

Identificación química en campo mediante espectrómetro de masas portátil

Angélica Acuña Benito. OT NBQ

Palabras clave: NBQ, CWAs, BWAs, TICs, identificación, espectros de absorción, huella química.

Metas Tecnológicas relacionadas: MT 4.1.1.; MT 4.2.1.

Introducción

La espectrometría de masas es una técnica de análisis cualitativo universal y específica, altamente sensible y que permite la identificación inequívoca de una sustancia. Esto, junto con tiempos de respuesta cortos, la han convertido en la “técnica por excelencia” para análisis químicos. Esta técnica permite cuantificar compuestos conocidos, determinar el peso molecular y elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas, por sí sola o en combinación con otras técnicas de espectrofotometría.

La detección de compuestos puede ser llevada a cabo con cantidades de muestra realmente pequeñas (micromoles o incluso menos). Las principales ventajas de esta técnica con respecto a técnicas

espectrofotométricas son las siguientes:

- Los límites de detección son tres órdenes de magnitud más sensibles frente a los métodos ópticos.
- Los espectros son significativamente más sencillos, generalmente únicos, por lo que pueden ser usados como “huellas químicas” para caracterizar al analito y con frecuencia fácilmente interpretables. Por otro lado, la técnica es muy rápida; el espectro se obtiene en décimas de segundo.
- La espectrometría de masas proporciona gran cantidad de información, acerca de:
 - La composición elemental de las muestras.
 - La composición de todo tipo de moléculas.
 - La composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas.
 - La estructura y composición de superficies sólidas.
 - El contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto.

Sin embargo, esta técnica también presenta una serie de desventajas significativas, como son:

- El coste del instrumento (de 60.000 a 500.000 euros, incluso superior),

que es del orden de dos a tres veces el precio de equipos basados en otras técnicas analíticas.

- La muestra debe estar en fase vapor, lo que implica que la sustancia a analizar sea volátil y termoestable.
- Es una técnica destructiva.
- Es necesario un alto vacío (10^{-6} torr).
- Dificultad operativa, requiere de personal especializado y entrenado.
- Dificultad de analizar sustancias de alto peso molecular.

Principios básicos y componentes

El principio de la técnica está basado en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa. Una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga y finalmente se detectan por medio de un dispositivo adecuado. Los procesos que tienen lugar en un espectrómetro de masas son de naturaleza química. Por tanto, la presencia y abundancia en el espectro de determinados tipos de iones, identificables a partir de su masa, será función de la estructura química de cada compuesto.

El espectrómetro de masas debe ser capaz de vaporizar sustancias de volatilidades muy diferentes, que después son ionizadas a partir de las moléculas neutras en fase gaseosa. Una vez generados los iones, el espectrómetro debe ser capaz de separarlos en función de su relación masa/carga, de detectar los iones formados y registrar la información adecuadamente.

El trabajar con iones en fase gaseosa supone una serie de ventajas, como que permite el control del movimiento de los iones en campos electromagnéticos de una manera más precisa, además de que se incrementa la sensibilidad del espectrómetro de masas. Sin embargo, existe dificultad en la generación de iones en fase gaseosa, además de la complejidad y el coste de este tipo instrumentos. Esto supone un reto, sobre todo en el análisis de ciertas clases de moléculas como es el caso de las proteínas y de péptidos. No obstante, el desarrollo de los métodos de ionización por electrospray y MALDI han supuesto un gran avance en cuanto a la producción de iones de péptidos y proteínas en fase gaseosa.



Fig. 1. Espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases para uso en campo. (Fuente: INFICON).

