

Håkan Wingfors, Lars Hägglund, Jan Sjöström

Jämförelse av metoder för TNT- bestämning i sediment



Håkan Wingfors, Lars Hägglund, Jan Sjöström

Jämförelse av metoder för TNT-bestämning i sediment

Innehållsförteckning

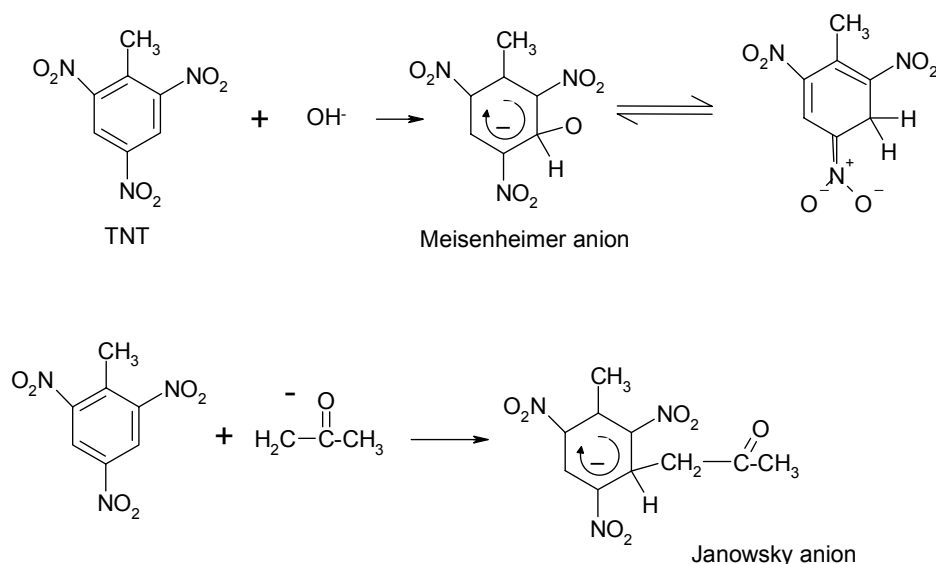
Förkortningar	3
Inledning och bakgrund	4
Syfte	6
Material och instrument	6
Metod kolorimetri (Jenkins & Walsh 1992).....	6
Metod HPLC UV (8330 EPA)	7
Metod GC/MS I.....	7
Metod GC/MS II.....	8
Resultat	9
Metod GC/MS I.....	9
Metod GC/MS II.....	11
Metod Kolorimetri.....	12
Metod HPLC-UV (8330 EPA)	13
Diskussion och slutsatser.....	14
Referenser	15
Dokumentdatablad svenskt	16
Dokumentdatablad engelskt.....	17

Förkortningar

DAD	diode array detector
1,3-DNB	1,3-dinitrobensen
DNT	2,4-dinitrotoluen
ECD	elektroninfångningsdetektor, electron capture detector
GC	Gaskromatografi, gas chromatography
HMX	octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine
HP	Högupplösande/högpresterande, high performance
LC	Vätskekromatografi, liquid chromatography
MS	masspektrometri, mass spectrometry
NB	nitrobensen
NPD	kväve fosfor detektor, nitrogen phosphor detector
RDX	hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine
TNB	trinitrobensen
TNT	2,4,6-trinitrotoluene
TS	torrsubstans
UV	ultraviolet

Inledning och bakgrund

Dumpade explosivämnen kan utgöra ett hot mot miljön (Eriksson 1997, Berglind & Liljedahl 1998, Sjöström et al 1999, Andersson et al 2001). Det är därför viktigt att adekvata analysmetoder för exempelvis 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) utvecklas för att korrekt kunna bedöma spridning, toxicitet och risker. Det finns flera publicerade metoder för bestämning av TNT i jord, sediment och vatten. En del analytiska metoder baserar sig på vätskekromatografi kopplat till UV-spektroskopi (SW 846 Method 8330) och andra fältmetoder baserar sig enbart på spektroskopi eller kolorimetri (Heller 1982; Jenkins & Walsh 1992) där olika färgkomplex utnyttjas för bestämning av koncentrationer i jordextrakt (Figur 1).



Figur 1. Meisenheimer- och Janowskikomplex från TNT i basisk miljö.

I analysmetoder med bättre specificitet och känslighet används högupplösande gas-kromatografi kopplat till selektiva detektorer såsom elektroninfångning (ECD, Walsh 2001), kväve-fosfordetektor (NPD, Hewitt 1999) eller masspektrometri (MS, Feltes et al 1990, Halasz et al 2002).

