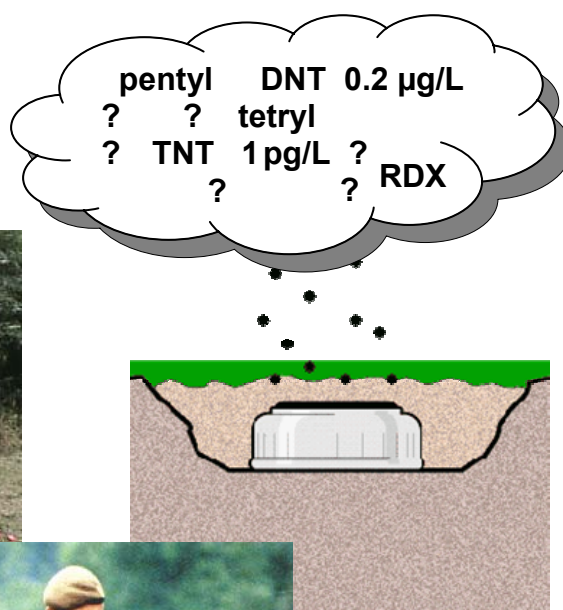


Sammanfattning av projektet Doftbild

Ann Kjellström, Lena Sarholm, Mona Brantlind,
Erik Holmgren, Stefan Ek, Andreas Woldegiorgis



FOI är en huvudsakligen uppdragsfinansierad myndighet under Försvarsdepartementet. Kärnverksamheten är forskning, metod- och teknikutveckling till nytta för försvar och säkerhet. Organisationen har cirka 1350 anställda varav ungefär 950 är forskare. Detta gör organisationen till Sveriges största forskningsinstitut. FOI ger kunderna tillgång till ledande expertis inom ett stort antal tillämpningsområden såsom säkerhetspolitiska studier och analyser inom försvar och säkerhet, bedömningen av olika typer av hot, system för ledning och hantering av kriser, skydd mot hantering av farliga ämnen, IT-säkerhet och nya sensorers möjligheter.



FOI
Totalförsvarets forskningsinstitut
Vapen och skydd
147 25 Tumba

Tel: 08-555 030 00
Fax: 08-555 031 00

www.foi.se

Sammanfattning av projektet Doftbild

Utgivare FOI - Totalförsvarets forskningsinstitut Vapen och skydd 147 25 Tumba	Rapportnummer, ISRN FOI-R--1821--SE	Klassificering Underlagsrapport
	Forskningsområde 4. Ledning, informationsteknik och sensorer	
	Månad, år December 2005	Projektnummer E 2037
	Delområde 42 Spaningssensorer	
	Delområde 2	
Författare/redaktör Ann Kjellström Lena Sarholm Mona Brantlind Erik Holmgren Stefan Ek Andreas Woldegiorgis	Projektledare Lena Sarholm	
	Godkänd av P Goede	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning FM	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Sammanfattning av projektet Doftbild		
Sammanfattning I rapporten beskrivs det inledande arbete som genomförts för att utveckla uppberedningsmetoder och analysmetoder för fyra explosivämnen: hexogen, oktogen, pentyl och tetryl.		
Nyckelord Explosivämnen, analys, doftbild		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 22 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Vapen och skydd 147 25 Tumba	Report number, ISRN FOI-R--1821--SE	Report type Base data report
	Programme Areas 4. C4ISTAR	
	Month year December 2005	Project no. E 2037
	Subcategories 42 Above water Surveillance, Target acquisition and Reconnaissance	
	Subcategories 2	
Author/s (editor/s) Ann Kjellström Lena Sarholm Mona Brantlind Erik Holmgren Stefan Ek Andreas Woldegiorgis	Project manager Lena Sarholm	
	Approved by P Goede	
	Sponsoring agency SAF	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Summary of the Sense Project		
Abstract This report describes the initial developed methods for analysis of hexogen, octogen, pentyl and tetryl		
Keywords Explosives, analysis, Odour		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 22p.	
	Price acc. to pricelist	