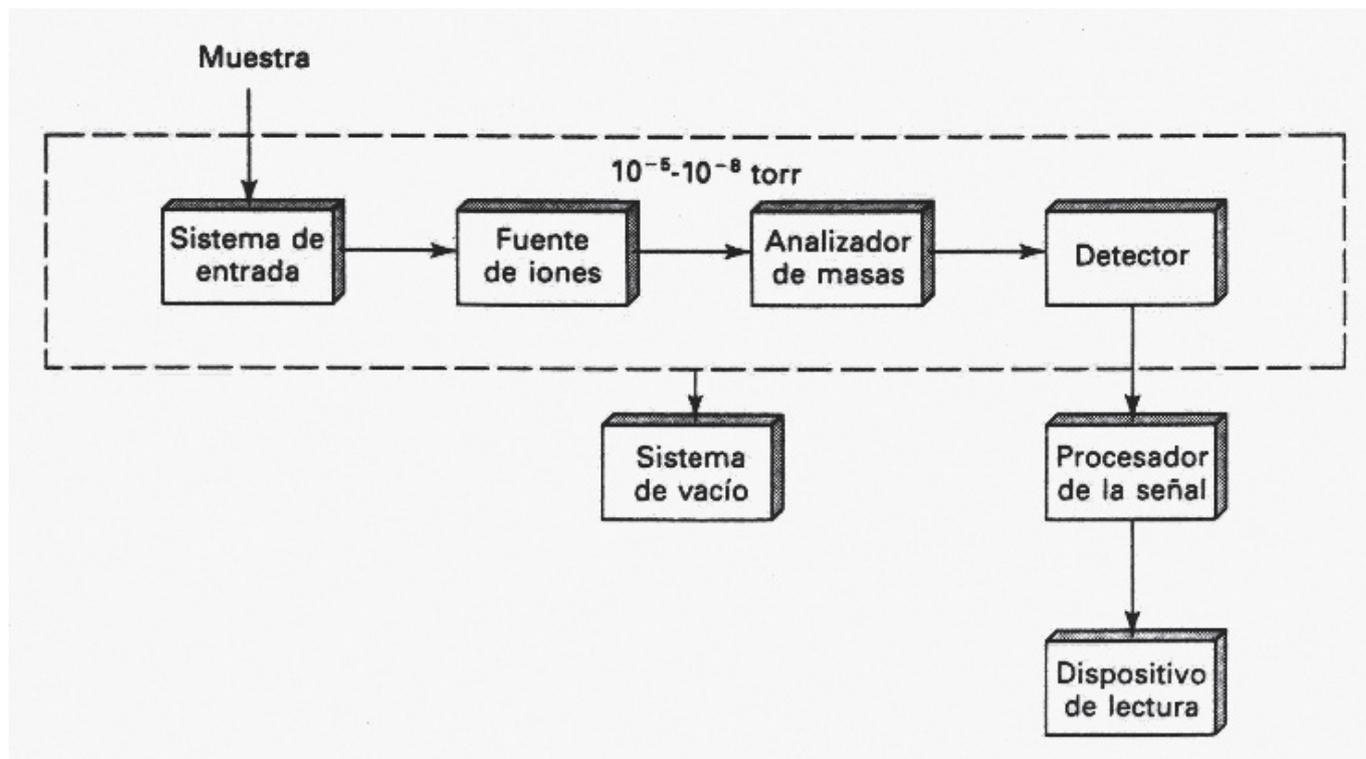


Fig. 2. Principales componentes de un Espectrómetro de Masas. (Fuente: Nuevas Tecnologías y Contaminación de Atmósferas, para PYMEs. VI-1-4, Pag. 1. A. Requena, et. al. Universidad de Murcia. España.)

Los componentes principales de un espectrómetro se muestran en la figura 2.

El sistema de introducción de la muestra, junto con la fuente de iones y el tipo de analizador de masas definen el tipo de espectrómetro y las capacidades del sistema.

Sistema de introducción de la muestra.

Su finalidad es la de permitir la introducción de una muestra representativa en la fuente de iones con la mínima pérdida. Dependerá de las propiedades físico-químicas de los compuestos a detectar. Para líquidos y sólidos no volátiles, la muestra se puede introducir directamente en la región de ionización mediante un soporte de muestra o sonda, que se inserta a través de una cámara intermedia de vacío, diseñada para limitar el volumen de aire que puede entrar en la región de ionización durante la inserción de la sonda. Las sondas se utilizan también cuando la cantidad de muestra es limitada.