De flesta analysmetoder använder ett polärt organiskt lösningsmedel såsom metanol, aceton eller acetonitril för extraktion från sediment, jord och fasta prover. Däremot förekommer mycket varierande extraktionstekniker med både statiska och

dynamiska tekniker. Skakning med lösningsmedel, Soxhlet, fast fas mikroextraktion (SPME), ultraljuds- och superkritisk CO₂-assisterad extraktion är några exempel på tekniker som används (Jenkins & Grant 1987, Deuster et al 1997, Halasz et al 2002). Upparbetning av provextrakt är det steg i analyskedjan där interferenser minimeras. Provupparbetningen skiljer sig vidare mellan existerande metoder där vissa av metoderna använder sig enbart av 0.45 µm sprutfilter eller centrifugering för partikelavskiljning. Ett bottensediment innehåller förutom vatten och mineraler också en viss andel organiskt material som kan samextraheras med explosivämnen. Vidare kan andra föroreningar av antropogent ursprung såsom oljerester, polycykliska aromatiska kolväten också följa med i upparbetningen. Interferenser kommer emellertid alltid att vara provspecifika i sedimentanalyser. Således bör en adekvat bestämningsmetod av sprängämnen i sediment kunna reducera interferenser.

I den här studien har tre analysmetoder som baserar sig på olika mätprinciper studerats. Det finns en publicerad fältmetod för jord som baserar sig på Janowski-komplex (Jenkins & Walsh 1992) där TNT och vissa nedbrytningsprodukter reagerar med karbanjonen till aceton i basisk lösning och absorbansen vid 540 nm mäts. En US-EPA-metod som baserar sig på HPLC-UV (Method 8330, 1994) för bestämning av explosivämnen har fått stor användning i miljökemiska undersökningar. EPA-metoden har ytterligare modifierats (se nedan) och används vid övervakningsstudier på FOI i Umeå. I de analysfrågor som kräver extra stor noggrannhet och känslighet används GC/MS. Den kolorimetriska metoden och HPLC-UV-metoden använder sig av extern kalibrering medan GC/MS-metoden med fördel kan användas tillsammans isotopinmärkta interna standarder för ökad precision i bestämningarna. I dessa tre metoder används enbart filter, centrifugering och/eller sedimentation som upparbetning. I ett försök att ta fram en mer noggrann och specifik metod kan då dessa isotopinmärkta interna standarder användas i ett mer omfattande upparbetningsschema för bestämning med GC/MS.

Syfte

I ett par inledande försök har HPLC/UV, GC/MS och kolorimetriska mätprinciper testats för att kunna göra en jämförelse. Metoderna har jämförts med avseende på linjaritet (mätområde), specificitet, detektionsgräns, noggrannhet, extraktionsutbyte och precision. Jämförelsen baserar sig på laboratorieförsök men även litteraturdata har använts. Vidare görs försök att ta fram ett bättre upparbetningsschema för att minska interferenser vid analys med GC/MS.

Material och instrument

Undersökningen omfattar 12 sedimentprover från Skredsvik i Bohuslän där lådor med itusågade artillerigranater legat i bottensediment sedan 2001 (oktober). Granathalvornas snittytor utgörs av TNT som ligger fritt exponerat för vatten respektive sediment. Syftet med den långsiktiga exponeringsstudien är att simulera vad som sker med TNT i ammunitionsdumpningar ifall granathöljerna korroderar sönder. Granatundersökningen bedrivs av Helene Ek och Göran Dave vid Göteborgs universitet med finansiering från Försvarmakten (Ek & Dave 2002).

Genom Göteborgs universitets försorg skickades prover till FOI NBC-skydd under 2002 i två provomgångar. Ytterligare sedimentprover fanns att tillgå från ett annat försöksområde där itusågade granater lagts på botten av Långsjön inom Saab Bofors Testcenters skjutfält. Dessa extra prover användes för inledande försök för att studera extraktionsutbyte och effektivitet av olika upparbetningar av extrakt. För kvantifiering har certifierade standardlösningar för 2,4, 6-TNT och 2,4-dinitrotoluen (2,4-DNT) från Supelco samt stamlösningar spädda från rent TNT och DNT använts. De isotopinmärkta standards som användes var från CIL (Cambridge Isotope Laboratories). Alla reagens och lösningsmedel var av analytisk kvalitet (pro analysis) eller bättre.

