

Ann Kjellström, Håkan Carlsson, Lena Sarholm,
Erik Holmgren, Magnus Ericsson

Detektion av explosivämnen

TOTALFÖRSVARETS FORSKNINGSINSTITUT

Vapen och skydd

147 25 Tumba

FOI-R--0585--SE

September 2002

ISSN 1650-1942

Metodrapport

**Ann Kjellström, Håkan Carlsson, Lena Sarholm,
Erik Holmgren, Magnus Ericsson**

Detektion av explosivämnen

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0585--SE	Klassificering Metodrapport
	Forskningsområde 5. Bekämpning	
	Månad, år September 2002	Projektnummer E 2003
	Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 51 VVS med styrda vapen	
Författare/redaktör Ann Kjellström Håkan Carlsson Lena Sarholm Erik Holmgren Magnus Ericsson, Inst. för Analytisk Kemi Stockholms Universitet 106 91 Stockholm	Projektledare Lena Sarholm	
	Godkänd av	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning FM	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Detektion av explosivämnen		
Sammanfattning (högst 200 ord) Detektion av explosivämnen, som läcker ut från nedgrävda landminor och OXA genom kemiska metoder. Rapporten beskriver nyutvecklade upparbetsnings- och analysmetoder för luft -, vatten och jordprover som innehåller TNT och relaterade föreningar i mycket små koncentrationer.		
Nyckelord detektion, explosivämnen, landminor		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 46 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba	Report number, ISRN FOI-R--0585--SE	Report type Method report
	Research area code 5. Combat	
	Month year September 2002	Project no. E 2003
	Customers code 5. Commissioned Research	
	Sub area code 51 Weapons and Protection	
Author/s (editor/s) Ann Kjellström Håkan Carlsson Lena Sarholm Erik Holmgren Magnus Ericsson, Dept. of Analytical Chemistry Stockholm University S-106 91 Stockholm, Sweden	Project manager Lena Sarholm	
	Approved by	
	Sponsoring agency Swedish Armed Forces	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Detection of Explosives		
Abstract (not more than 200 words) Detection of explosives leaking out from buried land mines and UXO using Chemical methods. This report describes new developed methods for the extraction and analysis of air, water and soil samples, which contain TNT and related compounds in very small concentrations.		
Keywords Detection, explosives, land mines		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 46 p.	
	Price acc. to pricelist	

Innehållsförteckning

1. Inledning	6
2. Metodutveckling för kemisk analys	7
2.1. Utveckling av analysmetoder för explosivämnen i olika matriser.....	7
2.1.1. Referenslösning och internstandard	7
2.1.2. Volumetrisk standard och spikning av prov.....	8
2.1.3. Förvaring och hantering.....	8
2.1.4. Specifikt för analys av explosivämnen.....	9
2.1.5. Provtagning, hantering och förvaring av standarder och prov.....	9
3. Luftprovtagning och analys med avseende på TNT	11
3.1. Fältmässig gaskromatograf.....	11
3.1.1. Sammanfattning.....	11
3.1.2. Resultat.....	11
3.2. Generering av väldefinierade TNT- och DNT-halter i gasfas.....	14
3.2.1. Sammanfattning.....	14
3.2.2. Principer	14
3.2.3. Genereringsanläggningens konstruktion.....	14
3.2.4. Fortsatt arbete.....	15
3.3. Luftanalyser.....	16
3.3.1. Sammanfattning.....	16
3.3.2. Luftprovtagare.....	16
3.3.3. Analys med hjälp av superkritisk extraktion.....	17
3.3.4. Luftprovtagare för höga luftflöden.....	18
3.3.5. Dynamisk ultraljudsassisterad extraktion kopplad on-line.....	19
4. Vattenanalyser med avseende på TNT, tetryl, RDX och HMX	20
4.1. Sammanfattning	20
4.1.1. Automatiserad analysmetod.....	20
5. Jordprovsanalyser	22
5.1. Metodutveckling för kemiska analys av jordprov	22
5.1.1. Bakgrund.....	22
5.1.2. Sammanfattning.....	23
5.1.3. Stabilitetsstudier.....	24
5.2. Metod för analys av jordprov	25
5.2.1. Vägning av prov.....	25
5.2.3. Filtrering.....	29

5.2.4. Fastfasextraktion.....	30
5.2.5. Gaskromatografianalys.....	34
5.3. Resultat	38
5.3.1. Fortsatt arbete och användning av metoden.....	39
6. Analys av explosivämne med LC-MS	40
6.1. Sammanfattning	40
6.2. Utveckling av en ny LC/MS metod för analys av explosivämnena.....	40
6.2.1. Utveckling av metoden.....	40
6.2.2. Vätskekromatografi.....	40
6.2.3. Masspektrometri.....	41
6.2.4. Resultat.....	41
6.3. Bestämning av explosivämnens renhet.....	43
6.3.1. Bakgrund.....	43
6.3.2. Metod för identifiering och bestämning av föroreningshalter i military grade TNT.....	44
6.3.3. Analys av föroreningar i TNT.....	44
6.3.4. Användningsområde.....	46

1. Inledning

Syftet med denna rapport är att beskriva de metoder som utvecklats för analys av explosivämnen i jord, vatten och luft.

Inom projektet Landmins-system är forskningens huvudinriktning kemiska metoder och bakteriella biosensorer. För att få bättre kunskap om vad som händer när explosivämnen kommer ut i jorden och vad som diffunderar upp i luftfasen har studier genomförts för att förstå den påverkan som olika typer av jordarter och miljöer har på den nedbrytningsprocess som pågår i marken. För att kunna detektera de mycket låga koncentrationerna av explosivämnen och relaterade substanser som förekommer i jord-, luft- och vattenfas, har nya och känsligare upparbetnings- och analysmetoder utvecklats.

Ingen idag befintlig teknologi kan enskilt uppnå den höga detektionsnivå som krävs för minröjning framför allt vid internationella insatser och humanitär minröjning. Ett sätt att öka detektionssannolikheten är att använda fler detektionsmetoder som bygger på olika teknologier. Teknologier kan användas i samma system, multisensorsystem, eller efter varandra. De flesta teknologier som testas bygger på att använda energi från det elektromagnetiska spektrat, antingen för att upptäcka strålning (emission) från minan eller för att projicera energi på minan och mäta reflexionen. Energierna som används spänner över hela det elektromagnetiska spektrat från radiovågor (lång våglängd/låg frekvens) till gammastrålning (kort våglängd/hög frekvens). Några teknologier, bygger på att detektera explosivämnen som läcker ut från nedgrävda minor OXA till omgivande jord och luft. Dessa kan vara kemiska metoder och biosensorer, tex hundar, råttor, bakterier och antikroppar.

Rapporten redogör för:

- metod för provtagning och analys av luftprov
- fältmässig gaskromatograf för provtagning och analys i fält
- metodutveckling för analys av vatten
- metod för analys av jordprov
- Masspektrometrianalyser för verifiering samt bestämning av explosivämnens renhet
- Genereringskammare för väldefinierade halter av explosivämnen i gasfas

2. Metodutveckling för kemisk analys

Analytisk kemi nyttjas för att utveckla metoder för kemisk analys, d.v.s. metodutvecklingen är forskningsdelen och i den kemiska analysen nyttjas kunskapen för att utföra rutinanalys. Inom minprojekten appliceras och nyttjas både analytisk kemi och åtföljande kemisk analys. Nedan följer en sammanfattning av bakgrunden till tillvägagångssätt, nyttjande samt vidareutveckling och anpassning av befintliga analysprinciper med inriktning mot kemisk analys av explosivämnen i olika matriser (material, t.ex. jordarter).

2.1. Utveckling av analysmetoder för explosivämnen i olika matriser

2.1.1. Referenslösning och internstandard

För att utveckla kvalitativa och kvantitativa kemiska analysmetoder för TNT och relaterade föreningar behöver vissa kriterier klarläggas och uppfyllas. Alla ämnen har olika kemiska egenskaper som måste beaktas för att kunna bedriva försök under kontrollerade former, och på så sätt nyttja och lära hur dessa ämnen kan upparbetas, extraheras, koncentreras, analyseras etc. ur olika matriser. Kunskap om dessa kemiska egenskaper leder till att t.ex. en referenslösning som är stabil kan tas fram. Referenslösningen är en blandning, med kända halter, av de föreningar som är målet att analysera i olika matriser, en standard.

I kraven på en standard ingår att den vid förvaring skall behålla samma koncentration av föreningarna som vid tillverkningstillfället och därmed vara tillförlitlig att använda som parallell referens vid försök under utvecklingsarbetet men även vid den efterföljande kemiska analysen. Med stabil lösning menas att de föreningar som skall förvaras i lösningen inte skall sönderfalla eller på annat sätt ombildas under förvaring.

Till referenslösningen läggs också en internstandard, surrogatstandard, som skall uppvisa så lika kemiska egenskaper som möjligt med övriga föreningar i standarden men som inte förväntas finnas i de prov som skall analyseras. Internstandarderna tillsätts i känd mängd till provet, före upparbetning och analys, i syfte att följa med genom hela upparbetnings- och analysgången. Genom att analysera en standard med tillsatt känd mängd internstandard i samband med t.ex. jordprovsanalys

kommer därmed ett kvantitativt och kvalitativt mått att finnas. Under hela utvecklingsarbetet och i kommande analyser, som görs med den färdiga metoden, kommer sedan standard och internstandard att spela en central roll genom att möjliggöra kontroll.

2.1.2. Volumetrisk standard och spikning av prov

Vid utvecklingen av analysmetoder används referenslösningen för att spika (dopa) olika matriser för att sedan upparbeta (extrahera, rena etc.) och analysera dessa. Vid spikning tillsätts en liten mängd standard, med kända koncentrationer till matrisen, och därefter upparbetas och analyseras provet. Genom detta förfarande kan verifiering av utbyte från upparbetnings- och analys-steg ske.

Även en volumetrisk standard används vid utveckling av analysmetoder. Det är en förening som tillsätts, i känd mängd, till både standard och upparbetat prov precis före analys-steget, d.v.s. före t.ex. injicering i gaskromatograf. Vid beräkning av resultatet av analysen kvotas sedan resultatet från analysen av standarden som ej genomgått provupparbetning och resultatet från analysen av det spikade provet med hjälp av den tillsatta volumetriska standarden. Utbytet av internstandard samt referenslösningens ingående substanser kan då beräknas. Utbyte anges ofta i procent, t.ex. 90% utbyte av internstandard efter upparbetning och analys indikerar 10%-iga förluster av internstandard. Denna spikningsprocedur genomgås för vart och ett av alla ingående steg i metoden som utvecklas.

2.1.3. Förvaring och hantering

Prov och lösningar skall helst förvaras vid låg temperatur då minst risk för förluster, sönderfall eller ombildning föreligger. Kemiska processer går generellt långsammare vid lägre temperatur. Men lägre temperatur innebär också att lösningsmedels förmåga att behålla referensföreningarna i lösning försämras, vilket innebär att de riskerar att falla ut i fast form när lösningen kyls ned.

För att kunna hantera TNT och relaterade föreningar i olika typer av provmatriser krävs stabila system, dvs TNT och relaterade föreningar skall inte adsorbera ("häfta vid") på använda material, sönderfalla i de lösningsmedel som används eller på

annat sätt ombildas. Dessutom kommer upparbetning och åtföljande analys att utsätta proven för påfrestningar i form av t.ex. förhöjda temperaturer och tryck. Till detta kommer möjlig kontamination av proven som också kan få stor inverkan på resultatet om inte proven hanteras på lämpligt sätt.

2.1.4. Specifikt för analys av explosivämnen

Explosivämnen är föreningar som ofta innehåller nitrogrupper, TNT innehåller tre stycken, **fig.1**. UV-ljus kan bryta ned nitrogrupper och kan således påverka analysresultat. Eftersom de prov som hanteras innehåller relativt låga koncentrationer kan nedbrytning eller ombildning av föreningarna ha stor inverkan på det kvantitativa resultatet. Avskärmning av UV-ljus är lämpligt då låga koncentrationer av nitroföreningar hanteras.

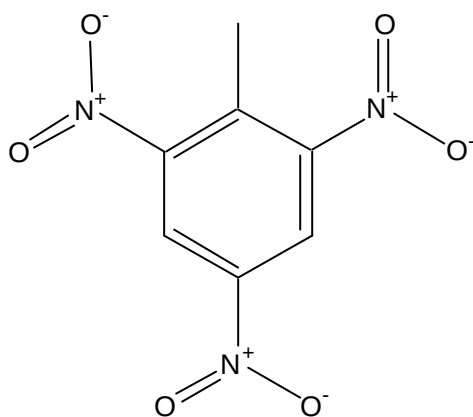


Fig.1. Strukturformel 2,4,6-TNT.

Explosivämnen är också mer eller mindre instabila, TNT är ett i explosivämnessammanhang relativt stabilt ämne. D.v.s. stabilt vid lagring och i ammunition samt kompatibelt med många material vilket betyder att det inte sönderfaller eller bildar andra föreningar som påverkar ammunitionens känslighet eller prestanda. Eftersom TNT är relativt stabilt kan det klara analys i gaskromatograf som nyttjar temperturhöjning för separation och analys i gasfas. Alla explosivämnen tål inte de påfrestningar en GC-analys innebär och därför är LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) analys ett ovärderligt verktyg. Vid LC-MS analys sker separation och detektion i en för föreningarna mindre påfrestande miljö eftersom separation sker i vätskefasen, vilket innebär att analysen kan ske vid rumstemperatur.