Por otro lado, los espectrómetros de masas normalmente se encuentran acoplados a un cromatógrafo, líquido o de gases, lo que permite incremen-

tar su capacidad de identificación, convirtiendo a los espectrómetros de masa en una herramienta de identificación y confirmación única.

- En el caso de acoplamiento a un cromatógrafo de líquidos, la diferencia entre los volúmenes relativamente grandes de disolvente del cromatógrafo y los requerimientos de vacío del espectrómetro es un problema. Para resolver este problema se han desarrollado diversas interfaces.
- En el caso de un acoplamiento a un cromatógrafo de gases, ya existen equipos comerciales que directamente pueden acoplarse con los espectrómetros de masas.

Fuente de iones.

Es el elemento donde se introduce la muestra y en el que se produce la ionización o fragmentación molecular característica de cada compuesto. Principalmente, los dos métodos de ionización más empleados son la ionización por impacto electrónico, que es el más utilizado, y la ionización química.

- a. Por impacto electrónico. Se emplea en la mayoría de las aplicaciones de la espectrometría de masas por la habilidad de realizar búsquedas

en librerías de espectros. Sin embargo, sus principales desventajas son su dificultad en la medida relativa del ion molecular de algunas moléculas, su dificultad para distinguir entre isómeros, algunos compuestos pueden sufrir degradación térmica antes de su ionización o ser propensos a la fragmentación después de la ionización debido a la temperatura requerida para la vaporización, y por último, algunas muestras son simplemente poco volátiles para generar un espectro. Es en estos casos en los que es necesario pensar en otro tipo de ionización alternativo.

- b. Ionización química. Los espectrómetros de masas basados en ionización química se diferencian de los de impacto electrónico en que la presión que requieren es mucho menor (entre 0,1 y 1 torr). Además, suelen provocar menos fragmentación, por lo que es más fácil identificar el peso molecular de la muestra.

Otros métodos alternativos comúnmente usados son:

- c. Ionización por desorción vía láser y asistido por matriz o MALDI. En las dos últimas décadas se han

en profundidad

desarrollado numerosos métodos de ionización por desorción para tratar muestras no volátiles o termodinámicamente inestables. Estas técnicas precinden de la volatilización y de la posterior ionización y en su lugar se suministra energía a la muestra sólida o líquida de diversas maneras, de modo que se provoca la formación directa de iones gaseosos. Como consecuencia se obtienen espectros muy simplificados. MALDI es por tanto un método de ionización restringido a compuestos aromáticos de baja volatilidad. Sus principales ventajas es la fácil preparación de la muestra y los espectrómetros de masas de tiempo de vuelo (MALDI-TOF), a los que generalmente se acoplan, son fáciles de manipular.

d. Ionización por electroespray o ESI. Se originó en la búsqueda de un acoplamiento eficiente con los cromatógrafos líquidos, de hecho este tipo de ionización ha permitido el acoplamiento rutinario a los mismos.

Analizador, para la separación de iones.

Este elemento separa los fragmentos iónicos generados en función de su relación masa/carga. Por tanto, debe ser capaz de distinguir entre diferencias muy pequeñas de masa, y además debe permitir el paso de una corriente de iones suficientemente intensa como para ser detectada. Estas dos propiedades no son totalmente compatibles, por lo que es necesario llegar a un compromiso en-

tre ambas. Cada tipo de analizador posee características y aplicaciones especiales, así como beneficios y limitaciones. La selección del tipo de analizador a utilizar dependerá de la aplicación que se le quiera dar, el coste y el rendimiento deseado. Los analizadores más empleados son:

a. Analizador magnético. Se trata de un tipo de analizador clásico de alta reproducibilidad, alto desempeño en análisis cuantitativos, alta resolución, sensibilidad y rango dinámico. Sin embargo, presentan algunas limitaciones en cuanto a que no pueden adaptarse a algunos métodos de ionización (por ejemplo: MALDI) y su coste es mayor que el de otros analizadores. Son ampliamente usados en análisis de compuestos orgánicos, mediciones exactas de masas, cuantificación y en mediciones de isótopos.