Metod kolorimetri (Jenkins & Walsh 1992)

Nedan följer en kort beskrivning av den spektrofotometriska metoden. Tjugo gram blöt jord skakas med 100 ml aceton i 3 minuter och extraktet filtreras med sprutfilter. Filtratet tillåts

reagera med bas (KOH) och Na_2SO_3 där Janowski reaktionen kan ske (se Figur 1). Extraktet delas på tre delar om ~25 ml. Om extraktet blir rött analyseras TNT vid 540 nm direkt och sedan efter 3 min och om det blir blå-lila analyseras DNT vid 570 nm efter 30 minuter. Den tredje delen används för RDX-bestämning. En extern kalibreringskurva förbereds och analyseras tillsammans med proverna. Detektionsgränsen uppskattas till 1-2 $\mu\text{g/g}$ prov (Jenkins & Walsh 1992).

Metod HPLC UV (8330 EPA)

Den ursprungliga metoden (SW 846 Method 8330) har delvis modifierats och huvuddragen beskrivs kort: Sediment lufttorkas till torrhet (konstantvägning). Provet finfördelas i en mortel och större stenar och partiklar (>2mm) siktas bort. Tio gram av provet vägs in i en 100 ml flaska och extraheras med 2 x 10 ml MeOH i ultraljud i 5 minuter med efterföljande centrifugering, ca 1500 G. I förekommande fall används Cu-granuler för att fälla svavel. Supernatanten överförs till ett provrör och extraktet torkas i kolonn med aktiverad Na_2SO_4 och eluatet koncentreras till ~1 ml i rullindunstare. Eluatet filtreras med PTFE-sprutfilter (0.45 μm) före analys på HPLC/UV-DAD (Waters 510 Pump, Waters 996 Photo Diode Array Detector) med extern kalibrering av EPA 8330 mix A och mix B från Supelco. Detektionsgränsen för metoden är ~250 ng TNT/g torr substans (TS) med en upparbetad mängd prov på 10 g torkat sediment.

Metod GC/MS I

Provet förbehandlas på samma sätt som i Metod 8330 (se ovan) med skillnaderna att 2 x 10 ml diklormetan används som extraktionsmedel och att koncentrerings av eluatet utförs med ett svagt kvävgasflöde efter kolonnen med aktiverad Na_2SO_4 . 2,3-dikloranilin används som intern standard och EPA 8330 mix A och mix B används som kvantifieringsstandard för GC/MS-analys (Hewlett Packard HP5890 GC-HP 5972 MSD). Detektionsgränsen för massektiv detektor är för TNT ca. 20 ng/g prov och för övriga nitroaromater ca. 10 ng/g prov. Med selektering av flera intensiva joner kan känsligheten ökas.

Metod GC/MS II

I denna undersökning utvecklades ytterligare en metod för extraktion och analys av TNT och dess nedbrytningsprodukter i sediment. Vått sediment, 10-20 g, överfördes till en filterhylsa vilken Soxhlet-extraheras i 18 timmar med 170 ml aceton. Parallellt bestäms TS i ugn vid 105°C i 24 h. Extraktet spikas med två interna standards, 2,4-DNT med tre ring-substituerade deuterium (^2H) och 2,4,6-TNT med alla kol- och kväveatomer substituerade mot ^{13}C och ^{15}N . Extrakten koncentreras därefter med rullindunstare till ~10 ml och späds med 100 ml MQ-vatten (Millipore) i en separertratt. Provet extraheras vidare med 2 x 10 ml hexan och extrakten sammanförs och extraheras ("torkas") med vatten i en ny separertratt för att få ett bättre anpassat extrakt för GC. Efter slutkoncentrering till ~1ml analyseras proverna med GC/MS. Masspektrometern insamlar data med selektiva joner för att öka känsligheten vilken uppmättes till ~5 pg injicerat (signal/noise, S/N=3). Upplösningen på instrumentet var 500 (enhetsupplösning). För positiv identifiering används S/N=3, retentionstid ± 2 s relativt kalibreringslösningen. Blankprover analyseras från alla steg i uppberedningskedjan. Metodens detektionsgräns uppskattas till 2-5 ng/g TS beroende på ämnenas responsfaktorer, uppberedad mängd prov etc.

Resultat

Metod GC/MS I

Totalt har 12 prover analyserats med GC/MS i två omgångar. Den första omgången (8 prover) analyserades med GC/MS och resultaten presenteras i tabell 1. Generellt hittades mycket låga halter TNT i sedimentproverna. TNT var i de flesta prover under 50 ng/g TS utom prov A som hade 200 ng/g TS. Två nedbrytningsprodukter, 2-amino-4,6-dinitrotoluen och 4-amino-2,6-dinitrotoluen, kunde kvantifieras i några av proverna.