2.1.5. Provtagning, hantering och förvaring av standarder och prov

Prover kommer främst att tas i miljöer med relativt varmt klimat och det är viktigt, ur analys-synpunkt, att proven hanteras på rätt sätt. Det innebär att proven (jord, vatten

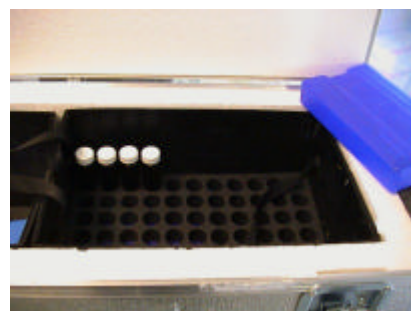
och luftprov) direkt vid provtagningen skall placeras i mörka glasvialer med tättslutande teflonlock för att förhindra påverkan av UV-ljus, kontaminering och läckage. Vialen skall sedan förvaras mörkt och så kallt som möjligt under transport och förvaring fram till analystillfället.

För förvaring och hantering av prov och standarder används material som det föreligger liten risk att TNT och dess relaterade föreningar adsorberas till. Det föreligger alltid en jämvikt mellan fast fas, lösning och gasfas, förskjuten mot olika faser för olika ämnen vid olika temperaturer och tryck. Vid användning av "fel" förvaringsmaterial riskeras att en del av provet gå förlorat eftersom föreningarna i provet kan adsorberas på materialet i förvarings- eller hanteringskärlet istället för att kvarhållas i t.ex. lösning.

Risken att TNT och relaterade föreningar migrerar från provet till provbehållarens väggar minskar vid användning av glas jämfört med t.ex. polyetenplast. Därför används glasvialer.

FOI har inom ramen för Räddningsverkets projekt Migrationsstudie och Filterstudie tagit fram transportväskor, **fig.2**, som kan användas för transport av provtagningsutrustning och prover vid provtagning i fält. Väskorna är isolerade, kan utrustas med kylelement och tål flygtransport. Under tiden från provtagning till analystillfälle skall proverna förvaras mörkt och kallt, helst vid ca -18°C .

Fig.2 Transportväska och provtagningsvialer (40ml/st) samt kylblock som placeras över och under provvialerna.



3. Luftprovtagning och analys med avseende på TNT

3.1. Fältmässig gaskromatograf

3.1.1. Sammanfattning

En gaskromatograf (GC) utvecklas för detektion av explosivämnen i fält. Den kommer att konstrueras så att DNT och TNT detekteras genom att ta luftprov ovanför markytan. Genom att använda en UGV (Unmanned Ground Vehicle) kan luftprovtagning med åtföljande analys i fält genomföras med liten risk för personalen. Med hjälp av denna utrustning kan bestämning ske om ett definierat landområde är minerat. Vidare kan utrustningen användas för att verifiera minhund vid träning, genom att ta luftprov där hunden markerar. Instrumentet kan också användas för komparativa studier med redan befintlig analysutrustning för explosivämnen, samt för verifiering av bakgrunder på test- och referensfält för upptäckt av kontamineringar. Initialt kommer detektorn att bestå av två delar, en handburen provinsamlingsdel och en stationär analysdel. Analysdelen kommer att utrustas med en GC-detektor som är specifik för föreningar som innehåller kväve och fosfor, vilket medför att den blir mycket känslig och selektiv för TNT och DNT. Detta förenklar provinsamlingen och analys eftersom endast små provvolymen kommer att krävas. Provtagnings-utrustningen blir batteridrivna och lätthanterliga.

3.1.2. Resultat

Projektet påbörjades i maj 2001 och utförs av en doktorand vid institutionen för Analytisk kemi, Stockholms Universitet. I juni 2002 påbörjades laborativt arbete i full skala med hjälp av en student som utför sitt examensarbete inom projektet.

En gaskromatografidetektor har utvärderats, den lämpar sig väl för detektion av explosivämnen. All metodutveckling sker initialt på en kommersiell GC av standardutförande. Detektorn är en termojonisk detektor som uppvisar hög selektivitet för föreningar innehållande kväve och fosfor, vilket innebär att andra föreningar i provmatrisen inte interfererar med detekterade explosivämnen. Styrenheten till GC-detektorn består av ett användarvänligt och robust system som lämpar sig väl för fältmässigt bruk. Ett separationssystem bestående av en kapillärkolonn som uppfyller kravet på bra kromatografi d.v.s. erforderlig separation

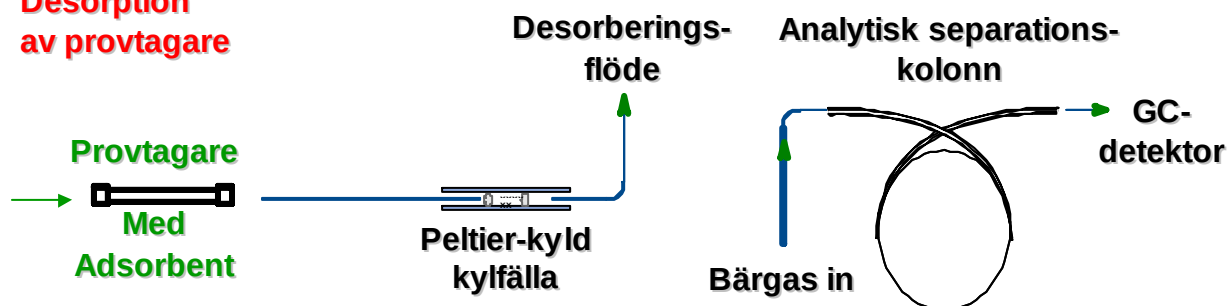
av de ingående kemiska föreningarna för identifiering och haltbestämning har utvärderats.

GC-detektorn uppvisar en hög känslighet för nitroaromater, (detektionsnivån är ca 0,1 pg ($0,1 \times 10^{-12}$ g) för 2,4-DNT och TNT per prov) vilket medför att endast en liten luftvolym kommer att behövas vid provtagning.

Ett instrument för termisk desorption tillverkat av Perkin Elmer utvärderas för närvarande i laboratoriemiljö. I ett första steg (se Steg 1, **fig.3**) desorberas (frigörs) provet termiskt, från luftprovtagaren och återfokuseras i en elektrisk "kylfälla" (Peltier-kyld) innan provet via en uppvärmd kolonn (transferline) överförs on-line till GC:ns analyskolonn (Steg 2, **fig 3**). Fördelen med detta instrument är att desorbering och fokusering kan styras från samma strömkälla som GC:n, och att koldioxid inte behöver användas för att fokusera (förhindra att provet sprids ut) provet efter den termiska desorberingen. Instrumentet är utrustat med en autoinjektor med plats för 50 prover, vilket innebär att provtagning och analys kan ske kontinuerligt.

Steg 1:

Desorption av provtagare



Steg 2:

Desorption av kylfällan

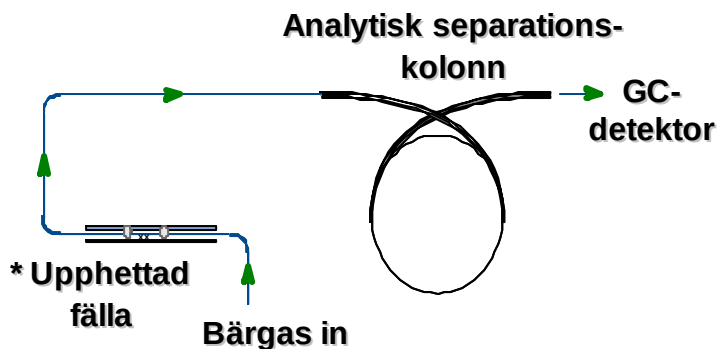


Fig.3. Systembeskrivning fältmässig GC. * Kylfällan desorberas med omvänt gasflöde.

Metodutvecklingen sker med inriktning på att utvärdera olika adsorbent (material som fångar in och håller kvar molekyler) för luftprovtagning med fokus på att erhålla optimal adsorptivitet (infångning och kvarhållande av molekylerna) med hänsyn taget till parametrar som flödes hastighet, mottryck och provtagningstid samt optimal selektivitet. Vidare kommer den termiska desorberingsenheten att optimeras m.a.p tid, flöde samt temperatur för både desorberingen och kylfällan. Optimering av kromatografin och detektion, för att säkerställa den kvantitativ analysen, har redan utförts. Vid utvärdering av den fältmässiga gaskromatografen kommer provtagning att utföras i laboratoriemiljö med genereringsanläggningen (se *Generering av väldefinierade TNT- och DNT-halter i gasfas* i denna rapport) och vid FOIs testfält i Grindsjön.

3.2. Generering av väldefinierade TNT- och DNT-halter i gasfas

3.2.1. Sammanfattning

Utvecklingen av en genereringskammare sker inom ramen för Räddningsverkets projekt. Syftet är att konstruera en kammare för att generera väldefinierade halter av 2,4-DNT, 2,4,6-TNT samt TNT (military grade), där dessa ämnen genereras separat. Genereringsanläggningen kommer att användas för att utvärdera olika typer av luftprovtagare och detektorer för dessa ämnen. Vid utvärderingen erhålls information om luftprovtagarnas kapacitet, minsta halt som kan provtas samt om genombrott sker, d.v.s. om provtagaren klarar av att fånga upp allt som genereras eller om en del släpps igenom provtagaren. Vidare kan man bestämma minsta dektekterbara halt för olika typer av detektorer för de aktuella ämnena.

3.2.2. Principer

Principerna för generering av ämnena är följande: Ämnena innesluts i en behållare av tunn teflonfilm som placeras i en filterkammare av poröst rostfritt stål. Genom att man definierar ämnets vikt, permeationshastighet (genomträngningshastighet), teflonmaterialet och dess tjocklek, jämnviktskonstant samt temperatur i kammaren kan man bestämma den avgivna halten. Teflonbehållaren omges av ett laminärt luftflöde med en strömningshastighet som är större än ämnets diffusionshastighet för att ämnena ej ska adsorberas på filterkammarens väggar. Efter genereringen tillkommer ett antal spädningssteg. Dessa parametrar måste optimeras kontinuerligt under konstruktionen för att uppnå väldefinierade halter.

3.2.3. Genereringsanläggningens konstruktion

Cirka 0.5 gram ämne (TNT eller DNT) placeras i en teflonpåse, som sedan svetsas igen med plastsvets. Den förslutna teflonpåsen med ämne vägs på en mikrovåg och placeras sedan i en genereringskammare bestående av ett rostfritt metallfilter i en värmemantel, som värms till cirka 75°C. Genom metallfiltret strömmar ren och torr luft med ett flöde av cirka 1 l/min som genom laminär strömning transporterar permeatet av ämnena från teflonpåsen genom ett semipermeabelt rörfilter i ett rostfritt rör. Det rostfria rörets innervägg håller en temperatur av cirka 150°C. Genom röret

strömmar spädluft, som är uppvärmd till 150°C, på utsidan av det semipermeabla filtret. Det semipermeabla membranet släpper igenom spårmängder som blandar sig med spädluften och transporteras vidare för ytterligare spädning med stora mängder luft, vars temperatur och fukthalt kan regleras och kontrolleras. Luftflödet förs vidare till ett provtagningssteg som är utformat för diverse olika provtagningsutrustningar. Sex olika luftprovtagare kan utvärderas samtidigt. *Fig.4.*

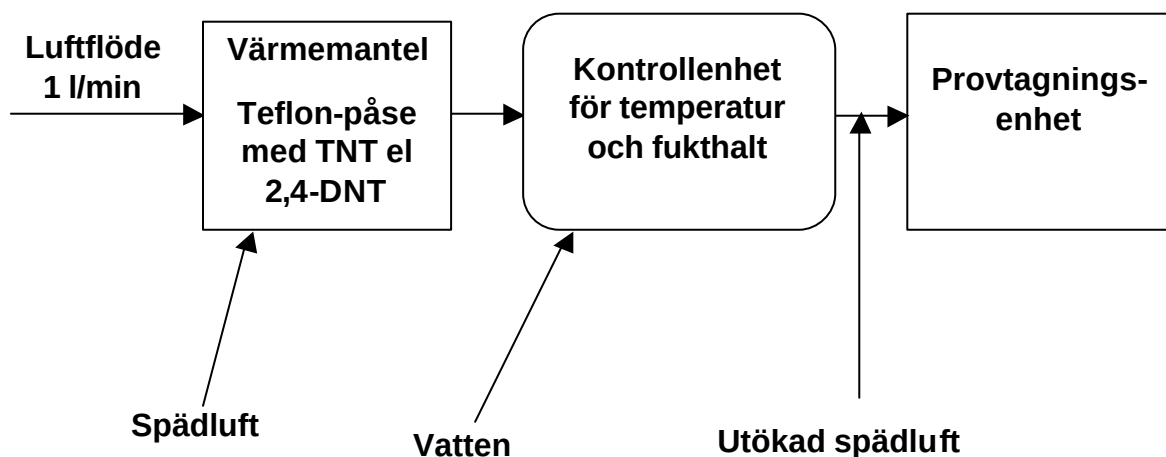


Fig.4. Principskiss genereringskammare

3.2.4. Fortsatt arbete

Konstruktionen av genereringsanläggning kommer att slutföras under september 2002, därefter kommer den att valideras innan den tas i bruk. Valideringen kommer att bl.a utföras med hjälp av gaskromatografi.

3.3. Luftanalyser

3.3.1. Sammanfattning

Nya och förbättrade provtagnings- och analysmetoder för luftprover med avseende TNT och relaterade föreningar är utvecklade. Provtagningsmetoderna innebär att nitroaromaterna, t.ex. TNT och olika isomerer av DNT, provtas med pumpad personburen provtagning. Den utvecklade tekniken kan provta DNT och TNT genom att luftprov över markytan tas (samma förfarande som nyttjas för fältmässig GC) och sedan analyseras med hjälp av gaskromatografi. När provtagningsmetoden är utvecklad och validerad kan den även användas för detektion med minhund, den s.k. MEDDS-metoden (Mechem Explosives and Drug detection System) eller som metoden numera heter, REST (Remote Explosive Scent Tracing).