b. Analizador cuadrupolar. Es probablemente el analizador de masas más utilizado, ya que además de su alto desempeño analítico es de fácil uso. Este tipo de analizador ofrece alta reproducibilidad, además de costes relativamente bajos de manejo y mantenimiento del sistema, pero puede llegar a tener una resolución limitada y no adaptarse a algunos métodos de ionización. Este analizador está frecuentemente acoplado a sistemas de cromatografía de gases/espectrómetro de masas (GC/MS) y cromatografía líquida/espectrómetro de masas (LC/MS).

c. Analizador de trampa de iones. Algunos sistemas de trampa de iones tienen una gran resolución y rango de masas. Sin embargo, estas características no son aplicables a todos los sistemas disponibles comercialmente. Son equipos de gran sensibilidad, relativamente compactos, que ofrecen poca capacidad en análisis cuantitativos como consecuencia de las cargas y las reacciones de los iones. La calidad del espectro obtenido depende de muchos parámetros, por lo que es necesario emplear sistemas de control sumamente precisos. Puede acoplarse a sistemas cromatográficos.

d. Analizador de tiempo de vuelo (TOF). El analizador TOF es el analizador de masas más rápido disponible comercialmente. Puede acoplarse a métodos MALDI, tiene alta transmisión de iones y su rango de masas es el más grande de todos los analizadores de masas. Sin embargo, también tienen limitaciones puesto que en muchas ocasiones sólo pueden utilizar métodos de ionización MALDI y la selectividad de los iones puede limitarse en algunos experimentos. Por otro lado, los sistemas GC/MS con TOF poseen una alta velocidad de análisis.

e. Transformada de Fourier (FT): Como sucede con los instrumentos de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear, los espectrómetros de masas de transformada de Fourier proporcionan mejores relaciones señal/ruido, velocidades mayores y sensibilidad y resolución más elevadas.

Sistema detector y registrador.

Recoge y caracteriza los fragmentos iónicos que salen del analizador. Los iones procedentes del sistema acelerador llegan al detector el cual generalmente está constituido por un cátodo emisor que al recibir el impacto producido por las partículas cargadas emite electrones. Estos electrones son acelerados hacia un dínodo el cual emite varios electrones más al recibir el impacto de cada electrón. Este proceso se repite varias veces hasta obtenerse una cascada de electrones que llega al colector lográndose una corriente

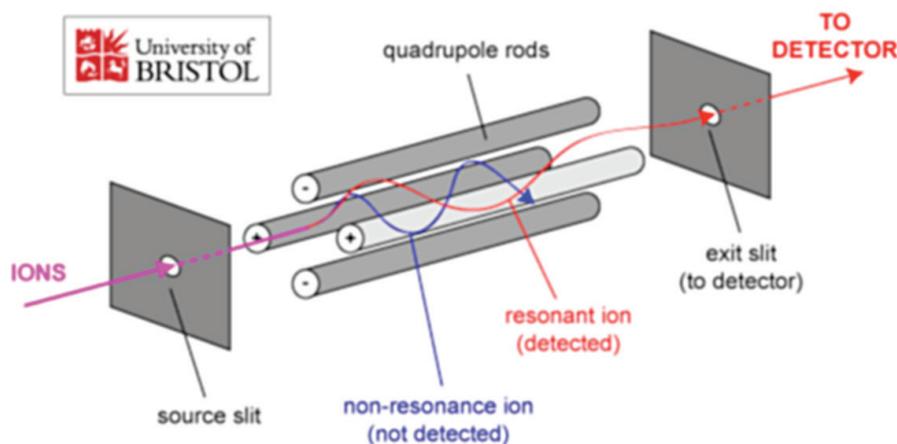


Fig. 3. Esquema de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Fuente: Universidad de Bristol).