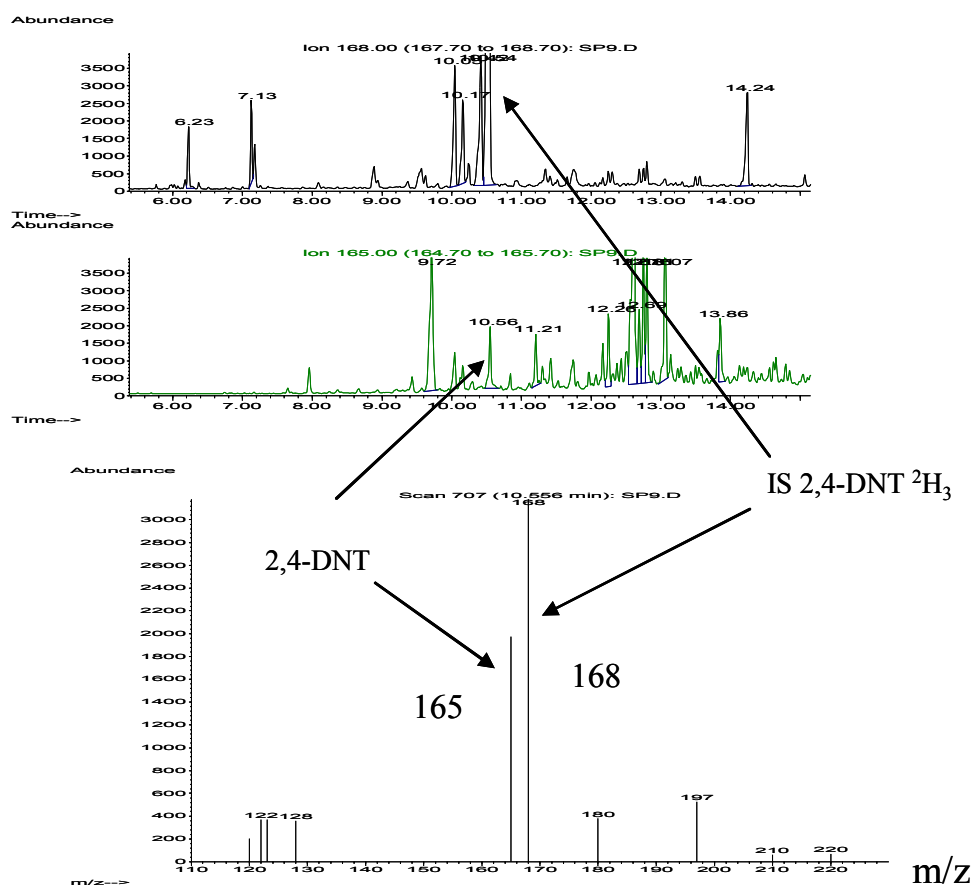
Tabell 1. Resultat från den första provomgången där nitroaromater bestämdes med GC/MS metod I där 2,3-dikloranilin användes som intern standard. nd= not detected.

Ämne	1A ng/g ts	2A ng/g ts	3A ng/g ts	4A ng/g ts	5A ng/g ts	Getskär ng/g ts	A ng/g ts	B ng/g ts
NB	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-NT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3-NT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4-NT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,6-DNT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1,3-DNB	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,4-DNT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TNT	50	10	10	9	7	10	200	9
TNB	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2A-4,6-DNT	5	1	2	nd	nd	nd	10	nd
4A-2,6-DNT	3	nd	2	nd	nd	nd	4	nd

Övriga nitroaromater som fanns i standarden kunde inte detekteras med våra detektionskriterier. Detektionsgränsen för metoden var 2-5 ng/g TS beroende på provmängd.

Nitroaromaternas koncentrationer i proverna var lägre än detektionsgränsen för HPLC-UV och framförallt för den kolorimetriska metoden. De tolv sedimentproverna analyserades därför inte med dessa metoder.

Att skaka provet manuellt alternativt assisterat med ultraljudsvågor med lösningsmedel följt av en centrifugering innebär en viss förlust. Pelleten kommer att innehålla analyter även om steget upprepas två gånger. Extraktion med Soxhlet ger en återlopps-extraktion med varmt lösningsmedel som ofta medför ett högt extraktionsutbyte för organiska föreningar i fasta prover. Ett enkelt test för att jämföra utbytet mellan att manuellt skaka med lösningsmedel och att använda Soxhlet genomfördes. Provet från det andra kontaminerade området, Långsjön, användes och tre delprover (~0.5 g TS) spikades med 400 ng $^{13}\text{C}_7^{15}\text{N}_3$ -TNT och 400 ng $^2\text{H}_3$ -DNT vardera. Ett delprov skakades med lösningsmedel och två extraherades med soxhlett. Det ena soxhlettprovet upparbetades med vätske/vätske-extraktion (LLE) och det andra med en silicakolonn (10 % deaktiverad) med hexan som mobilfas.