Innehållsförteckning

1	Sammanfattning	5
2	Bakgrund.....	6
3	Inledande studier och resultat	8
3.1	Resultat	9
3.1.1	Förberedelser av provtagningsobjekt för provtagning av RDX, HMX, PETN och tetryl i jord, grundvatten och luftfas	9
3.1.2	Utveckling av provupparbetning och analysmetoder RDX, HMX, PETN och tetryl	9
3.2	Upprening och renhetsbestämning av tetryl med LC-MS och GC-MS.....	10
3.3	Provupparbetningsmetoder	18
3.3.1	Fastfasadsorbent för extraktion av RDX, HMX, PETN och tetryl från jordprov	18
3.3.2	Extraktion av TNT, RDX, PETN från spikad sand	19
3.3.3	Försök att optimera upparbetningstid och detektionsgräns för den befintliga extraktionsmetoden för TNT och ERS från jordmatris.....	20
3.4	Tillverkning av referenssubstanser till RDX, HMX, PETN och tetryl.....	20
3.4.1	Syntes av RDX-metaboliter	20
4	Slutsatser och fortsatt arbete	21
5	Referenser	22

1 Sammanfattning

Målet för projektet är att bedriva en långsiktig kunskapsutveckling för att kunna bedöma utvecklingen av framtida kemiska och biologiska sensorer och analysystem. Alla explosivämnen bryts långsamt ner och ger upphov till fria molekyler i gasform och/eller adsorberas på partiklar samt transporteras med vatten i naturen. Genom flera komplicerade processer skapas en "doftbild" bestående av små mängder Explosivämnes Relaterade Substanser (ERS) vilka en hund eller ett mycket känsligt analysinstrument kan detektera. Projektet omfattar studier och experiment för att klarlägga dessa processer samt att för detta utveckla nödvändiga prov-, upparbeitungs- och analysmetoder. Verksamheten ska upprätthålla och vidareutveckla kunskap om explosivämnen och dess diffusion i naturliga och urbana miljöer för att kunna stödja FM i utveckling och utbildning av minhundar och hundförare och följa den internationella utvecklingen av detektorer som grundar sig på kemisk detektion av explosivämnen (gas- fast- och vattenfas).

Under det första projektåret har inledande studier startat för att undersöka om de upparbeitungs och analysmetoder som utvecklats för trotyl (TNT) och dess relaterade föreningar kan nyttjas även för hexogen (RDX), oktogen (HMX), pentyl (PETN) och tetryl. De inledande försöken visar att dessa extraktions- och analysmetoder är användbara även för dessa explosivämnen men metoderna behöver modifieras och optimeras för att erhålla fullständigt utbyte och tillräckligt låga detektionsnivåer. Prov med dessa explosivämnen är utplacerade i FOI testfält i fyra olika jordarter för provtagning av jord- och vattenfaser (från grundvatten) samt i exsickatorer för provtagning av jord- och luftfasen. Jordprov har tagits i två omgångar och förvaras i frys till dess upparbeitungs- och analysmetoder är utvecklade och optimerade för dessa ämnen.

Litteraturstudier pågår för att få kunskap om de föroreningar och nedbrytningssubstanser som kan förväntas från dessa explosivämnen. Försök att syntetisera två RDX-metaboliter har gjorts men med dåligt utbyte och för någon metabolit har ännu ingen syntesväg hittats. Tetryl visade sig innehålla en hel del föroreningar från tillverkningen och har därför omkristalliserats upprepade gånger i etanol. Etanollösningen analyserades med ett vätskekromatografi-masspektrometrisystem (LC-MS) och visade sig innehålla detekterbara mängder av ett tiotal hittills okända föreningar, vilka troligen kan ha betydelse för den doftbild som härrör från laddningar innehållande tetryl. Prov från dessa lösningar skickades till Analyscentrum för att testa om dessa prov kan analyseras med ett gaskromatografi-masspektrometrisystem (GC-MS) system. Resultatet från dessa analyser visar att fler föreningar kan detekteras med GC-MS än som detekterats med LC-MS.

2 Bakgrund

Inom projektet ”Landmins-system: Detektion och neutralisation”, har ett stort arbete genomförts för att studera vad som sker när explosivämnen diffunderar ut i marken kring ett nedgrävt objekt, i första hand landminor¹. Ämnen som studerats har varit explosivämnet trotyl (TNT) och dess explosivämnesrelaterade substanser (ERS), både föroreningar och nedbrytnings-substanser. Genom dessa studier och försök har kunskap erhållits om vilka parametrar som har betydelse för vilka substanser som kommer att finnas i jorden, på partiklar och i luftfasen omkring ett objekt. TNT valdes för att det är det explosivämne som mest förekommer i utlagda minor av olika slag men även i sådan ammunition som återfinns som oexploderad (OXA) i både gamla och nya stridsområden.