fuertemente amplificada. La corriente obtenida puede amplificarse de nuevo por procedimientos electrónicos y se lleva a un sistema registrador. Dos tipos de detectores muy empleados en los espectrómetros de masas son los siguientes:

a. Caja de Faraday. La corriente del ion medida y amplificada es directamente proporcional al número de iones y al número de cargas de los iones. La respuesta de la caja Faraday es independiente de la energía, la masa, o la naturaleza química de los iones. Este tipo de detector es simple, barato, resistente y fiable. Posee alta precisión, sensibilidad y produce poco ruido de salida. Se utiliza para mediciones precisas o de corrientes de iones poco cargados, pero no debe ser usado para realizar análisis rápidos, como en sistemas GC/MS.

b. Multiplicador de electrones. Este tipo de detectores son de amplio uso ya que, además de ser sistemas confiables, baratos y que pueden captar casi todos los electrones, poseen sistemas electrónicos y mecánicos simples, aunque pueden no ser tan sensibles (al no tener amplificación de señal) y un tiempo de respuesta lento debido a la alta impedancia en el amplificador. Su rápida respuesta y alta sensibilidad, hacen que este tipo detector sea indispensable en sistemas GC/MS.

Para que los procesos que tienen lugar en el interior del espectrómetro puedan llevarse a cabo con éxito, debe existir en el interior del espectrómetro un ambiente de alto vacío (del orden de 10^{-6} Torr), de forma que el recorrido libre medio de los iones formados, sin colisiones en su camino, sea acorde con la longitud de la trayectoria que deben recorrer hasta el detector. Los principales tipos de bombas de alto vacío que se utilizan para conseguir el nivel de alto vacío requerido en espectrometría de masas son las difusoras y las turbomoleculares.

Los espectros de masas proporcionan mucha información sobre la estructura de los compuestos analizados. Además de las posibilidades de identificación ya mencionadas por comparación de los espectros obtenidos, con los contenidos en una base de datos, el espectro de masas es sus-



Fig. 4. Espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases para uso en campo. (Fuente: Inficon. http://products.inficon.com/en-us/nav-products/Product/Detail/HAPSITE_ER_Identification_System?path=Products%2Fpg_ChemicalDetection).

ceptible de ser interpretado, siendo en muchas ocasiones esta última la única vía posible para lograr una identificación estructural de algunas moléculas. Como ya se ha mencionado, la información que ofrece el espectro de masas proviene de las reacciones químicas que experimentan las moléculas de la muestra en estado excitado; en consecuencia, la interpretación de un espectro de masas requerirá de un conocimiento de las reacciones que pueden originarse en el espectrómetro, así como de los iones que estas reacciones pueden generar.

Aplicaciones y uso en campo

Los espectrómetros de masas son equipos altamente especializados y aplicables en multitud de campos. Sus ámbitos de uso se encuentran un tanto restringidos dado su elevado precio, su principal enemigo, pero que no está impidiendo que cada día se imponga más frente a otras técnicas analíticas más innovadoras y su demanda no haga más que aumentar.

En los últimos años ha aumentado su potencial aplicación en diversos campos: industria, medioambiente, alimentación, farmacia, medicina, petróleo y derivados, seguridad y defensa,

etc. Esto ha derivado en numerosas líneas de investigación centradas en la instrumentación y las tecnologías de manejo de muestras, principales limitaciones de esta técnica, con el objetivo de obtener espectrómetros de menor tamaño, de fácil manejo y menos costosos que permitan un análisis rápido para aplicaciones de campo.

Cuando hablamos de que un equipo opera en campo, lo que significa es que se trata de un equipo rápido, ligero y capaz de generar datos de laboratorio de calidad. Fundamentalmente, los equipos portátiles de uso en campo son útiles para la obtención inmediata de datos que faciliten la toma de decisiones en campo. El principal reto de este tipo de sistemas es la necesidad de personal especializado y entrenado para su manejo.