3.3.2. Luftprovtagare

Provtagaren för luftprover är framtagen inom ramen för projektet Filterstudie som är finansierat av Geneva International Centre for Humanitarian Demining (GICHD). Den består av en 10 cm lång provtagare som kan anslutas till en personburen batteridrivna pump. Provtagaren innehåller en fastfasadsorbent i en mycket kort kolonn, *fig.5*. Fördelarna med denna typ av provtagare är att fastfasadsorbenten uppvisar en hög kapacitet vid adsorbering av flyktiga substanser samt att man erhåller en snabb och selektiv extraktion. Efter provtagningen kan provet desorberas genom att provet elueras (frigörs och sköljs ut) med lösningsmedel genom kolonnen. En förutsättning för kvantitativ provtagning är att provmolekylernas jämvikt är så kraftigt orienterad mot adsorbentet att de kvarhålls kvantitativt av detta.

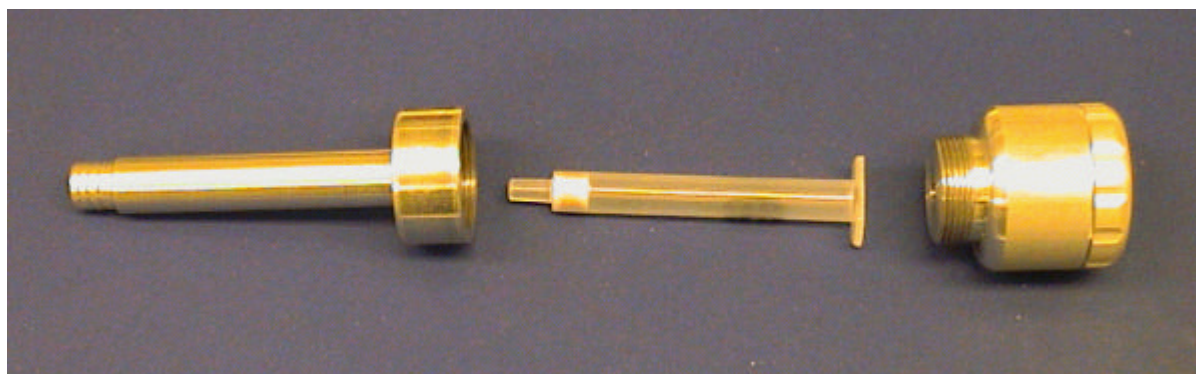


Fig.5. Luftprovtagare med fastfasadsorbent.

Flertalet av de icke önskade komponenterna i luftprovet retarderas inte (adsorberas inte), utan elueras direkt ur kolonnen vid provtagningen. Efter anrikningen på SPE-kolonnen, elueras provet genom att man använder ett lösningsmedel som löser föreningarna väl.

Provtagaren uppvisar selektivitet avseende extraktionen av TNT, DNT-isomerer och DNB (Dinitrobensen) vilket också gör den kemiska analysen enklare. Eftersom provtagningen kommer att ske med batteridrivnen personburen provtagning, vilket innebär små provvolymmer, krävs en känslig analysmetod. Analysen av den eluerade fraktionen sker med gaskromatografi, utrustad med en mycket känslig nitrospecifik detektor, med en detektionsnivå som understiger 1 pg (10^{-12} g) per analys. Till provtagaren har en provtagningstratt konstruerats för att underlätta provinsamling, **fig.6**. Denna provtagare har utvärderats i laboriemiljö samt på FOIs testfält i Grindsjön och goda resultat har uppnåtts.

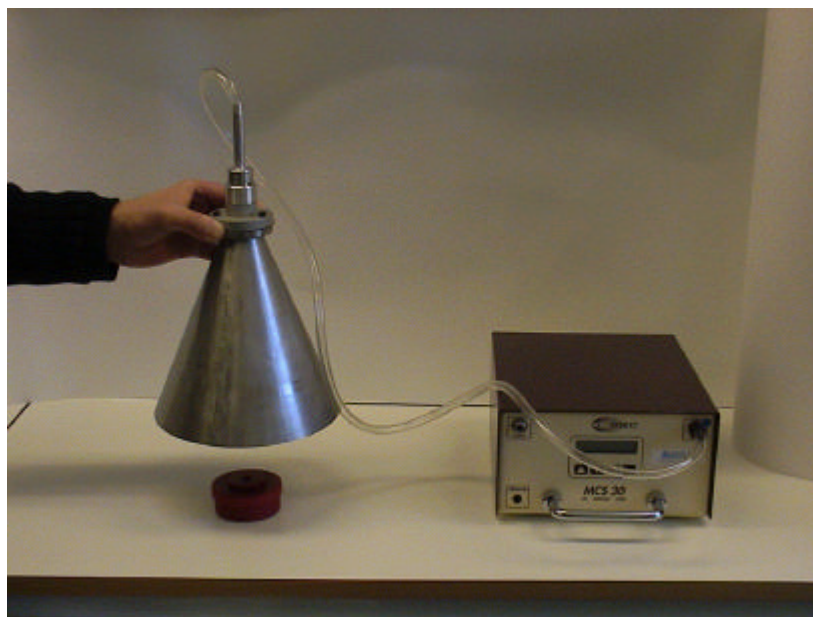


Fig.6. Provtagare ansluten till provtagningstratt och batteridrivnen luftpump.

3.3.3. Analys med hjälp av superkritisk extraktion

För att ytterligare öka analysmetodens känslighet och därigenom minska provtagningsvolymen (provtagningstiden), så kommer superkritisk extraktion kopplad

on-line till en gaskromatograf att användas, utvecklingsarbetet sker i samarbete med institutionen för Analytisk kemi vid Stockholms Universitet.

Analysmetodens känslighet ökar genom att hela provet kan analyseras i ett steg. När extraktion och analys sker separat analyseras bara en liten del av provet. Genom att använda kopplade analystekniker kan känsligheten ökas med en faktor 50-100, den manuella hanteringen minskas och därigenom reduceras risken för kontamineringar.

Ytterligare en fördel med kopplade tekniker är att analysiden minskar. Vid den superkritiska extraktionen används koldioxid, som vid ett specifikt tryck och temperatur besitter egenskaper av såväl vätska som gas. Superkritisk extraktion är en effektiv och mild extraktionsmetod, vilket väl lämpar sig för termolabila föreningar, t.ex. explosivämnen. Metoden är utprovad med standardföreningar och uppvisar hög känslighet och god reproducerbarhet för TNT och relaterade föreningar. Metoden kommer att användas till provtagaren som innehåller en fastfasadsorbent. Hela metoden innehållande provtagning, extraktion och analys kommer att utvärderas i laboriemiljö samt med prover från FOIs testfält i Grindsjön.

3.3.4. Luftprovtagare för höga luftflöden

En provtagare som kan användas vid höga luftflöden, för att underlätta provinsamlingen av TNT och relaterade föreningar är under utveckling. Samarbete bedrivs med institutionen för Analytisk kemi vid Stockholms Universitet. En prototyp har tillverkats, och till skillnad från provtagaren som innehåller ett fastfasadsorbent används ett tunt filter med hög adsorptivitet. För att reducera mottrycket ytterligare, kommer provtagarens dimensioner att skalas upp, därigenom kan även lägre halter av TNT och relaterade föreningar provtas samt detekteras. Dynamisk ultraljudsassisterad lösningsmedelsextraktion kopplad on-line till masspektrometri alternativt gaskromatografi kommer att utvecklas för efterföljande analys.

3.3.5. Dynamisk ultraljudsassisterad extraktion kopplad on-line

För alla extraktionstekniker gäller att effektiviteten är bättre i ett dynamiskt system, där lösningsmedlet hela tiden byts ut, i jämförelse med ett statiskt system. I ultraljudsbad finns också en risk för nedbrytning av kemiska föreningar och det är därför en fördel att de transporteras vidare så snart de fördelats till lösningsmedlet. Vid användning av statisk lösningsmedelsextraktion kan nedbrytning av TNT förekomma.

Systemet för ultraljudsassisterad dynamisk extraktion består av en pump avsedd för vätskekromatografi som pumpar lösningsmedel genom en extraktionscell och vidare genom en restriktor, som består av en kapillär med mycket liten innerdiameter. Därefter pumpas provet via on-line koppling till en gaskromatograf utrustad med kväve/fosfor specifik detektor för åtföljande analys. Restriktorn gör det möjligt att använda temperaturer där lösningsmedlet annars skulle koka eller snabbt förångas. Extraktionscellen är placerad i ett ultraljudsbad.

Extraktionsmetoden är utprovad för andra kemiska föreningar och skall modifieras för att kunna appliceras på TNT och relaterade föreningar. Tekniken är effektiv m.a.p. extraktionstid och lösningsmedelsåtgång.

4. Vattenanalyser med avseende på TNT, tetryl, RDX och HMX

4.1. Sammanfattning

En analysmetod för att analysera TNT och relaterade föreningar, Tetryl, RDX (Hexogen) och HMX (Oktogen) i ytvatten och grundvatten har utvecklats. Analysmetoden består av High Performance Liquid Chromatography - Mass Spektrometry (LC-MS). Automatisering har skett genom att upprening, separation av de ingående kemiska föreningarna samt detektion nu sker i ett steg.

4.1.1. Automatiserad analysmetod

Automatisering utförs genom on-line koppling av en kort kolonn med "Restricted Access Material" (RAM) där matrisen renas upp och som sedan är kopplad till en analyskolonn för separation av de ingående föreningar som skall analyseras. För identifikation och kvantitativ analys används en masspektrometer. RAM består av partiklar med en icke-adsorptiv yta med modifierade porer. Genom att låta vattenfasen passera RAM retarderas de sökta föreningarna men inte t.ex. humusämnen. Därefter elueras sökta föreningar med ett organiskt lösningsmedel direkt in på separationskolonnen. Genom att koppla tekniker kan manuella steg elimineras och hela provet kan analyseras i ett enda steg.

Vattenprovet injiceras i en 10 ml injektions-loop. Med en vätskekromatografipump (Pump 1, *fig.7*), pumpas provet, med destillerat vatten som transportmedium, genom ett filter (FRIT), som förhindrar partiklar från vattenprovet att nå analysystemet. Därefter styrs vattenfasen med en ventil, som kan ställas in i olika positioner, till utlopp eller inlopp på RAM-kolonnen där explosivämnena adsorberas. Sedan införs ett organiskt lösningsmedel i systemet, med vätskekromatografipump 2 och via en ventil, till RAM-kolonnen. Den fraktion av explosivämnen som desorberas från RAM-kolonnen, pumpas via en ledning till separationskolonnen för separation och därefter sker en identifiering och kvantitativ analys av föreningarna med masspektrometri.

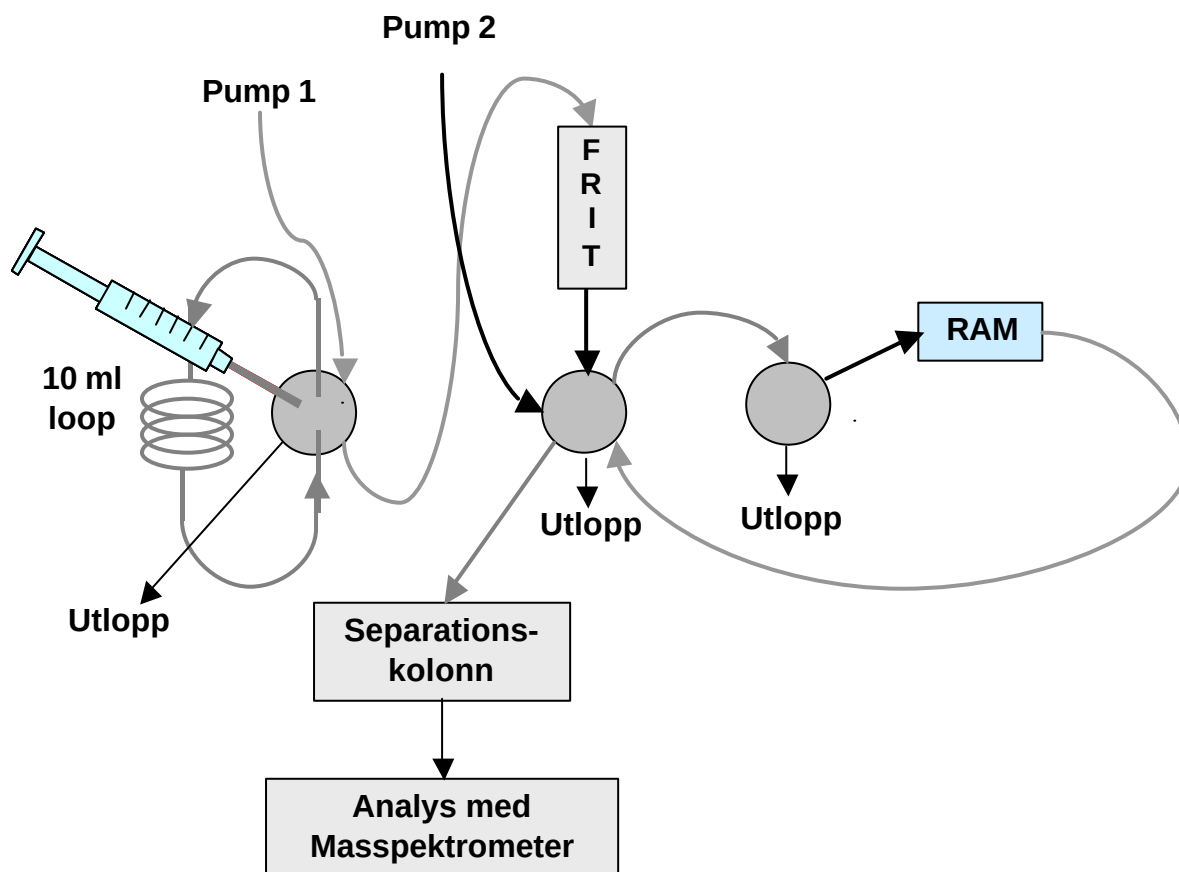


Fig.7. Principskiss, automatiserat system för vattenanalys.