Det är många faktorer som påverkar doftbilden och de föreningar som ingår i luft- och partikelfasen över ett nedgrävt objekt. Doftbilden varierar och beror bland annat på vilken typ av mina (hölje) som ligger nedgrävd, vilka explosivämnen som ingår, vilken jordart den ligger i och hur länge den har varit nergrävd. Andra parametrar av betydelse är luftens och markens temperatur och fuktighet, kemiska och biologiska nedbrytningsprocesser i marken och typ av vegetation. Moderna vapensystem innehåller ofta effektivare explosivämnen än TNT vilket betyder att dessa ämnen också förekommer i doftbilder som ska detekteras. Därför studeras nu hexogen (RDX), oktogen (HMX) och pentyl (PETN). Utöver dessa studeras även tetryl eftersom det förekommer i en del äldre minor och ammunition och det är av betydelse att explosivämnessökande hundar ska kunna detektera även detta ämne.

Kunskap inom detta ämnesområde kommer också att behövas för framtida överväganden avseende FoT-insatser, exempelvis mot förmågan att upptäcka, lokalisera och identifiera ”Improvised Explosive Devices” (IED) dit bl.a. terroristladdningar räknas. Erfarenheter och metoder är även till nytta i Försvarens miljöarbete och vid avveckling av skjutfält och övningsområden. I närtid är hotet från IED störst mot svensk trupp i internationella insatser, men IED och explosivämnen är också ett hot mot det civila samhället och torde vara en nationell angelägenhet för krisberedskapsmyndigheten (KBM), Polis, Räddningsverket (SRV), Statens Kriminaltekniska Laboratorium (SKL), Tullverket och Luftfartsverket (LFV).

De kunskaper och erfarenheter som framkommer i projektet överförs till den hundverksamhet som Försvarets Hundtjänstenhet (FHTE) och Totalförsvarets Ammunitions- och Minröjningscentrum (SWEDEC) bedriver för min-, ammunitions- och vapensökande hundar. Kunskaper om hur hantering, förvaring och transporter bör ske för att minimera

kontamineringar och bakgrunder är av stor vikt för allt arbete med preparatsökande hundar, eftersom det handlar om extremt låga koncentrationer av de ämnen som hundarna letar efter.

FOI har medverkat med provtagning och analys för att stödja 4:e sjöstridsflottiljens och SWEDECs försök att använda hundar för ammunitionsröjning under vatten.² De analyser som gjorts verifierar att det finns TNT i vattnet i koncentrationer som med största sannolikhet ger upphov till detektionsmöjligheter för hunden. FOI har också, på uppdrag av Fortifikationsverket (FortV), tagit prover på ett avvecklat skjutfält, Hovdala, där ammunitionsröjning pågår med metalldetektorer. Proven togs inom några begränsade områden där man kunde förvänta sig att OXA fanns. Analyserna visar att det finns TNT i låga halter i samlingsproven från några områden. Detta tyder på att det finns en källa någonstans som läcker TNT och att man med hjälp av hund skulle kunna få en närmare position av dessa källor³.

De uppberednings- och analysmetoder som har utvecklats inom Landminprojektet har även nyttjas i ett projekt kallat "Mine Detection Dog Study" från Geneva International Centre for Humanitarian Demining (GICHD). Minhundar används för humanitär minröjning i många länder bland annat i Afghanistan⁴. Man vet att hundarna detekterar många minor av olika typer. Målsättningen med det projektet var att undersöka om hundarna missar minor och i så fall vilka mintyper det kan rör sig om. FOI fick uppgiften att tillsammans med Sandia National Laboratory i USA utföra analyser av jordprov tagna från testfält där minor placerats ut. Jordproven togs dels där minorna var placerade men även där hundarna markerade. Jordproven delades slumpvis mellan FOI och Sandia efter varje provomgång. Totalt har 489 stycken jordprov analyserats. Resultat från dessa analyser visar att FOI har detekterat TNT i 73 % av proven medan Sandia detekterat TNT i 40 % av sina prov. FOI har dessutom rapporterat högre halter av TNT i positiva prov. FOIs uppberednings- och analysmetoder bygger på mikrovågs- och fastfas-extraktion samt analys med gaskromatograf försedd med en kvävespecifik detektor. Verifiering av resultaten har sedan skett med LC-MS, det vill säga två olika analysteknologier. Sandia har extraherat jordproven med ultraljudsbad varefter proven har analyserats endast med gaskromatograf men med två olika kolonner.

