en las condiciones anteriormente expuestas presenta pico cromatográfico correspondiente a la metenamina por encima del límite de detección calculado.

CONCLUSIONES

Los ensayos realizados demuestran que la metenamina detectada en las dinamitas analizadas en la pericia puede **generarse en determinadas condiciones en el portal de inyección** de los cromatógrafos de gases empleados.

Los reactivos para que se origine este artefacto se encuentran en el propio nitrato amónico que se utiliza para la fabricación de las dinamitas. Las condiciones de temperatura propias del portal o el calentamiento previo de las muestras, favorecen la formación del artefacto.

Queda descartada la presencia de metenamina en las dinamitas, en tanto que se ha desarrollado una analítica específica para su determinación por una técnica alternativa en frío. El resultado para un barrido de metenamina con esta técnica instrumental alternativa ha sido negativo en todos los casos que previamente habían mostrado un resultado positivo.