Figur 2. GC/MS (SIM) kromatogram och spektra på 2,4 DNT (165 m/z) samt 2,4 DNT $^2\text{H}_3$ (168 m/z).

På GC/MS sågs både DNT och TNT (se Tabell 2) från alla prover men utbytet var för lågt för internstandarderna för TNT efter silicakolonnen. Ytterligare ett test visade att TNT binder in på silicakolonnen (resultat visas inte). LLE-extraktet var renare och tydliga toppar kunde kvantifieras. I Figur 2 visas två jonkromatogram från DNT-analysen där ren toppsymmetri fås på 2,4-DNT och dess isotop analog. Återvinningen med soxhlett-extraktion var en faktor 2 jämfört med manuell skakning för TNT. En standardlösning analyserades tillsammans med proverna och resulterade i en bra överensstämmelse med beräknad mängd (Tabell 2).

Tabell 2. Resultat (ng/g TS) från återvinnings- och uppberedningsförsök av ett högkontaminerat prov. Standardlösningens resultat presenteras som funnen mängd.

Ämne	4.1 b skak filter ng/g TS	4.1 b sox LLE ng/g TS	4.1 b sox silica ng/g TS	Standard funnen mängd	Standard invägd mängd
2,4-DNT	380	530	490	2600 ng	2400 ng
TNT	700	1500	-	2500 ng	2400 ng

Metod GC/MS II

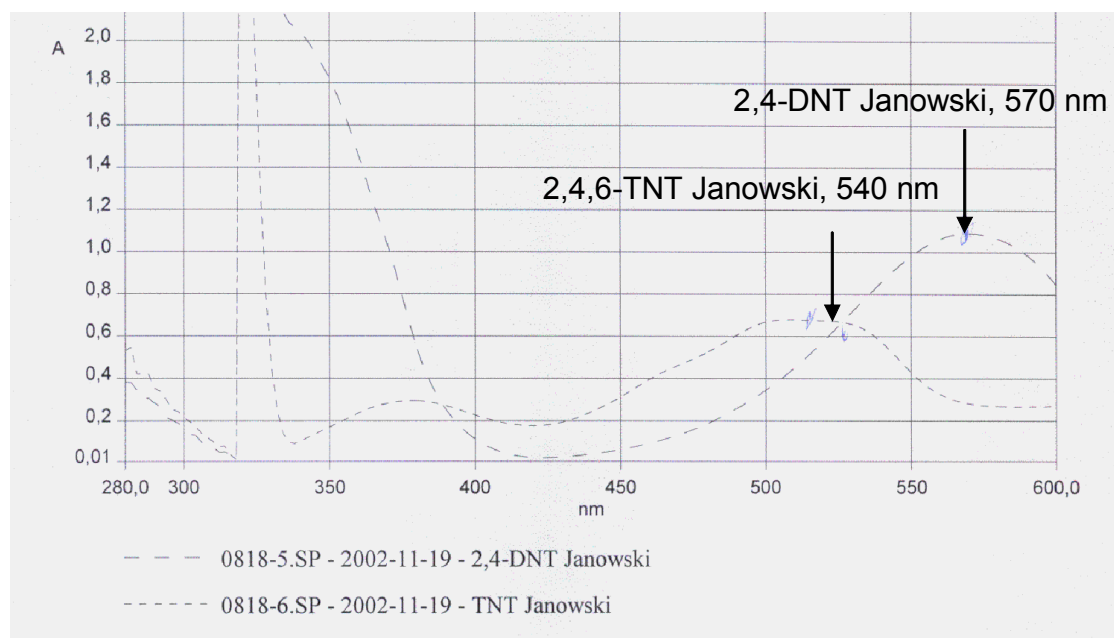
Den andra provomgången bestående av fyra sedimentprover från Skredsvik analyserades med den modifierade GC/MS metoden (GC/MS Metod II) som ger högre extraktionsutbyte och ett renare extrakt för analys (se Tabell 3). Vid dessa analyser användes isotopinmärkta internstandarder. Halterna var även i den här provomgången under detektionsgränserna för HPLC-UV metoden och den kolorimetriska metoden. Den nedbrytningsprodukt som dominerar i dessa prover är 2A-4,6-DNT vilket överensstämmer med den första analysomgången. Däremot är förhållandet mellan TNT och nedbrytningsprodukter olika. Precisionen i utbytet av interna standarder var bättre än 15 % (RSD, relativ standard avvikelse för återfinning) för de fyra proverna. Osäkerhetsbidraget från onoggrannheten i analysen för TNT och DNT uppskattas från de här försöken på ca 10 % (invägd mot funnen mängd, se Tabell 2 och 3) även om en spikningsstudie alternativt ett certifierat referensmaterial hade varit att föredra.