FOI har dessutom under året fått ett nytt projekt kallat "Odour Signature Project" (OSP) från GICHD i vilket även SWEDEC och FHTE medverkar. Målsättningen med detta projekt är att förenkla och underlätta miljöträningen och förbättra och vidmakthålla hundarnas förmåga att detektera objekt, det vill säga öka kvalitén. Detta projekt nyttjar den befintlig kunskap som projektgruppen besitter och tillför FOI, FHTE och SWEDEC kunskap och erfarenheter från andra länder och miljöer.

3 Inledande studier och resultat

Inledande studier har gjorts för att undersöka om explosivämnen RDX, HMX, PETN och tetryl kan analyseras, med tillräckligt låga detektionsgränser, med de för tetryl och dess ERS utvecklade uppberednings- och analysmetoder. Eftersom föreningarnas kemiska egenskaper är olika behöver metoderna modifieras och optimeras. En viktig parameter att ta hänsyn till är föreningarnas ångtryck. RDX, HMX, PETN och tetryl har alla lägre ångtryck än TNT och DNT som tidigare studerats, se Tabell 1. TATP redovisas också eftersom det bl.a. för preparat-sökhundsverksamheten är en intressant substans.

Tabell 1 Ångtryck för några vanliga explosivämnen⁵

Explosivämne	Formel	Ångtryck vid 25°C (torr)
Triacetotriperoxid (TATP)	$C_3H_6O_6$	$3,7 \times 10^{-1}$
Dinitrotoluen (2,4-DNT)	$C_7H_6N_2O_4$	$2,1 \times 10^{-4}$
Tetryl (TNT)	$C_7H_5N_3O_6$	$3,0 \times 10^{-6}$
Hexogen (RDX)	$C_3H_6N_6O_6$	$1,4 \times 10^{-9}$
Tetryl	$C_5H_7N_7O_8$	$5,7 \times 10^{-9}$
Pentyl (PETN)	$C_5H_8N_4O_{12}$	$3,8 \times 10^{-10}$
Oktogen (HMX)	$C_4H_8N_8O_8$	$1,6 \times 10^{-13}$

Behovet av en masspektrometer till vår befintliga gaskromatograf från Agilent visade sig vara mycket stort. En stor arbetsinsats gjordes därför för att undersöka möjligheten att anskaffa denna utrustning till ett så förmånligt pris som möjligt. Agilent Technologies Sweden AB gav ett mycket förmånligt erbjudande för ett demonstrationsexemplar av en masspektrometer som dessutom var utrustad med extra tillbehör. Tyvärr kunde inte investeringen genomföras på grund av FOIs finansiella situation.

Genom det intäktsfinansierade projektet OSP från GICHD kommer en masspektrometer att placeras på FOI. Den ska sammankopplas med befintlig Agilent GC vid institutionens analyslaboratorium. I första hand är denna utrustning avsedd för OSP-projektet men utrustningen kommer även att utgöra ett betydande hjälpmedel för Doftbildsprojektets fortsatta utveckling eftersom projektet får tillgång till denna analysutrustning genom att hyra utrustningen inklusive operatör.