Två viktiga parametrar påverkas positivt vid denna typ av analysteknik: Känsligheten per prov ökar, genom att hela provet kan analyseras samtidigt, och analys tiden minskar. Analysmetoden uppvisar höga extraktionsutbyten för de ingående kemiska föreningarna samt låg detektionsgräns. När metoden är färdigutvecklad kan den appliceras både på ytvatten och grundvatten i områden kontaminerade av explosivämnen.

5. Jordprovsanalyser

5.1. Metodutveckling för kemiska analys av jordprov

5.1.1. Bakgrund

De föreningar som skall analyseras i jordprov är TNT och relaterade föreningar, **tabell 1**. De föreningar som ingår i standarden har valts ut därför att de är antingen biprodukter från tillverkningen av TNT (DNT-isomerer) eller nedbrytningsprodukter från biologiska processer i marken (aminoföreningar) eller från UV-bestrålning (TNB). Alla standarder och prov förvaras mörkt och kallt, vid ca -18°C . Hanteringen av prov vid analystillfället sker i lokaler som är utrustade med avskärmning för UV-ljus från fönster och ljusarmaturer. Under hela utvecklingsarbetet har volumetrisk standard, referenslösning och internstandard använts. I kommande kemiska analyser där metoden används kommer referenslösning och internstandard att ge möjlighet till kvalitativ kontroll och kvantifiering.

Tabell 1. TNT och relaterade föreningar som ingår i referenslösning samt internstandard och volymetrisk standard.

Förening	Förkortning
2,4,6-Trinitrotoluen	2,4,6-TNT (TNT)
2,6-Dinitrotoluen	2,6-DNT
2,5-Dinitrotoluen	2,5-DNT
2,4-Dinitrotoluen	2,4-DNT
2,3-Dinitrotoluen	2,3-DNT
3,4-Dinitrotoluen	3,4-DNT
3,5-Dinitrotoluen	3,5-DNT
2-Amino-4,6-Dinitrotoluen	2-A-4,6-DNT
4-Amino-2,6-Dinitrotoluen	4-A-2,6-DNT
2,4-Diamino-6-Nitrotoluen	2,4-Dia-6-NT
2,6-Diamino-4-Nitrotoluen	2,6-Dia-4-NT
1,3,5-Trinitrobensen	1,3,5-TNB (TNB)
Internstandard (Surrogatstandard)	IS
Volymetrisk standard	VS

Vid utvecklingen av analysmetoden har referenslösning och internstandard använts för att spika olika matriser inför upparbetning och analys. De matriser som använts är sand, morän, laterit, lera och magnetit. Vid spikning tillsätts en liten mängd standard med kända koncentrationer till matrisen och sedan får provet stå och ventileras bort lösningsmedlet i en dragbänk vid rumstemperatur. Den volumetriska

standarden har använts för utvärdering av utbytet från såväl referenslösning som internstandard efter genomförd analys.

Extraktion av TNT och relaterade föreningar från jordprover innebär att upparbetning och analys kommer att utsätta proven för påfrestningar i form av förhöjd temperatur och tryck. Bl.a. har flera lösningsmedel utvärderats för att hitta lämplig omgivning att extrahera jordproverna i och sedan hantera föreningarna i påföljande reningssteg.

5.1.2. Sammanfattning

Inom projektet genomfördes år 2001 studier med inriktning mot utvärdering av olika metoder för extraktion av TNT och relaterade föreningar från jordmatris. Utvärderingen visade i att extraktion med hjälp av mikrovågor är möjlig att använda och samtidigt en skonsam upparbetningsmetod. Under innevarande år har en mikrovågsugn anpassad för användning i laboratoriemiljö upphandlats och optimering av extraktionsförhållanden har genomförts.

Som rapporterats tidigare har den nya ugnen kapacitet för 36 prover vid samma extraktionstillfälle, detta innebär att extraktionsproceduren varken är det tidsbegränsande eller det kapacitetsavgörande steget. Dock finns en begränsning i hur många prover som kan hanteras samtidigt i efterföljande steg. Efter extraktionssteget avskiljs partiklar från extraktionsvätskan genom filtrering och sedan sker en rening och koncentreringssteg innan detektion av sökta föreningar sker med hjälp av gaskromatografi.

Såväl renings- som koncentreringssteg har optimerats med avseende på tidsaspekter, volymer och i detta sammanhang inert materialval. Verifieringsanalys med vätskekromatografi (LC) kopplad till en mass-spektrometer (MS) är möjlig efter att byte av lösningsmedel i extraktet skett.

Även stabilitetsstudier för val av lösningsmedel har genomförts för att verifiera förvaring av standarder, detta är särskilt viktigt då detektion av mycket låga halter eftersträvas.

Nedan beskrivs och förklaras metoden för jordprovsextraktion som framtagits samt de stabilitetsstudier som genomförts. Val av lösningsmedel, material etc kommer att publiceras så snart som möjligt i en vetenskaplig artikel och metoden i sin helhet kommer då att finnas tillgänglig.

5.1.3. Stabilitetsstudier

Stabiliteten för föreningarna i tabell 1 har undersökts i olika organiska lösningsmedel. Kriterierna för val av lösningsmedel är att de skall uppvisa hög löslighet för analyterna, ha ett dipol-moment samt relativt låg kokpunkt. Därutöver får inte lösningsmedlet innehålla kväve då den detektor som används för identifiering vid analysen är kväve- och fosforspecifik (NP-detektor). Ett lösningsmedel som innehåller kväve skulle förstöra detektorn p.g.a. övermättning.

Stabilitetsstudierna utfördes genom att lösningar med kända koncentrationer av standarder tillreddes och placerades för förvaring i rumstemperatur, kylskåp och frys. Med jämna mellanrum har analyser gjorts med NP-detektorn och resultatet visar att ingen förändring i koncentrationer under 6 månader har kunnat detekteras i det organiska lösningsmedel som valts för förvaring av referenslösningar. Lösningsmedlet har relativt låg kokpunkt vilket utnyttjas då spikade prover bereds.

Lösningsmedlet som används för extraktionen skall lösa föreningarna tillräckligt bra så att jämvikten förskjuts mot lösningsmedlet och de eftersökta föreningarna lossnar från partiklarna i provet.

Efter rening och i samband med koncentrerings av provet före gaskromatografi-analysen används ytterligare två lösningsmedel för att överföra provet i koncentrerad form till analys-steget. Lösningsmedlet med lägst kokpunkt, dvs det mest flyktiga, indunstas efter provöverföring för att krympa provvolymen och därigenom analysera ett så koncentrerat prov som möjligt.

5.2. Metod för analys av jordprov

5.2.1. Vägning av prov

Vid analys av jordprover påbörjas hanteringen genom att proverna tillåts tina upp under en natt i kylskåp. De tinade proverna finfördelas sedan vart och ett i mortel, och större stenar sorteras bort. Av det finfördelade materialet vägs ca 1 g av vardera prov in i ett eget extraktionskärl och i en egen aluminiumform för fukthaltsbestämning. Efter invägning tillsätts internstandard till det invägda materialet i vardera extraktionskärl. Tillsatt volym av internstandard är 50 μl och lösningsmedlet (lösningsmedel 1) är lättflyktigt. Efter tillsatsen får proverna stå och vila i rumstemperatur i 20 till 30 minuter för att internstandardens lösningsmedel skall avgå.

Aluminiumformen placeras i värmeskåp, **fig.8**, vid 100°C under 24 timmar för att det uppvägda provet skall torka, därefter vägs formen med jordprovet igen och mängden torrs substans (TS) i provet kan räknas ut. Eftersom fukthalten i jordprov varierar räknas torrs substanshalten ut för att resultatet från analysen ska kunna anges i gram per gram torrs substans (g/g TS) i syfte att kunna jämföra olika prov.



Fig.8. Aluminiumform och värmeskåp som används för torkning av jordprov.

5.2.2. Mikrovågsassisterad extraktion

I extraktionskärlen med de invägda jordproven placeras magnet, och 25 ml av det lösningsmedel (lösningsmedel 2) som används för extraktionen tillsätts. Extraktionskärlät försluts sedan med ett lock som kan tryckavlasta om trycket skulle öka för snabbt eller bli för högt under extraktionen. Flera prov kan extraheras samtidigt. Kärlen som används består av teflon eller glas och dessa material är passande då risken för adsorption av de extraherade föreningarna på kärlväggarna är liten.

Extraktionen sker med hjälp av mikrovågor i en mikrovågsugn anpassad för laboriemiljö, **fig.9**. Extraktionskärlen placeras i en vridbar (360°) rotor, **fig.9**, i ugnen, ett av kärlen i rotorn är ett referenskärl. Referenskärlät innehåller magnet för omrörning, samma mängd prov och lösningsmedel som övriga kärl och är utrustat med en temperaturprobe. Den förvalda programmeringen styr ugnen baserat på registrerad temperatur.

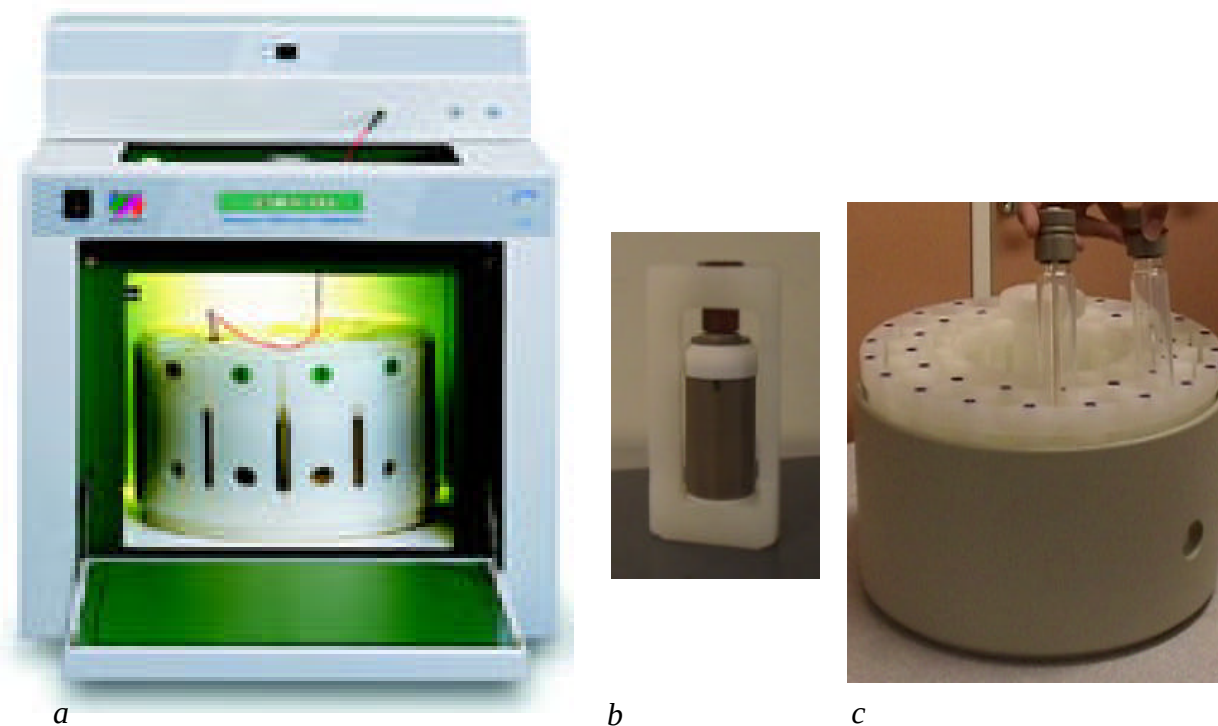


Fig.9. Milestone Ethos E, laboriemiljöanpassad mikrovågsugn för extraktion med 12-positioners rotor i (a), extraktionskärl i teflon med hållare till 12-positioners rotor (b) samt 36-positioners rotor med referenskärl och extraktionskärl i glas (c).

Även en temperaturkontroll med IR-sensor finns i ugnen. Denna mäter temperaturen på utsidan av alla extraktionskärl, på detta sätt finns en kontroll att inget kärl har haft avsevärt avvikande extraktionsförhållanden från referenskärlet. Ugnen är också utrustad med en gassensor som är känslig för organiska lösningsmedel. Om något kärl tryckavlastar, och därmed släpper ut lösningsmedelsångor, varnar sensorn för detta och avbryter extraktionen.

Mikrovågsassisterad extraktion, ofta förkortad MAE (Microwave Assisted Extraction) eller MASE (Microwave Assisted Solvent Extraction) går ut på att nyttja elektromagnetiska vågor i området 1mm – 1m, för att initiera rörelse i föreningar som har ett högt dipolmoment. Dipolmoment kan enkelt förklaras som att föreningen är polär, och rörelsen som framkallas leder till upphettning.

Extraktion med mikrovågor har många fördelar, bl.a. är den snabb, lösningsmedels-snål, flera prov kan extraheras samtidigt och den är en mildare behandling än t.ex. ultraljudsextraktion som slår sönder partiklarna i provet.

Under extraktionen upphettas lösningsmedlet och en tryckhöjning sker. Härigenom förbättras förutsättningarna för övergång till lösningsmedelsfasen förbättras för de föreningar som finns adsorberade på jordpartiklarna. Även den av mikrovågorna initierade rörelsen i lösningsmedlet hjälper till att förskjuta jämvikten från adsorption på partiklar till lösningsmedelsfas.

Även lösningsmedel som inte kan upphettas med hjälp av mikrovågor kan användas för mikrovågs-assisterad extraktion, men då måste speciella omrörarmagneter användas i extraktionskärlen. Dessa magneter värms upp av mikrovågorna och utgör då värmeelement i lösningen.