Tabell 3. Resultat från den andra analysomgången, GC/MS Metod II från Skredsvik där isotopinmärkta internstandards har använts. Standardlösningens resultat presenteras som funnen mängd.

	Analysblank	1B	3A	6B	G (ref)	Standard funnen mängd	Standard invägd mängd
Torrhalt (%)	-	54	69	44	79		
Ämne	ng/g TS	ng/g TS	ng/g TS	ng/g TS	ng/g TS	ng	ng
2,4-DNT	< 2	< 2	< 1	6	< 2	2400	2400
2,4,6-TNT	< 10	60	28	83	36	2500	2400
2A-4,6-DNT	< 36	230	130	620	180	3000	2400

Metod Kolorimetri

I arbetet med att utvärdera den kolorimetriska metoden så gjordes endast några tester på standardsubstanser. Bland annat testades specificiteten genom att med spektrofotometer (Perkin Elmer, lambda 18) scanna våglängderna 600 nm till 280 nm på Janowskikomplexen från 2,4-DNT och 2,4,6-TNT. Det visade sig att absorptionsmaxima överlappade varandra (se Figur 3).

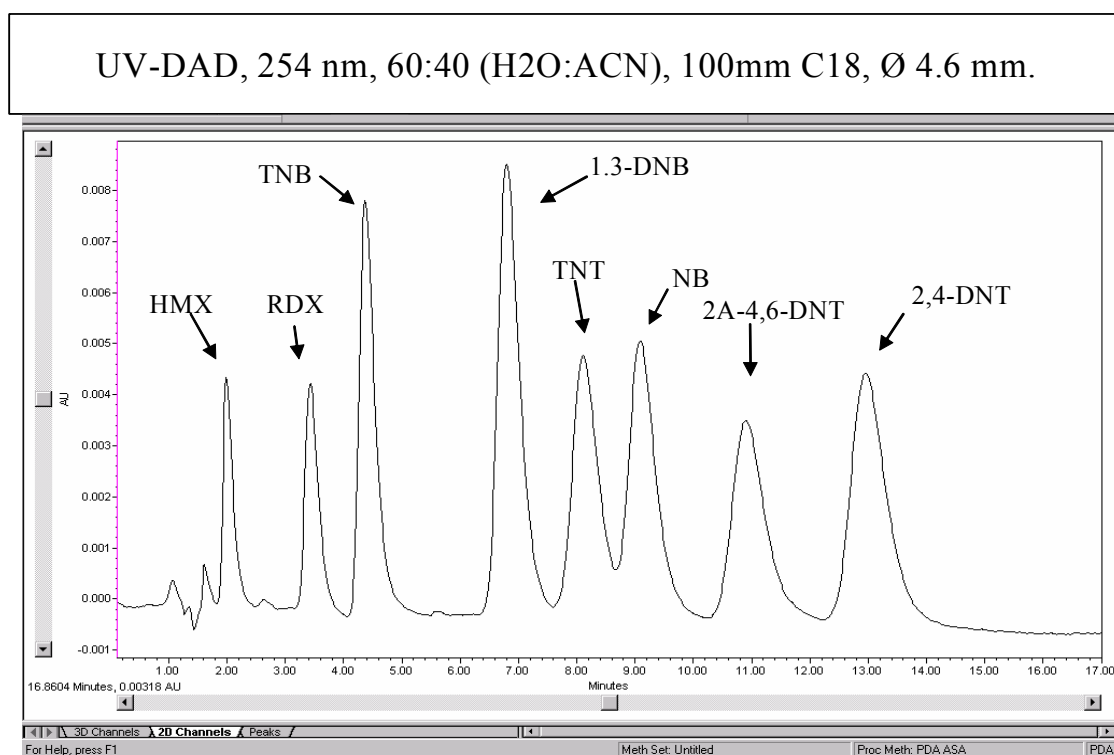


Figur 3. UV-spektra med överlappande Janowskikomplex från 2,4-DNT och 2,4,6-TNT.

Detta problem belyses även i arbetet av Jenkins & Walsh (1992) där selektiviteten uppnås genom att komplexen har olika reaktionsdynamik. TNT mäts innan tillsats av KOH och sedan efter tre minuters reaktionstid. Differensen i absorbans används för kvantifiering jämfört med en kalibreringsnivå. Detektion av 2,4-DNT görs efter 30 minuters reaktionstid men kan inte användas kvantitativt för prover med vattenhalt över 10 % eftersom absorbansen sjunker med stigande vattenhalt. En fältmetod av det här slaget fungerar idealt med få falskt positiva och inga falskt negativa provresultat och författarna har också visat på detta i ett annat arbete (Jenkins et al 1995).