3.1 Resultat

3.1.1 Förberedelser av provtagningsobjekt för provtagning av RDX, HMX, PETN och tetryl i jord, grundvatten och luftfas

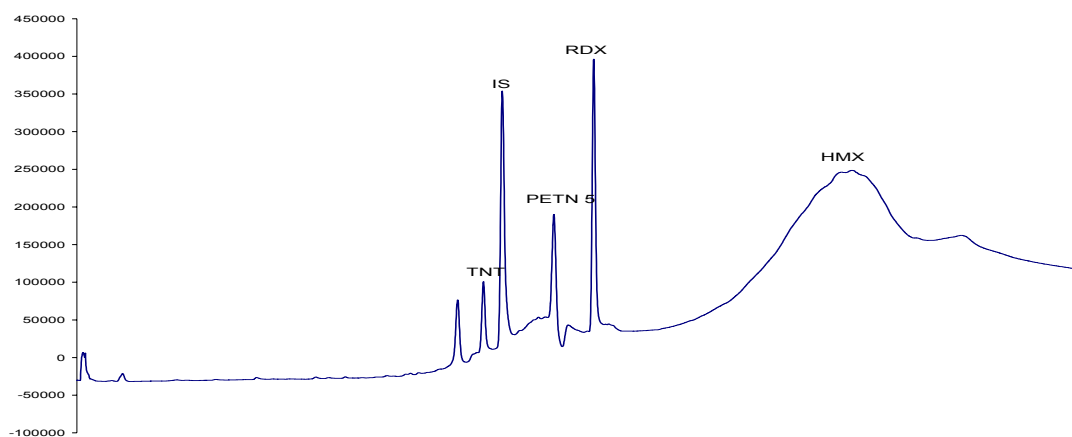
Eftersom det är av största vikt att migrations- och nedbrytningsprocesser i jord får pågå under en längre tid har prover av teknisk kvalitet, s.k. ”military grade” under år 2004 placerats ut. Explosivämnena RDX, HMX, PETN och tetryl har placerats i fyra av de olika jordarter som finns på FOI testfält. De fyra jordarter som är aktuella är laterit, magnetit, sand och lera. Proven består av pressade tabletter, ca 0,5 g/styck, av varje explosivämne. En tablett av varje ämne har placerats i ett hölje av plast, Eppendorf-rör med snäpplock. Ett rör av varje ämne placerades i glasburkar innehållande varsin av de fyra jordarterna. Dessa glasburkar placerades i varsin exsickator för att förvaras i rumstemperatur. Från dessa exikatorer kommer luftprov och jordprov att tas när provtagning och analysmetoder för jord- och luftprov har utvecklats och optimerats.

Rör med de fyra explosivämnesproven placerades även ut i FOI testfält, ett rör i varje hörn av ”lådor” med de fyra olika jordarterna. Jordprov har tagits i två omgångar, över och runt dessa rör ute i fältet. Proven förvaras i frys till dess att optimala upparbetnings- och analysmetoder har utvecklats.

3.1.2 Utveckling av provupparbetning och analysmetoder för RDX, HMX, PETN och tetryl

För att kunna optimera provupparbetnings- och analysmetoder behöver först och främst tillförlitliga och känsliga analysmetoder samt lämpliga lösningsmedel väljas ut. LC-MS och GC med en kvävespecifik detektor (NPD) används för analys och detektion. De ämnen som använts är RDX, PETN och HMX löst i aceton samt TNT löst i metyl-tert-butyleter (MTBE). HMX har sämre löslighet i aceton än RDX och PETN och i fortsatt arbete kommer förmodligen ett annat lösningsmedel att behöva testas. RDX, PETN och HMX går alla att identifiera med GC-NPD. Två stycken kolonner provades för analysen, en opolär DB-1 respektive en medelpolär DB-1701. RDX och PETN passar att analysera med DB-1701, dvs. samma kolonn som används för analys av TNT och dess ERS. En kort DB-1701-kolonn på 5 m ger bra form på topparna för TNT, RDX och PETN. Högt bärgasflöde (2,5 ml/min) samt snabb uppvärmningshastighet (40°C/min) ger bäst form på topparna av de testade varianterna. Vid försök har lösningar med koncentrationer om 10 ng/μl för TNT, 70 ng/μl för RDX och 250 ng/μl för PETN använts. Topparna separerar bra från varandra och elueringsordningen är TNT, PETN, RDX samt HMX, dock är HMX inte kvantifierbar eftersom kolonnen DB-1701 ej är optimal för denna förening. HMX har analyserats med hjälp av LC-MS eftersom DB-

1701-kolonnen ej passar för kvantifiering av HMX i GC-NPD analyser, se Figur 1. När tillgång till GC-MS finns kommer HMX att analyseras på detta system eftersom lägre detektionsgränser förmodligen kommer att kunna uppnås jämfört med LC-MS. En annan kolonn kommer då att användas och försök att optimera analysen för att innefatta alla fem explosivämnen (TNT, RDX, PETN, tetryl och HMX) kommer att göras.



Figur 1 Kromatogram från analys med GC-NPD av HMX, RDX, TNT och PETN lösta i aceton. 2,4-dinitroanisol har använts som intern standard (IS).