Vid arbetet med utveckling av extraktionsmetoden för TNT och relaterade föreningar har ett tiotal lösningsmedel, både enskilda och i blandning, utvärderats för extraktionssteget. Vid utvärderingarna har hänsyn tagits till flera kriterier och en sammanvägd bedömning har gjorts. Före utvärderingen bestäms vilka halter av respektive förening i jordprovet som metoden skall klara att extrahera med fullt utbyte. Den övre gränsen bestäms till mikrogram (10^{-6} g) per gram torrsustans ($\mu\text{g/g}$)

TS). Den undre gränsen för metoden bestäms av detekterbarheten i analyssteget. Hänsyn har tagits till lösningsmedlets förmåga att behålla de föreningar i lösning som skall extraheras i en volym av max 25 ml, dipolmoment, hanterbarhet efter extraktionen och kemisk kompatibilitet med de sökta föreningarna.

Extraktionen programmeras med en ramp för uppvärmning av lösningen till vald extraktionstemperatur och sedan en tid under vilken temperaturen skall hållas med hjälp av vald effekt. Extraktionstiden kan delas in i olika etapper med olika effekter och temperaturer. Utvärderingen av extraktionstid, temperatur och effekt har gjorts med hjälp av multivariabel dataanalys, vilket innebär att optimum för tre sammanvägda variabler kan sökas genom ett mindre antal försök än om en variabel i taget skulle ha utretts, **fig.10**.

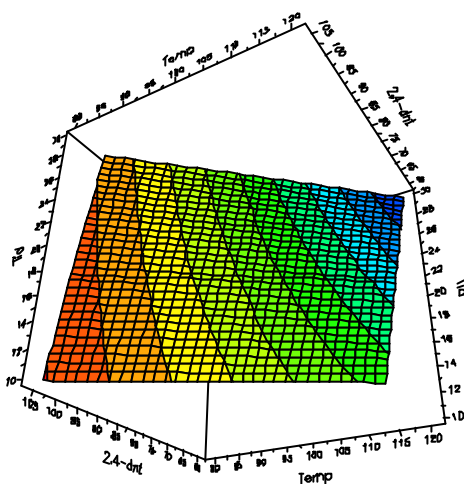


Fig.10. Exempel på presentation av resultat från utvärderingen av utbyte, försöksupplägg med varierande temperatur (°C), tid (min) och effekt (watt). Detta tredimensionella diagram är resultatet av 11 försök upplagda enligt faktorförsöksmodellen och utvärderade med hjälp av multivariabel dataanalys. I detta fall pekar bäst utbyte mot låg temperatur, kort tid och medeleffekt (rött område), alla angivelser är relaterade till de förhållanden och den domän som har definierats som ram för faktorförsökets upplägg. Denna grafiska presentation har gjorts för alla ingående föreningar i standardlösningen och för internstandarderna samt för alla försök under utvecklingsarbetet med optimering av extraktionsförhållanden.

Viktig information kan gå förlorad om en variabel i taget används då synergieffekter riskerar att inte registreras. Dvs faktorförsök kombinerat med multivariabel dataanalys kan ge ett bättre resultat på kortare tid. Vid användning av denna metod används ett program som även hanterar försöksupplägg, detta innebär bl.a. att bättre

kontroll över systematiska fel införs genom en slumpmässig försöksordning. Utvärderingen av extraktionssteget resulterade i en programmering som börjar med 5 minuters ramp för att uppnå önskad temperatur och sedan 15 minuters drift vid utvärderad temperatur och effekt.

5.2.3. Filtrering

Efter 15 minuters extraktion filtreras varje prov för sig genom filter med 5 till 25 μm (10^{-6}m) porer för att avskilja partiklar, **fig.11**. TNT och relaterade föreningar finns nu i lösningen och hänsyn måste tas till att behålla jämvikten förskjuten mot vätskefasen så att inte adsorption på filter eller kärlväggar sker. Filtreringen sker med hjälp av undertryck ner i en glasvial och lösningen appliceras sedan på en s.k. fastfasadsorbent, SPE (Solid Phase Extraction).

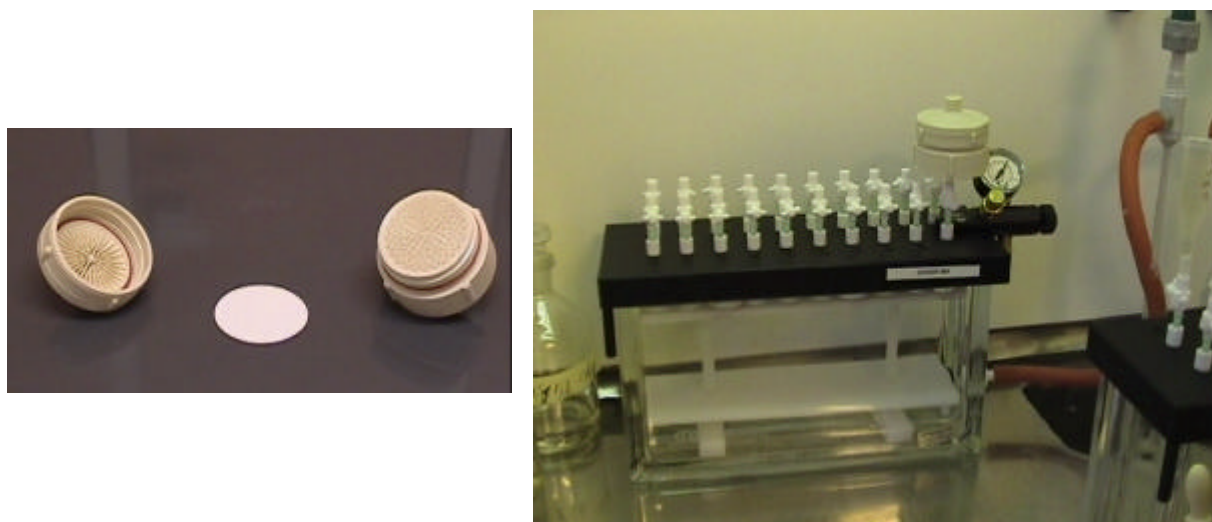


Fig.11. Filterhållare och filter(a). Filterhållare placerad på vakuumkärlet, ovanpå filterhållaren placeras en reservoar innehållande det ofiltererade provet. Lösningen sugas igenom filtret och samplas i en vial inne i vakuumkärlet. Undertryck uppnås genom att nyttja en vattensug som är ansluten via en tryckregulator.

5.2.4. Fastfasextraktion

Vid fastfasextraktion, SPE (Solid Phase Extraction), nyttjas ett adsorbent-material som är anpassat för att adsorbera föreningar med vissa kemiska egenskaper. Färdiga SPE-kolonner, **fig.12**, finns kommersiellt och är anpassade för extraktion av olika typer av föreningar. 5 olika fabrikat och typer av SPE-kolonner har utvärderats genom spikning med referenslösningen.

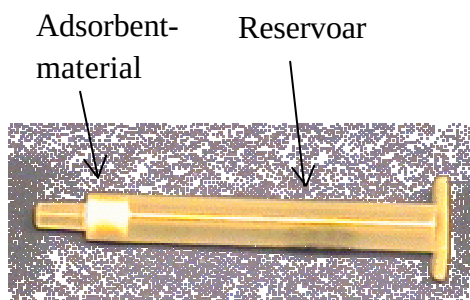
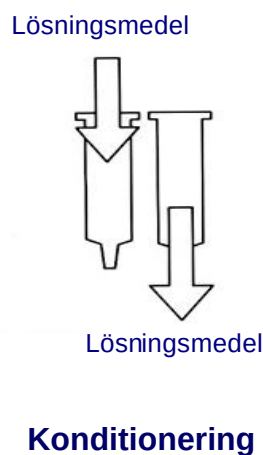
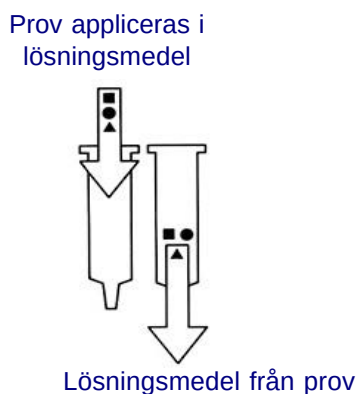


Fig.12. SPE-kolonn, storlek ca 8 cm lång, volymen i reservoaren kan köpas i olika storlekar beroende på användningsområde. Även adsorbentets volym kan beställas i olika storlekar.

Vid spikning tillsätts referenslösning till 25 ml av samma typ av lösningsmedel 2 som är avsett att användas vid extraktion av jordprov. Mängden TNT och relaterade föreningar som förväntas finnas i lösningen efter jordprovsextraktionen finns nu i lösningsmedel 2. 25 ml-volymen lösningsmedel appliceras sedan på SPE-kolonnen och sugs igenom med hjälp av undertryck. Efter appliceringssteget tvättas/sköljs SPE-kolonnen med samma typ av lösningsmedel, **fig.13, 14 och 15**.

Fig.13. SPE-kolonnen tvättas innan användning med lösningsmedel och sköljs sedan med samma lösningsmedel som provet kommer att appliceras i, konditionering.





Applicering av prov

- Adsorberade föreningar, TNT och relaterade föreningar
- Kemiskt liknande föreningartill TNT och relaterade föreningar från jordprovet
- ▲ Andra icke önskade föreningar

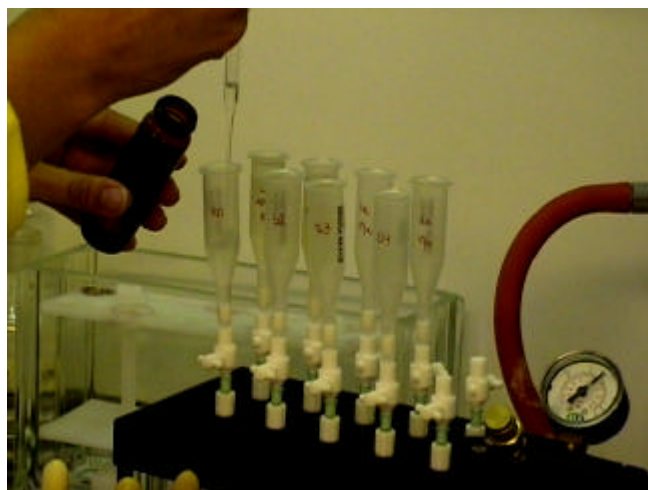
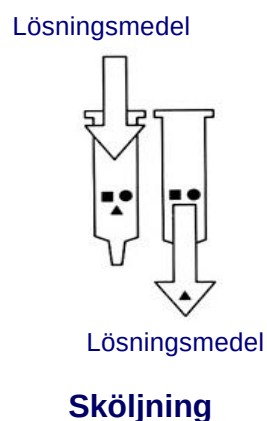


Fig.14. Provet appliceras på SPE-kolonnen.

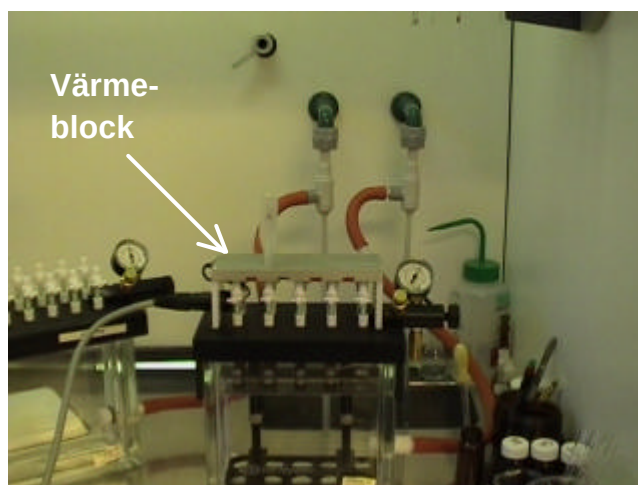
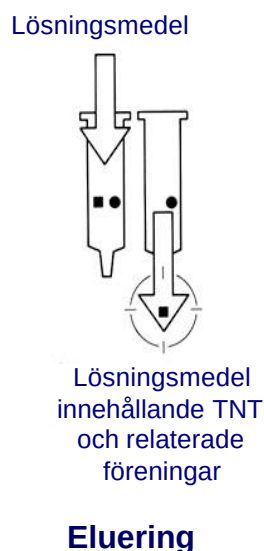
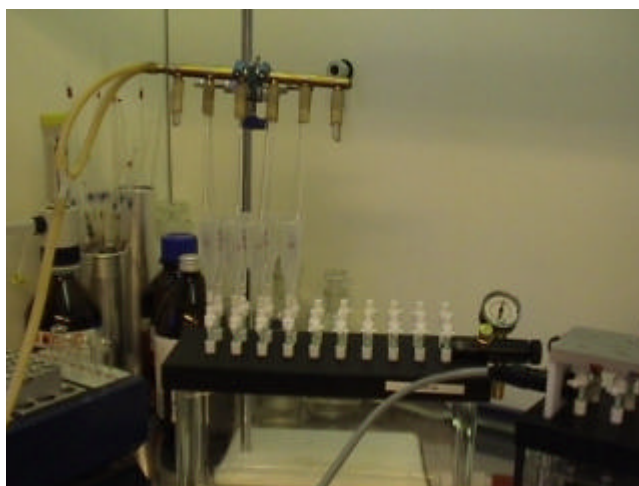
Fig.15. SPE-kolonnen sköljs med samma lösningsmedel som provet appliceras med och föreningar som inte adsorberas på kolonnen kommer att tvättas ut.



En förutsättning för kvantitativt utbyte är att provmolekylernas jämvikt är så kraftigt orienterad mot stationärfasen att de kvarhålls kvantitativt av denna. D.v.s. TNT och relaterade föreningar skall attraheras så starkt till den fasta fasen att de adsorberas på den, istället för att vara fortsatt lösta i lösningsmedel 2.