Metod HPLC-UV (8330 EPA)

Den vätskekromatografiska separationen av sprängämnen ger stora fördelar även om UV-detektion inte är lika selektiv som masspektrometri. I Figur 4 visas ett vätskekromatogram av sprängämnen och relaterade föreningar. Samtliga föreningar har en god separation. Tekniken är särskilt lämpad för sprängämnena HMX och RDX vilka inte direkt kan analyseras med gaskromatografi.



Figur 4. Vätskekromatografi av HMX, RDX, TNB, 1,3-DNB, TNT, 2A-4,6 DNT och 2,4-DNT.

Diskussion och slutsatser

Den genomförda jämförelsen mellan de tre mätmetoderna som baserar sig på HPLC-UV, GC/MS och kolorimetri visade att metoderna har väldigt olika mätområden och specificitet. De prover som har analyserats har halter i området 10-200 ng/g TS och enbart GC/MS-metoden kunde användas för att kvantifiera så låga halter. Det bör noteras att för samtliga utvärderade analysmetoder inkluderas porvatten och däri lösta substanser (TNT etc) som står i jämvikt med själva sedimentet – dvs metoderna mäter både det sprängämne som går att extrahera samt det som finns löst i omgivande porvatten. Det har också visats att en dynamisk extraktion med Soxhlet har ett högre utbyte av TNT och 2,4-DNT än manuell skakning med lösningsmedel. Extrakten blir också renare efter en vätske/vätske-upparbetning. Silica (10 % deaktiverad) var en alltför aktiv adsorbent för normalfasupparbetning. Det finns dock flera andra fasta faser såsom amino-, C18- och styrendivinyl-bensen att utprova för snabbare och effektivare upparbetning av sedimentextrakt. En enhetlig torrhaltsbestämning såsom 105°C i 24 h är nödvändigt för att kunna jämföra resultat.

HPLC-UV metoden har för hög detektionsgräns (250 ng/g TS) för dessa prover även om selektiviteten är bra med ett ingående kromatografiskt steg. I provområden med låga halter (<250 ng/g TS) eller bakgrunds nivåer kan inte heller den kolorimetriska metoden användas. En tillhörande interferensstudie på provtypen måste dessutom alltid ingå. En semikvantitativ fältmetod såsom den kolorimetriska med höga detektionsgränser kan vara användbar i kraftigt kontaminerade områden för att ringa in ”hot spots” eller områden med extremt höga halter. Onoggrannheten för de tre metoderna har inte kunnat utredas i den här studien utan enbart en uppskattning från GC/MS metoden har kunnat göras.

Referenser

- Andersson, A-C, Eriksson, J. Hägglund, L. Nygren, Y., Johansson & T. Forsman M., 2001: Simulering av TNT-läckage i havsmiljö. Vetenskaplig rapport. FOI-R—0304—SE.
- Berglind, R. & Liljedahl, B., 1998: Miljöfarliga ämnen i dumpad ammunition. Användarrapport. FOA-R—96-00299-864—SE.
- Ek, E. Dave, G. 2002: Fältförsök i Skredsvik. Tillämpad Miljövetenskap, Göteborgs Universitet.
- Deuster, R., Lubahn, N., Friedrich, N. & Kleiböhmer, W., 1997: Supercritical CO₂ assisted liquid extraction of nitroaromatic and polycyclic aromatic compounds in soil. *Journal of Chromatography A*. 785, 227-238.
- Eriksson, J., 1997 TNT I Östersjösediment- adsorption och desorption. Metodrapport. FOA-R—96-00343-87—SE.
- Feltes, J. Levsen, K. Volmer, & D. Spiekermann, M., 1990: Gas chromatographic and mass spectrometric determination of nitroaromatics in water. *Journal of Chromatography*, 518, 21-40
- Halasz A., Groom C., Zhou E., Pacquet L., Beaulieu C., Deschamps S., Corriveau A., Thiboutot S., Ampleman G., Dubois C. & Hawari Jalal, 2002: Detection of explosives and their degradation products in soil environments. *Journal of chromatography A*, 963 411-418.
- Hewitt, A.D. & Jenkins, T.F., 1999?: On-site method for measuring nitroaromatic and nitramine explosives in soil and groundwater using GC-NPD. Feasibility study. Special report 99-9. US Army Corps of Engineers. Cold Regions Research & Engineering Laboratory.
- Jenkins, T.F. & Grant, C.L., 1987: Comparison of extraction techniques for munitions residues in soil. *Anal. Chem.*, 59, 1326-1331.
- Jenkins, T.F. & Walsh. M.E., 1992: Development of field screening methods for TNT, 2,4-DNT and RDX in soil. *Talanta*, Vol. 39, 419-428.
- Jenkins, T.F., Walsh. M.E. Schumacher P.W. & Thorne P.G., 1995: Development of colorimetric field screening methods for munitions compounds in soil. *Environmental monitoring and hazardous waste site remediation. Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*. 324-333.
- Sjöström, J., Liljedahl, B & Forsman, M., 1999: Miljöriskbedömning av dumpad ammunition i svenska insjöar. Användarrapport. FOA-R—99-01070—SE.
- Walsh, M.E., 2001: Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector. *Talanta*, 54, 427-438.