Analyser av tetryl har visat att referenssubstanten ej är tillräckligt ren, dvs. den innehåller föroreningar och biprodukter från tillverkningen. Därför har inledande studier av tetryl och dess föroreningar i ”military grade” påbörjats, se kapitel 3.3.

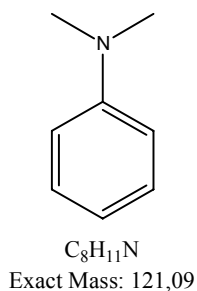
3.2 Upprening och renhetsbestämning av tetryl med LC-MS och GC-MS

Inledande analysförsök av ”military grade” tetryl med hjälp av gas GC-MS har påbörjats (analyser gjorda på Analyscentrum i Nacka). Ett problem med tetryl är dess instabilitet vid hög temperatur, vilket förmodligen orsakar problem med termiskt sönderfall under GC-analysen och detta medför svårigheter vid utvärderingen av analysresultaten. Därför är det av yttersta vikt att använda två av varandra oberoende analytiska system. Vätskekromatografi kopplat till masspektrometri (LC-MS) är ett system där analyserna kan göras i rumstemperatur och som har en skonsam detektion, detta minimerar risken för termiskt sönderfall vid analys av instabila föreningar. Eventuellt termiskt sönderfall vid GC-analys ger med stor sannolikhet produkter som inte är detekterbara på grund av fullständigt sönderfall.

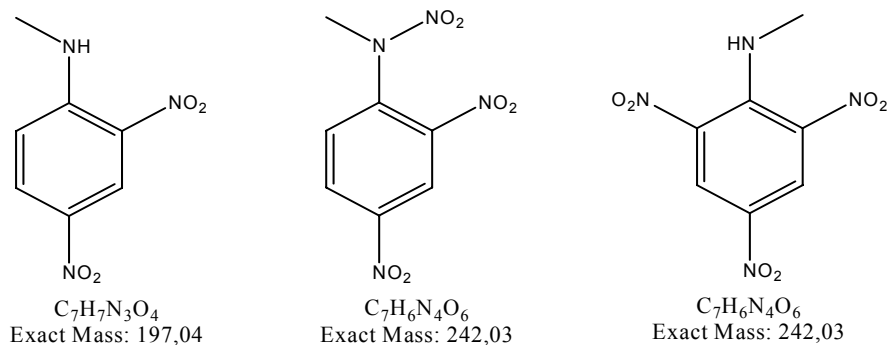
Vid utveckling av analys- och detektionsmetoder samt vid utvärdering av kommersiella detektionsutrustningar är det helt avgörande att ha tillgång till rena referensämnen.

Vid framställning av tetryl används huvudsakligen en metod använt⁷. Figur 2 visar startmaterialet och Figur 3 visar mellan- och biprodukter. Genom att titta på identifierade

mellan- och biprodukter i tillverkningsmetoden av ett ämne, kan man bilda sig en uppfattning om möjliga biprodukter och föroreningar som kan finnas i slutprodukten ”military grade” tetryl.