Efter att SPE-kolonnen har sköljts torkas den fasta fasen under ett kvävgasflöde, **fig.16**, och sedan elueras TNT och relaterade föreningar, **fig.17** ut från fasen med hjälp av lösningsmedel 3.

Fig.16. SPE-kolonnerna torkas genom att ett kvävgasflöde appliceras på adsorbentet samtidigt som SPE-kolonnen är utsatt för sug underifrån genom undertryck. Kvävgasen leds ner i SPE-reservoaren via en glaspipett (pasteurpipett). Torkningen tar ca 15 minuter.



- Adsorberade föreningar, TNT och relaterade föreningar
- Kemiskt liknande föreningartill TNT och relaterade föreningar från jordprovet

Fig.17. TNT och relaterade föreningar elueras från SPE-kolonnen genom att uppvärmt lösningsmedel 3 appliceras samtidigt som adsorbentet värms upp med hjälp av ett specialtillverkat värmeblock som endast värmer den del av SPE kolonnen där adsorbentet är placerat. Lösningmedlet tillåts sedan droppa med självdropp mycket sakta genom kolonnen för att lösa ut TNT och relaterade föreningar.

Kvävgasflöde används för att miljön vid torkningen av SPE-fasen skall vara inert, dvs inte vara reaktiv. Med eluering menas att ett lösningsmedel tillåts strömma igenom

kolonnen och lösa TNT och relaterade föreningar från den fasta fasen så att de kan sköljas ut från kolonnen, dvs jämvikten förskjuts mot lösningsmedelsfasen. Här är det viktigt att den fasta fas som valts för SPE-kolonnen inte binder föreningarna så hårt att de blir svåra att eluera.

Fasta fasen i en SPE-kolonn tillverkas satsvis vilket kan resultera i en liten variation i egenskaper, t.ex. att fasen binder vissa föreningar lite hårdare. Konsekvensen av detta är att ett parti SPE-kolonner kan fungera utmärkt för en tänkt applikation, men när nästa parti av samma märke och från samma tillverkare används kan utbytet / resultatet försämrats. Detta skedde vid utvärdering av SPE-kolonner för denna applikation och efter utredning visade det sig att TNT och relaterade substanser adsorberas hårt på den fasta fasen och utbytet är därmed mycket beroende av hur hårt substanserna binder till fasen. Ett nytt parti band föreningarna hårdare vilket innebär att samma mängd lösningsmedel som använts för att eluera föreningarna från den fas som använts tidigare inte längre var tillräckligt.

Vid eluering från SPE-kolonnen är det önskvärt att använda så liten volym lösningsmedel 3 som möjligt för att uppnå så hög koncentration som möjligt. Denna lösning skall analyseras med hjälp av gaskromatografi (GC) och överlämnas för eventuell analys med vätskekromatografi-masspektrometri (LC-MS).

För att uppnå en slutvolym av ca 600 µl har ett speciellt uppvärmningsblock, *fig.18*, för SPE-kolonnerna konstruerats i syfte att kunna hålla en högre temperatur i både den fasta SPE-fasen och lösningsmedel 3 under elueringen.

Lösningsmedel 3 förvärms dessutom innan appliceringen i SPE-kolonnen. En högre temperatur innebär att lösningsmedlet får en ökad förmåga att lösa ut föreningarna från den fasta fasen och därmed kan volymen minskas, dvs vid högre temperatur kan en mindre volym lösa samma mängd TNT och relaterade föreningar som en större volym vid lägre temperatur.

SPE-kolonnen tillåts svalna innan lösningsmedel 4 appliceras och elueras i samma vial som lösningsmedel 3 via självdropp. När självdropp avstannat appliceras undertryck och SPE-kolonnen sugas torr, d.v.s. lösningsmedelsrester som finns kvar i adsorbentet sugas ut med milt undertryck. Två lösningsmedel för eluering används för

att säkerställa ett fullt utbyte från SPE-kolonnen. Lösningsmedel 4 har en betydligt lägre kokpunkt än Lösningsmedel 3 vilket innebär att Lösningsmedel 4 med lätthet kan blåsas av med hjälp av kvävgas, **fig.18**. Detta resulterar i en relativt koncentrerad lösning (ca 600 µl) innehållande TNT och relaterade föreningar samt internstandard som är klar för att injiceras på GC för analys.



Fig.18. Lösningsmedel 4 drivs av genom en mild ström av kvävgas. Kvävgas leds ner i GC-vialen via en glaspipett (pasteurpipett).

5.2.5. Gaskromatografianalys

Provvialen, **fig.19**, som används för att samla upp det prov som elueras från SPE-kolonnen, och sedan koncentreras genom inblåsning, kan flyttas direkt till gaskromatografens autosampler. Autosamplern är en vialhållare med 99 positioner, som används för automatinjektion av prov i GCn. Vid GC-analysen injiceras 1 µl av provet genom s.k. on-column-injektion, d.v.s. injiceringen görs direkt från en mikroliterspruta på separationskolonnen. Genom att använda on-column-injektion kan injiceringen av prov göras vid den temperatur som är start-temperatur för analys i GCn.



Fig.19 GC-vial, volym 2 ml.

Till gaskromatografi används kapillärkolonner, **fig.20**, för separation av föreningarna som skall analyseras. Kapillärens innerdiameter kan variera mellan ca 0,25 till 0,55 mm, beroende på vilken applikation den används för, och längden kan variera från några meter upp till 60 m. Den är uppbyggd av kisel och belagd på insidan med ett lager, eller en fas, av ett ämne som kan binda de förbipasserande föreningarna, som skall analyseras, mer eller mindre hårt. Genom separationskolonnen pumpas kontinuerligt ett flöde av bärigas som när provet injiceras skall bära med sig de föreningar som finns i provet. Kolonnen är placerad i en ugn, **fig.21**, och samtidigt som provet injiceras i kolonnen startar ett temperaturprogram och ugnen värms kontrollerat upp.

Fig.20. Kapillär-kolonn avsedd för gaskromatografi. Kolonnen lindas upp på en hållare innan den monteras i GC-ugnen.

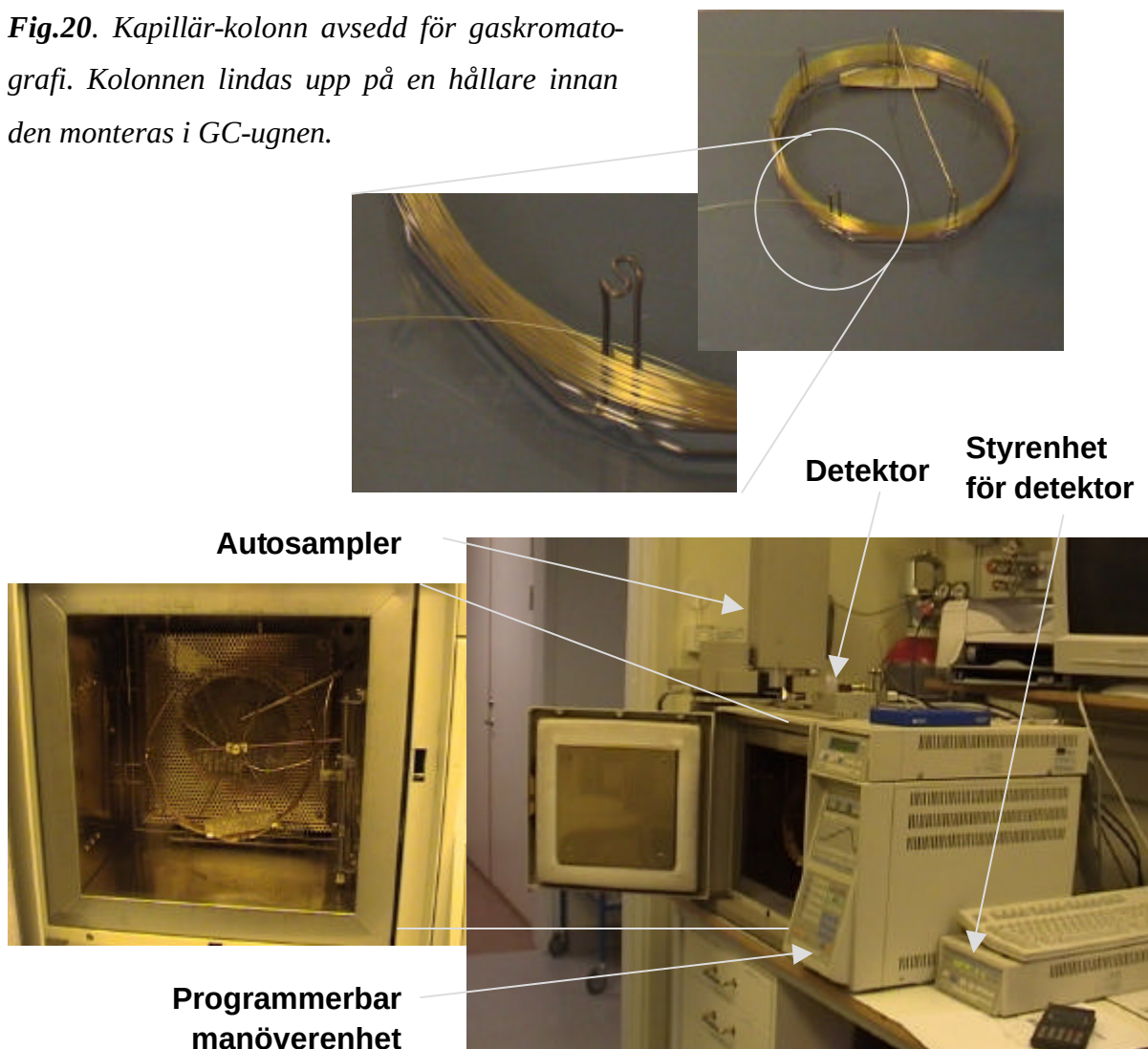


Fig.21 GC med ugnsluckan öppen och inmonterad kolonn. Autosampler, injektionsport och detektor sitter på ovansidan av GC.

Beroende på de olika föreningarnas kemiska egenskaper kommer de att binda lösare eller hårdare till fasen på insidan av kolonnen. Genom att upphetta kolonnen med ett temperaturprogram, t.ex. 10°C per minut kommer olika föreningar att släppa från fasen vid olika tidpunkter. Eftersom bärgasflödet genom kolonnen är konstant kommer de olika föreningarna att elueras ur kolonnen vid olika tidpunkter, och kan på så sätt detekteras var för sig. Den kolonn som används för separation av TNT och relaterade föreningar kan separera alla föreningar i **tabell 1**, utom 3,4-DNT och 3,5-DNT, **fig 22**. En bedömning är gjord att i nuläget behövs ej separation av dessa båda DNT-isomerer då de förväntas återfinnas i mycket små mängder i jordproven. Kolonner med olika faser och i olika storlekar finns att tillgå kommersiellt, ett 10-tal kolonner har utvärderats för denna analys.

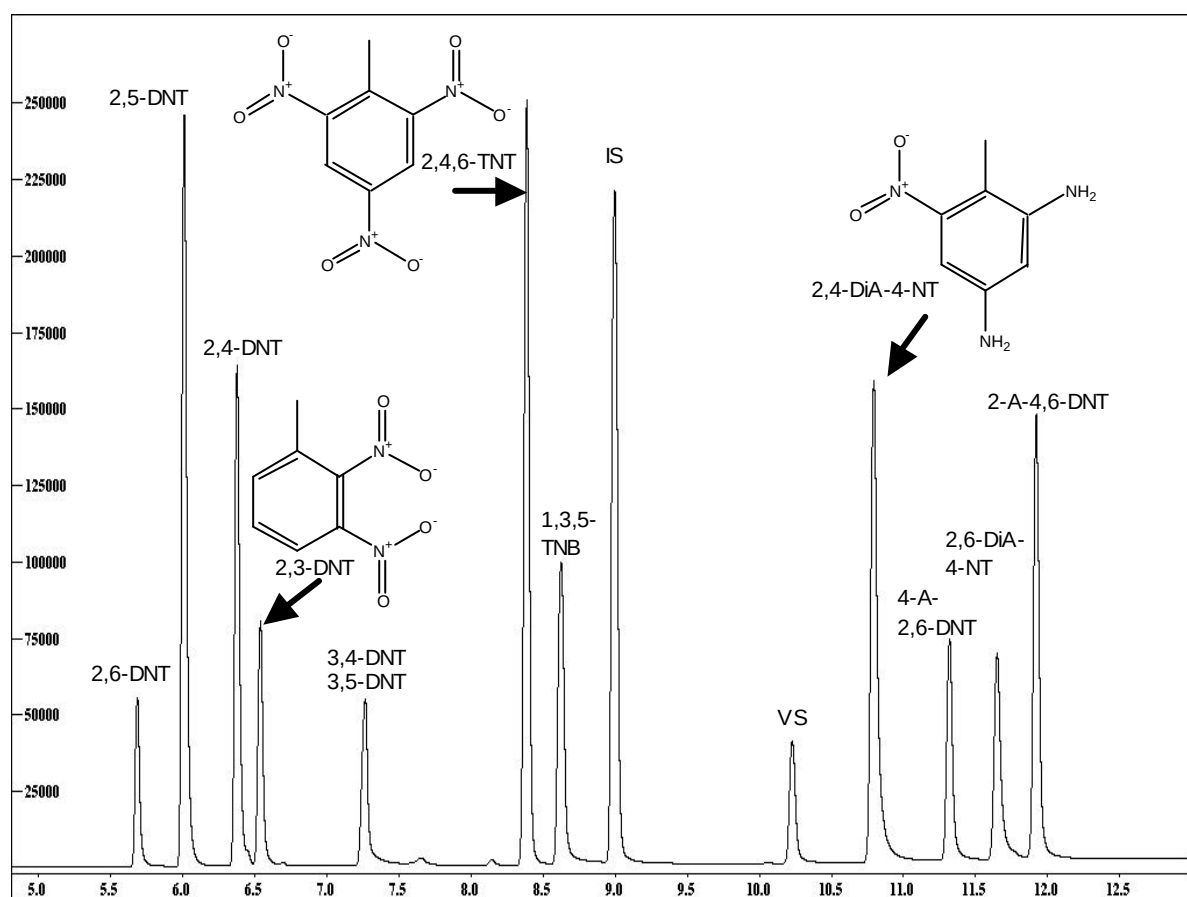


Fig 22. GC-kromatogram med TNT och relaterade föreningar samt internstandard (IS) och volumetrisk standard (VS) separerade.