Los espectrómetros de masas portátiles disponibles comercialmente más maduros usan cromatografía de gases acoplado al espectrómetro de masas. Estos equipos requieren de un tiempo para la preparación de la muestra lo que disminuye la velocidad del análisis químico. Los espectrómetros de masas requieren de vacío para operar, por lo que una de las

en profundidad

mayores áreas objetivo de estudio en este campo son los sistemas de introducción de la muestra.

Otros equipos portables comerciales lo que hacen es acoplar métodos de ionización a presión atmosférica, que no requieren de un sistema de vacío y no es necesaria la preparación de la muestra. Estos equipos son muy recientes y usan una variedad de mecanismos para desorber y/o ionizar los analitos blanco directamente desde las muestras de interés, incluyendo matrices complejas (fluidos biológicos, etc.). Varios grupos de investigación de la Universidad de Purdue han sido pioneros en el desarrollo de estos equipos, que son muy útiles para el análisis de trazas en superficies, donde los límites de detección obtenidos están en el rango de sub-nanogramos. La investigación continúa hacia la ampliación de las aplicaciones y hacia la simplificación de los diseños. La combinación de los métodos de ionización ambiental con tecnologías de espectrometría de masa portátiles ofrece un gran potencial en análisis químico.

Importancia en seguridad y defensa

La Espectrometría de masas es una técnica analítica estándar de laboratorio para la identificación de agentes químicos de guerra, tóxicos químicos industriales y explosivos que permite

una identificación que va desde trazas a partes por millón o incluso por trillón, lo que la convierte en una herramienta muy útil para aplicaciones en seguridad y defensa.

En los últimos años se han llevado a cabo grandes esfuerzos por parte de la industria en conseguir equipos más pequeños que puedan ser utilizados en campo para cubrir las necesidades de los equipos de primera intervención, que sean menos sensibles, baratos y que no requieran de personal altamente cualificado y especializado para su manejo.

Recientemente, se ha desarrollado el primer y único espectrómetro de masas de alta presión portátil, no transportable, para identificación de compuestos químicos y explosivos para uso en campo. Este equipo, altamente sensible y selectivo, operable con baterías (6-8 horas), de análisis rápido y diez veces más pequeño que cualquier otro espectrómetro de masas disponible comercialmente, ha completado los ensayos en campo y se prevé su salida a mercado a lo largo del 2014. El tamaño de este equipo se ha conseguido gracias a la miniaturización del sistema de ionización, basado en ionización por trampa iónica, cuyo diámetro es de unos milímetros y que puede operar a una presión de 4 órdenes de magnitud mayor que los sistemas convencionales, lo que per-

mite el uso de bombas de alto vacío más pequeñas y menos caras.

Se trata de un sistema con un alto impacto en el ámbito de seguridad y defensa puesto que supone una mejora sustancial en la tecnología actualmente en uso, no sólo en cuanto a prestaciones (rapidez de análisis, elevada sensibilidad y selectividad), sino también en cuanto a aplicabilidad puesto que permiten su uso en campo al ser robustos y fáciles de manejar por personal no especializado.

Tendencias y retos tecnológicos a resolver

Como ya se ha comentado a lo largo del artículo, las principales limitaciones de los espectrómetros de masas es el tiempo requerido para la preparación de las muestras, el tamaño, la sensibilidad de estos equipos y su elevado coste. Los sistemas de ionización que se emplean en los espectrómetros de masas suponen un reto ingenieril significativo para la miniaturización de los equipos, sobre todo en cuanto a la miniaturización de los sistemas de vacío.

Actualmente, aunque algunos de estos retos ya están siendo alcanzados, se sigue investigando en la ampliación de las aplicaciones de estos sistemas y en la simplificación de los diseños, así como en el abaratamiento de costes.



Fig. 5. Espectrómetro de masas M908 portátil. (Fuente: 908 Devices).