Figur 2 Utgångsmaterial vid storskalig tillverkning av tetryl

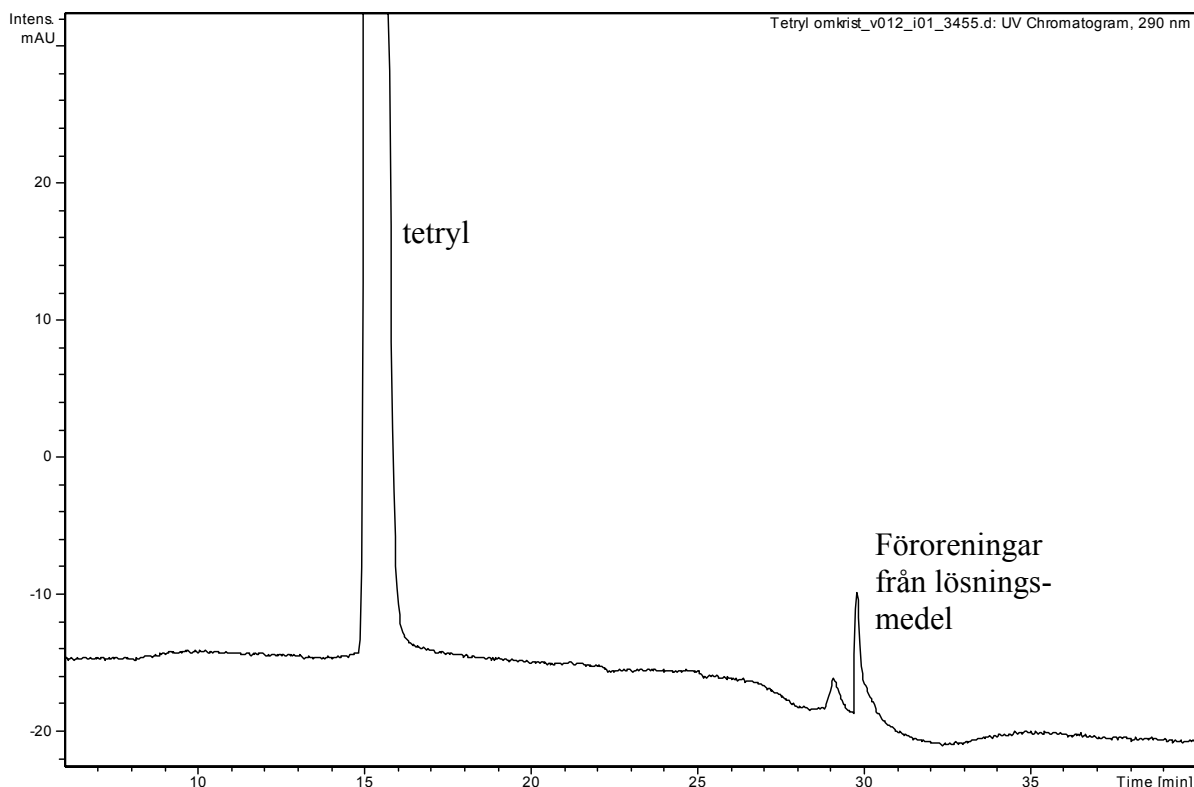


Figur 3 Troliga biprodukter vid tillverkning av tetryl. Alla tre föreningarna kan förekomma i vardera sex isomerer.

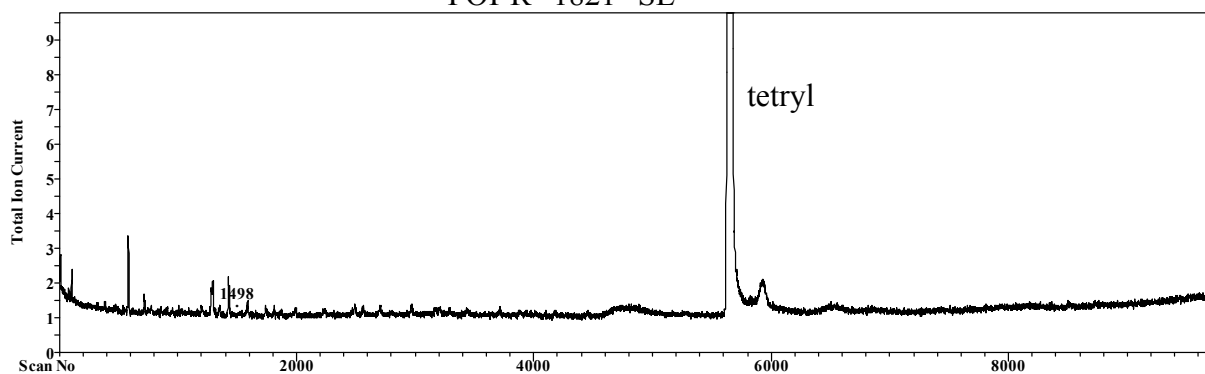
Inför analys med LC-MS och GC-MS löstes tetryl upp i etanol som är gynnsamt för analyserna och som löser upp explosivämnet fullständigt. Det injicerade provet innehöll en viss viktsprocent tetryl och resterande vikt utgörs av diverse föroreningar. För att det skall vara möjligt att identifiera dessa föroreningar måste en stor mängd prov injiceras vilket medför att förhållandet mellan mängden tetryl och dessa föroreningar blir alltför stort. Den stora mängden injicerad tetryl medför att LC-MS och GC-MS systemens detektorer riskerar att överlastas av tetryl och resultatet blir att de eftersökta biprodukterna och föroreningarna blir svåra att identifiera och kvantifiera. För att undvika detta problem har tetryl omkristalliserats i etanol fyra gånger.