Detektionen sker med hjälp av en termojonisk detektor som är kväve- och fosfor selektiv, NP-detektor. Fördelen med denna detektor är att detektion av de flesta interfererande föreningar med liknande kemiska egenskaper som TNT och som inte

separerats bort under provupparbetningen ej kommer att ske. På så sätt kommer detektorns selektivitet att sänka bakgrundsbruset, detta i kombination med en hög specificitet för vissa nitroföreningar, däribland TNT, kommer att ge upphov till en sänkt detektionsgräns. Detektionsgränsen för jordprovsanalyser i picogram (10^{-12} g) per gram torrsubstans finns angivet i **tabell 2**.

Tabell 2. Detektionsgräns (pg/g TS)($pg=10^{-12}g$) vid GC-analys av extraherade jordprov med avseende på TNT och relaterade föreningar.

Förening	Detektionsgräns (pg/g TS)
2,6-DNT	237
2,5-DNT	30
2,4-DNT	8
2,3-DNT	141
3,4-DNT / 3,5-DNT	695
2,4,6-TNT	7
1,3,5-TNB	216
2,4-Dia-6-NT	2770
4-A-2,6-DNT	59
2,6-Dia-4-NT	74
2-A-4,6-DNT	24

Denna specificitet hos GC-detektorn har också inneburit svårigheter med att hitta lämplig internstandard och volumetrisk standard eftersom dessa föreningar måste uppfylla ett antal kriterier. För internstandarden innebär dessa kriterier att den skall uppvisa likhet i kemiska egenskaper, kunna extraheras från jordmatriser med fullt utbyte, inte förväntas finnas i jordprov från början, separera från övriga föreningar i GC-kolonnen samt passa GC-detektorns selektivitet.

Den volumetriska standarden behöver inte uppfylla alla dessa kriterier, men väl separera från övriga föreningar på GC-kolonnen samt uppvisa bra respons på GC-detektorn. D.v.s. internstandard och volumetrisk standard måste separera från övriga föreningar på GC-kolonnen och i samband med detta elueras ut någonstans mittemellan övriga samt ge upphov till välformade toppar i kromatogrammet som är lätta att integrera, d.v.s. beräkna.

Under utvecklingen av extraktions, filtrerings- och renings-steg har ett stort antal tillvägagångssätt använts för att optimera metoden till att ge fullt utbyte i alla steg. **Fig.23 till 25** visar exempel på kromatogram från utvärdering av metoden.

Föreningarna elueras på samma tids-skala, d.v.s. kromatogrammen kan jämföras lodrätt, t.ex. TNT eluerar vid 8,38 minuter. Lodrät skala i varje kromatogram visar intensitet (topphöjd) och vågrät skala visar tid (min).

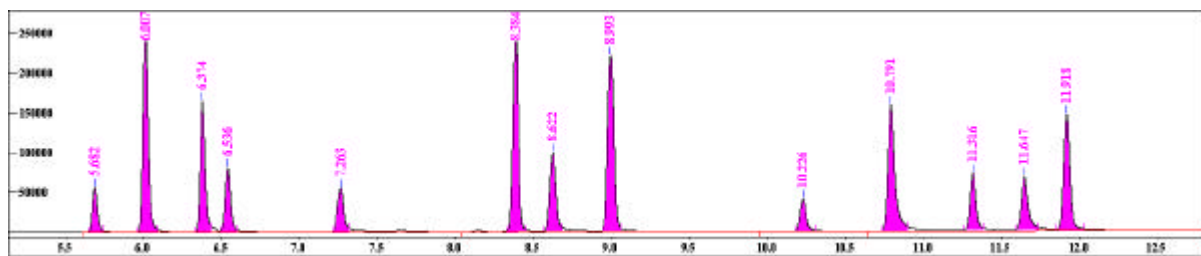


Fig.23 Standard för jämförelse.

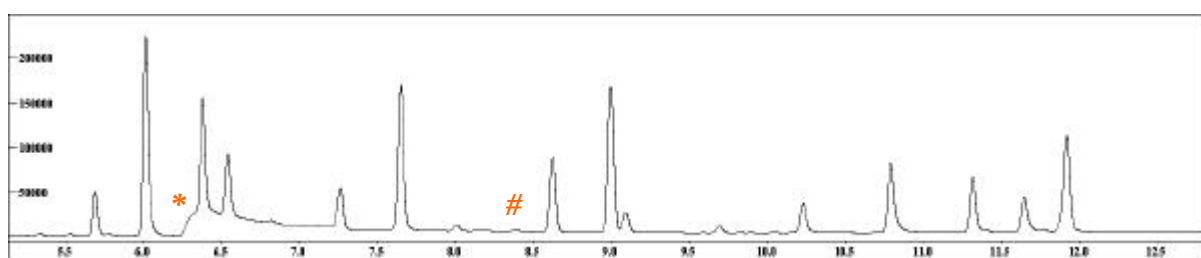


Fig.24. Exempel på dålig extraktion. Notera t.ex. *baslinjeförhöjning, # frånvaro av topp.

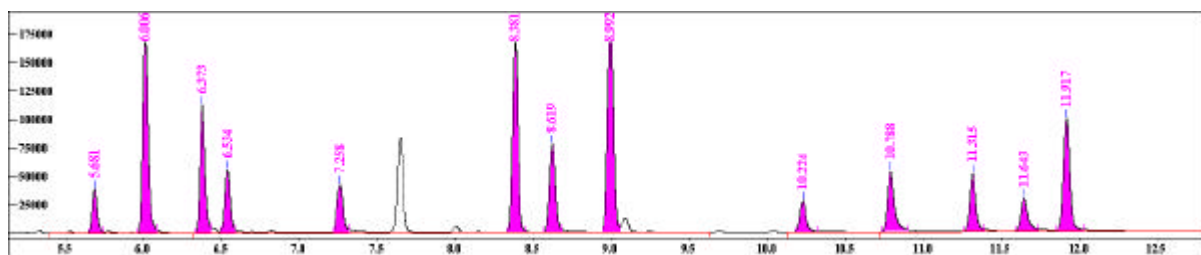


Fig.25 Exempel på bra extraktion. Vid beräkning av utbyte kvotas topparnas areor relativt volumetriska standarden (VS) mot resultatet från analys av en standard (**fig.23**).

5.3. Resultat

En mycket känslig, selektiv och robust metod för extraktion och analys av TNT och relaterade föreningar i jordprov har utvecklats. Metoden har utvecklats genom spikning av lösningsmedel och jordmatriser som vardera har resulterat i ett fullt utbyte för alla föreningar utom för diaminonitrotoluenerna på jordmatriser. Resultaten från spikning av samtliga undersökta matriser (sand, morän, laterit, magnetit och lera) ger högt utbyte och uppvisar hög precision, utom för 2,4-Dia-6-NT och 2,6-Dia-4-NT.

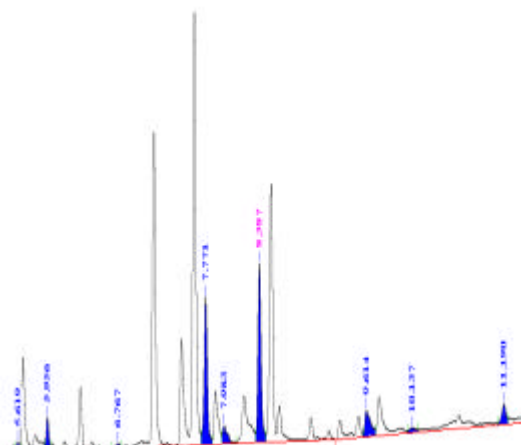
Mikrovågsassisterad extraktion är, vid jämförelse med andra existerande metoder, mild och snabb. Lösningsmedel som passar både för extraktion, filterering och

applicering på SPE har hittats. Fastfasextraktionssteget innebär både rening och koncentrerings av provet i ett och samma steg. GC-detektorn ger möjligheter till ökad känslighet då dess selektivitet för nitroföreningar exkluderar bakgrundsdetektion av ämnen som uppvisar liknande kemiska egenskaper som de sökta föreningarna och som därför ej har sållats bort vid uppreningen av provet. Dessa liknande egenskaper är polaritet, löslighet i de olika lösningsmedel som använts etc. Metoden är väl lämpad för preparering och analys av ett stort antal prover och kan anpassas för automatisering.

5.3.1. Fortsatt arbete och användning av metoden

Optimering av metoden för extraktion och filterering av samtliga matriser, sand, laterit, magnetit, morän och lera pågår. Arbete med beredning av prov som efter analys med GC överlämnas för verifieringsanalys med LC-MS pågår. Detta arbete består i att byta ut lösningsmedlet p.g.a. att lösningsmedlet interfererar i separationen av föreningarna vid LC-MS analysen. Så snart optimering och provöverföring till annat lösningsmedel är färdigt kommer metoden att publiceras och kan börja användas i full skala, d.v.s. för extraktion och analys, inklusive verifieringsanalys, av samtliga jordmatriser. Metoden har börjat användas på prov som inkommit från Räddningsverkets testfält i Kroatien, **fig.26** illustrerar ett exempel på kromatogram från GC analys av dessa.

Fig.26. Kromatogram från analys av jordprov från Räddningsverkets testfält i Kroatien. Blåmarkerade toppar är TNT och relaterade föreningar samt IS och VS.



Under slutet av innevarande år kommer arbete att inledas med att försöka sänka detektionsgränser ytterligare samt att minska analysiden vid GC-analys. För detta ändamål har en ny Agilent gaskromatograf införskaffats eftersom befintlig utrustning kommer att användas för fortlöpande kemiska analyser av jordprov.

6. Analys av explosivämne med LC-MS

6.1. Sammanfattning

LC-MS systemet som FOI använder har uppgraderats med ett nytt APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) interface (förbindelselänk). Med interfacet ges möjligheten att jonisera DNT-isomerer, vilket gör det möjligt att skilja dem åt och detektera dem i olika matriser. Den nya analysmetoden som är utvecklad i samarbete med andra FOI-projekt skall användas som en allmän analysmetod för att detektera de flesta explosivämnen som förekommer i olika matriser såsom jord, vatten och luft i samband med detektion av minor och OXA. Metoden kommer även att användas för verifieringsanalys av rena explosivämnen, t.ex för analys av explosivämnesprov från olika minor samt för att bestämma föroreningar i explosivämnen.

6.2. Utveckling av en ny LC/MS metod för analys av explosivämnen

6.2.1. Utveckling av metoden

Att utveckla en analysmetod för LC-MS har varit en komplicerad och tidskrävande process. Två system måste optimeras, vätskekromatografidelen (LC) där alla föreningar separeras och detektionsdelen, som består av UV-spektrofotometer seriekopplad till en Masspektrometer (MS). I MS delen kan föreningarna detekteras och kvantifieras genom att joniserade molekyler samt fragment från desamma kan identifieras genom att molekyylvikten registreras.

6.2.2. Vätskekromatografi

Befintliga analysmetoder befanns inte vara tillräckliga då t.ex. de olika DNT-isomererna inte gick att separera. Därför har nya kolonnmaterial för separation av föreningarna i systemets vätskekromatografidel utvärderats. Efter en genomgång av kommersiellt tillgängliga kolonnmaterial visade det sig att PGC (Porous Graphitic Carbon), som ej tidigare använts för explosivämnen, fungerade utmärkt. En stor mängd explosivämnen och relaterade substanser kan nu separeras och detekteras i en och samma analys som tar ca 45 minuter.

6.2.3. Masspektrometri

Även masspektrometridelen (MS), detektionsdelen, i systemet har optimerats eftersom det nya separationssystemet i vätskekromatografidelen innebär att en blandning av olika lösningsmedel används (acetonitril, vatten, metanol och toluen).

LC-MS systemet innefattar ett APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) interface (förbindelselänk), som joniserar de molekyler som injiceras i masspektrometern. Det finns olika möjligheter att jonisera molekyler bl.a. genom att "bombardera" dem med elektroner s.k. EI (Electron Impact eller Electron Ionization), vilket resulterar i att molekylen mister en elektron eller tar upp en extra och därmed blir molekylen laddad positiv eller negativ. Bombardemanget med elektroner mot provmolekylerna är så intensivt att molekylerna kommer att sönderfalla till laddade (joniserade) och oladdade fragment. Joniserade molekyler och fragment kan sedan transporteras, fokuseras och registreras i masspektrometern. Deras olika vikt och laddning kommer att resultera i olika transporttider i systemet.

Explosivämnen är relativt instabila molekyler vilket vid EI kommer att innebära fragmentering av alla provmolekyler. Detta är inte bra eftersom en viss del av molekylen bör finnas med hel och i laddad form för att molekylvikten på utgångsföreningen som är injicerad skall detekteras. Med APCI interfacet ges möjligheten att genomföra en mildare jonisering av bl.a. DNT-isomerer.

APCI interfacet fördelar lösningsmedlet som kommer från LC-systemet till små vätskedroppar vilka därefter indunstas. Återstoden från de indunstade vätskedropparna joniserar av elektroner genererade från en elektrisk urladdning. Dessa laddade analyter kan då detekteras i masspektrometerdelen. Vid användning av APCI analyseras den intakta molekylen i huvudsak. Vid behov kan molekylen fragmenteras för att få en säkrare identifiering då molekyler med identisk molekylvikt normalt faller sönder på olika sätt.