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0796--SE	Klassificering Metodrapport
	Forskningsområde 3. Skydd mot massförstörelsevapen	
	Månad, år Maj 2003	Projektnummer E 4813
	Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 35. Miljöfrågor	
Författare/redaktör Håkan Wingfors, Lars Hägglund, Jan Sjöström	Projektledare Jan Sjöström	
	Godkänd av	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning FM	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Metodjämförelse av TNT-bestämning i sediment		
Sammanfattning (högst 200 ord) <p>Dumpad ammunition i exempelvis sjö och havssediment kan utgöra ett hot mot miljön. Det är därför av stor vikt att adekvata analysmetoder för bestämning av sprängämnen i miljön tas fram för att korrekt kunna bedöma spridning, omvandling och effekter i olika miljöer. I den här studien har tre olika analysmetoder utvärderats för bestämning av 2,4,6-trinitrotoulen (TNT) i 12 kontaminerade sedimentprover från Skredsvik på svenska västkusten. Den första analysmetoden är en fältmetod baserad på kolorimetri där karbanjonen till aceton tillåts reagera med TNT för att bilda dess Janowski-komplex vilket har ett absorptionsmaxima vid 540 nm. De två andra metoderna baserar sig på vätskekromatografi kopplat till ultraviolett detektion (HPLC/UV) samt gaskromatografi kopplat till masspektrometri (GC/MS). Analysresultaten från sedimentprovema visade på ej detekterbara eller mycket små halter i storleksordningen 10-200 ng g⁻¹ TS (torrs substans). Endast GC/MS metoden når ned i dessa nivåer. Känsligheten för HPLC/UV-metoden var cirka 250 ng g⁻¹ TS och cirka 2000 ng g⁻¹ TS för den kolorimetriska metoden. Vidare var GC/MS metoden överlägsen gällande specificitet jämfört med de andra metoderna. Ytterligare försök visade att Soxhlet i kombination med en vätska/vätskeupparbetning gav både ett bättre utbyte och högre känslighet.</p>		
Nyckelord TNT, DNT, kolorimetri, GC/MS, HPLC, Janowskikomplex, Soxhlet, sediment		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 17	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency	Report number, ISRN FOI-R--0796--SE	Report type Methodology report
	Programme Areas 3 Protection against Weapons of Mass Destruction	
	Month year May 2003	Project no. E 4813
	General Research Areas 5. Commissioned Research	
	Subcategories 35 Environmental Studies	
Author/s (editor/s) Håkan Wingfors, Lars Hägglund, Jan Sjöström	Project manager Jan Sjöström	
	Approved by	
	Sponsoring agency	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Comparison of analytical methods for the determination of TNT in sediments		
Abstract (not more than 200 words) <p>Dumped ammunition in lake and sea sediment is considered as an environmental problem. Consequently, accurate analytical methods for determination of explosives are needed for the correct assessment of distribution, transformation and effects in different environments. In this study three analytical methods have been tested for the determination of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in 12 contaminated sediment samples from Skredsvik on the Swedish west coast. The first analytical method is a field screening method based on colorimetry where the carbanion of acetone reacts with TNT to form its Janowski-complex with absorption maxima at 540 nm. The other methods are based on liquid chromatography coupled to ultraviolet detection (HPLC/UV) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS), respectively. The analytical results showed undetectable or very low concentrations in the range 10–200 ng g⁻¹ dw (dry weight). Only the GC/MS-method was sufficiently sensitive. The limits of detection were approximately 250 ng g⁻¹ dw for HPLC/UV and approximately 2000 ng g⁻¹ dw for the colorimetric method. Furthermore, the specificity of GC/MS was superior compared to the other methods. It was further shown that extraction with Soxhlet and liquid/liquid extraction resulted in better recoveries and higher sensitivity.</p>		
Keywords TNT, DNT, colorimetry, GC/MS, HPLC, Janowski complex, Soxhlet, sediment		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 17	
	Price acc. to pricelist	