6.2.4. Resultat

En stor del av utvecklingsarbetet har bestått i att lyckas med separationen av de olika substanserna i vätskekromatografisystemet (LC). Eftersom flera substanser har

identisk molekylvikt, isomerer, måste de elueras från kolonnen vid olika tider för att kunna detekteras och identifieras på ett enkelt sätt med masspektrometri.

Detektionsdelen (MS) har optimerats med avseende på olika parametrar, bl.a. värme, som påverkar joniseringen av de olika föreningarna. Eftersom egenskaperna hos de olika föreningarna varierar starkt, t.ex. värmestabilitet och joniserbarhet, har svårigheten varit att hitta en metod som joniserar alla eftersökta föreningar. **Tabell 3** anger de föreningar som kan separeras och analyseras med metoden, samt detektionsgränser. Det är möjligt att justera systemet för olika typer av föreningar för att uppnå optimal detekterbarhet, t.ex. joniserar TNT och relaterade föreningar mer effektivt vid högre temperaturer än RDX, HMX, tetryl och pentyl eftersom de sistnämnda explosivämnena sönderfaller vid lägre temperatur än TNT. En generell metod har dock visat sig fungera för huvuddelen av föreningarna med en acceptabel detektionsnivå. Några föreningar detekteras endast med UV spektrofotometri då dessa inte joniserar med APCI, **tabell 3**.

Tabell 3. Detektionsgränser för analys av explosivämnen och relaterade föreningar med UV och LC-MS.

Förening	Generell Detektionsgräns per analys (ng)	Detektion med UV Detektionsgräns per analys (ng)
2,4,6-TNT	2.0	
2,3-DNT	0.9	
2,4-DNT	8.0	
2,5-DNT	0.4	
2,6-DNT	1.6	
3,4-DNT	0.7	
3,5-DNT	1.4	
2-NT		5
3-NT		5
4-NT		5
1,3,5-TNB	4.2	
1,2-DNB	1.2	
1,3-DNB	2.0	
1,4-DNB	0.9	
NB		5
4-A-2,6-DNT	6.2	
2-A-4,6-DNT	7.3	
2,4-Dia-6-NT	9.1	
2,6-Dia-4-NT	19.9	
Tetryl	7.0	
HMX	24.5	
RDX	49.0	
CL 20	33.9	

Metoden kan användas för analys av t.ex. jord-, vatten- och luftprover. Andra lämpliga applikationer är analys av sprängämnesrester, sammansättning i okända laddningar och förekomst av föroreningar i explosivämnen.

Nedan visas ett UV kromatogram med toppar från en mix av 23 olika explosivämnesrelaterade föreningar, **fig. 27**.

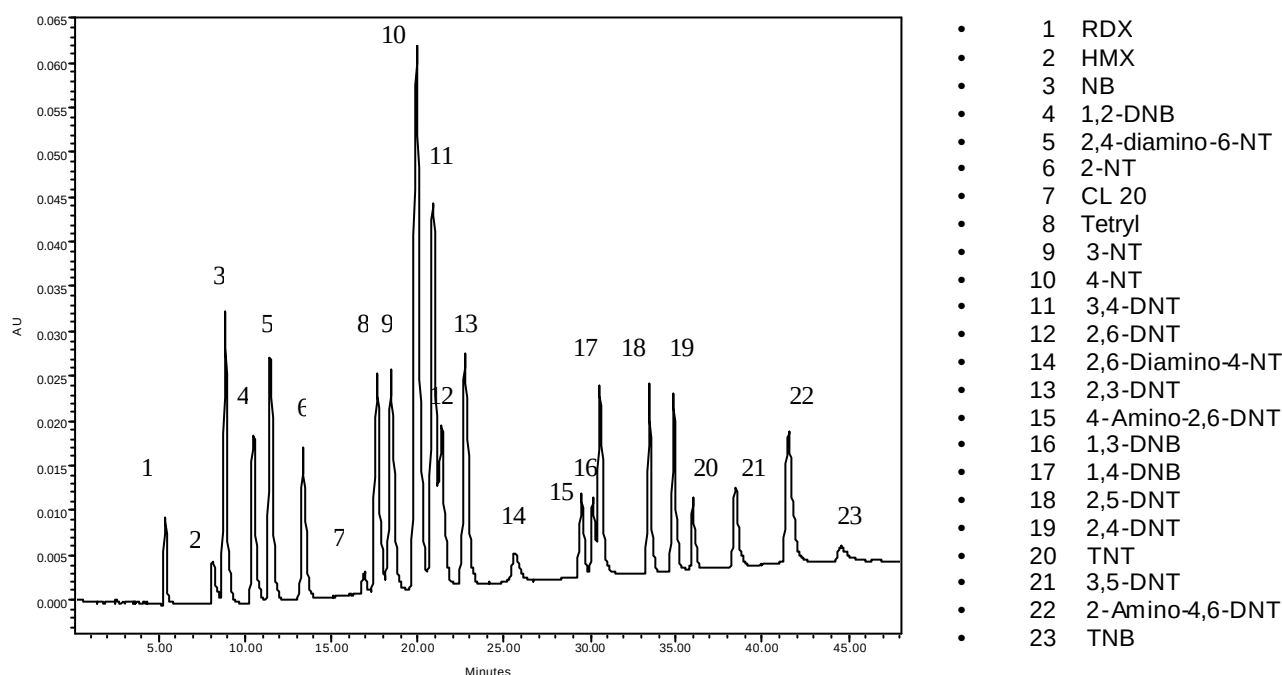


Fig.27. UV-kromatogram från mix med 23 olika föreningar

6.3. Bestämning av explosivämnens renhet

6.3.1. Bakgrund

Vid analys av föroreningar i TNT är det önskvärt att kunna identifiera de olika föroreningarna samt kunna ange resultatet i vikts-%. Vid analys av det fasta ämnet löses en bestämd mängd upp i ett lösningsmedel som passar för analysen och löser explosivämnet bra, t.ex. acetonitril. Vid injektion kommer provet att innehålla över 95 vikts-% rent 2,4,6-TNT. Resterande föreningar utgör alltså tillsammans i bästa fall 5 vikts-% av hela mängden som injiceras för analys. Var och en av föroreningarna kommer alltså att finns i så liten mängd i förhållande till 2,4,6-TNT att en mycket stor totalmängd av provet behöver injiceras för att detektion av de olika föroreningarna skall kunna ske. Detta innebär att analysystemets detektor riskerar att överlastas av 2,4,6-TNT, **fig.28**, och resultatet blir en topp som är svår att kvantifiera. Dessutom

riskerar föreningen att elueras under så lång tid att toppen överlappar nästa förening som elueras.

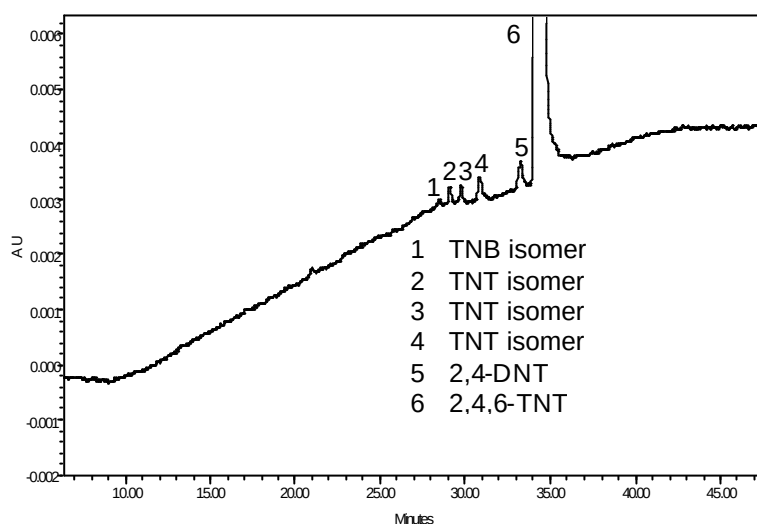


Fig.28. UV kromatogram från analys av military grade TNT. Notera den stora toppen 2,4,6-TNT

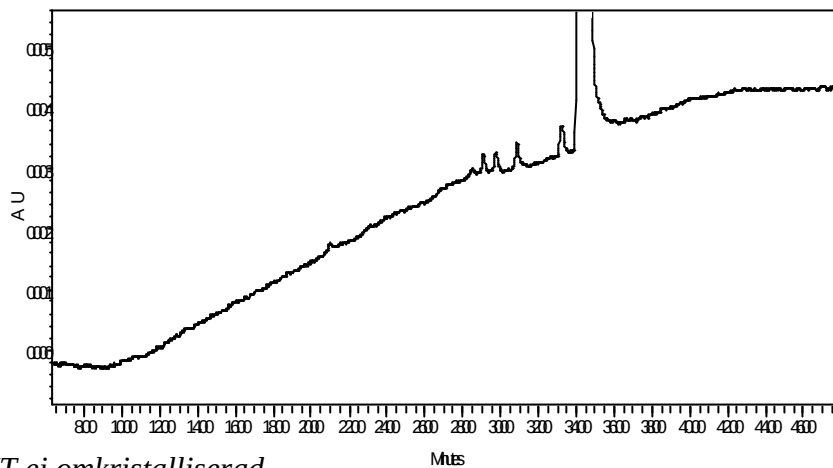
6.3.2. Metod för identifiering och bestämning av föroreningshalter i military grade TNT

Utvecklingen av metoden är endast påbörjad men några inledande försök har gjorts som visat på mycket gott resultat. Metoden går ut på att omkristallisera en känd mängd military grade TNT med en känd volym lösningsmedel och då suga upp supernatanten, d.v.s. överskottsvätskan efter att TNT tillåtit kristallisera igen. På detta sätt kommer föroreningarna att framhävas i analysen eftersom största mängden 2,4,6-TNT inte kommer att finnas i lösningen. **Fig. 29** visar ett kromatogram från inledande försök.

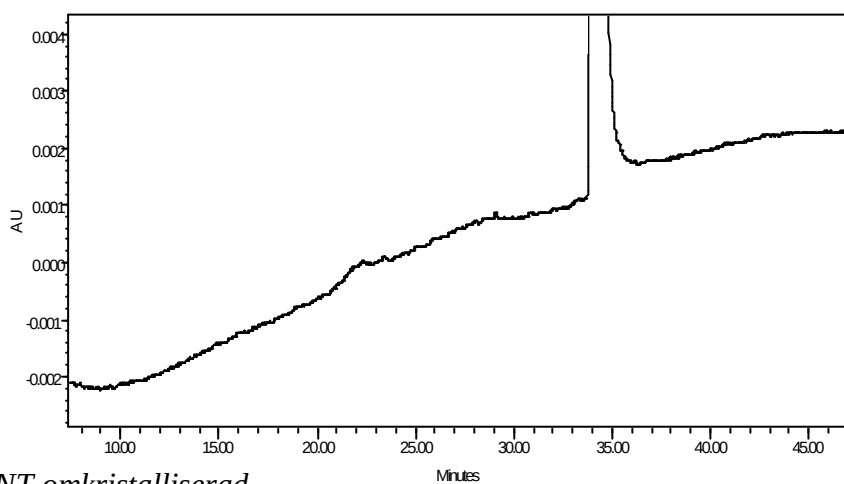
6.3.3. Analys av föroreningar i TNT

För att analysera extremt låga förekomster av föroreningar i TNT har följande experiment utförts. En känd mängd TNT (inklusive föroreningar) löstes upp i kokande Etanol (99%). När denna lösning, 78°C, gått ner i temperatur till 25°C började TNT kristallisera och anta fast form eftersom lösligheten sjunker med temperaturen. Det mesta av föroreningarna var dock fortfarande i lösning. Efter tre omkristalliseringar analyserades de erhållna TNT kristallerna med LC-MS. Denna

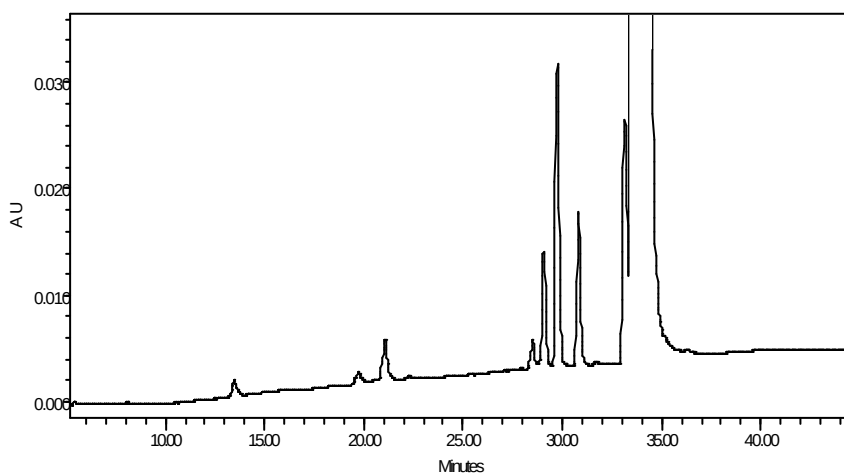
analys påvisade inga detekterbara halter av kända föroreningar. Den tillvaratagna etanollösningen från de tre omkristallisationerna innehöll nu de föroreningar man tvättat bort från det ursprungliga TNT provet.



TNT ej omkristalliserad



TNT omkristalliserad



Tillvaratagen etanollösning från omkristallisationen

Fig.29. UV-kromatogram från inledande försök.

6.3.4. Användningsområde

Ett användningsområde för denna analysmetod är att kunna spåra olika tillverkare av tex TNT eftersom föroreningar varierar något beroende på tillverkare. En förutsättning är dock att man har ett referensbibliotek att jämföra med.

Ett annat område är vid miljöanpassningen av minhundar i olika internationella insatser. Hundarna kan ges tillfälle att träna på den typ av explosivämnen som förekommer i missionsområdet.