Tetryl inklusive biprodukter och föroreningar (”military grade”) löstes upp i kokande etanol (99 %). När den 78°C varma lösning svalnat till 25°C började tetryl kristallisera p.g.a. av att lösligheten försämras med temperaturen. En stor del av biprodukterna och föroreningarna fanns nu lösta i etanolen, dvs. separerade från kristalliserad tetryl.

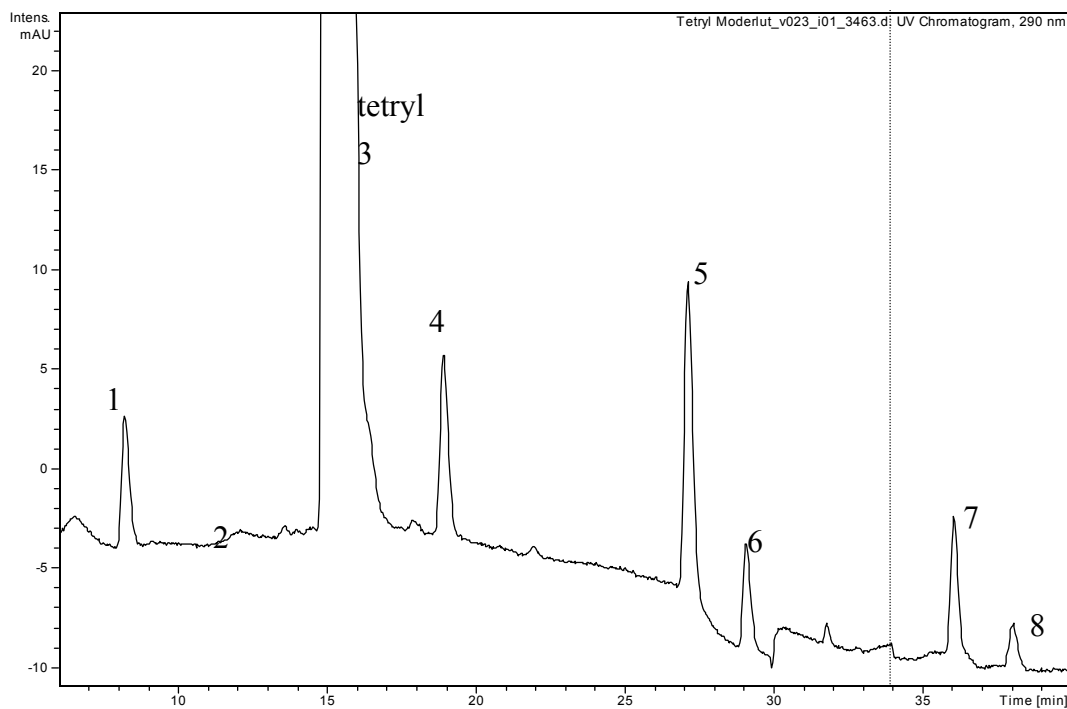
Efter omkristallisationen analyserades den erhållna, kristalliserade tetrylen med LC-MS och GC-MS, se Figur 4 och Figur 5. Den erhållna etanollösningen (den s.k. moderluten) samt ”military grade” tetryl analyserades också med LC-MS och GC-MS. Detekterbara mängder av ett tiotal hittills okända föreningar påvisades i den erhållna moderluten, se Figur 6, och kan också ses i analysen av ”military grade” tetryl, se Figur 7. Jämförelse av resultaten från analys av omkristalliserad tetryl, Figur 4, och moderluten, Figur 6, visar att omkristallisering är en verkningsfull metod, men som kan ses i GC-MS analysen, se Figur 5 och Figur 13, erhålls inte tillräcklig renhet för att substansen skall kunna användas som referens. Omkristallisering har i detta fall skett med hjälp av etanol eftersom ett relativt stort massutbyte av okristalliserad tetryl då kan förväntas. Ett sätt att förbättra renheten i ämnet som erhålls efter omkristallisation är att använda ett lösningsmedel som tetryl har bättre löslighet i, t.ex. aceton. Förlusten vid varje omkristallisation kommer då att bli större än vid användandet av etanol, dvs. massutbytet minskar, men en renare produkt borde erhållas.



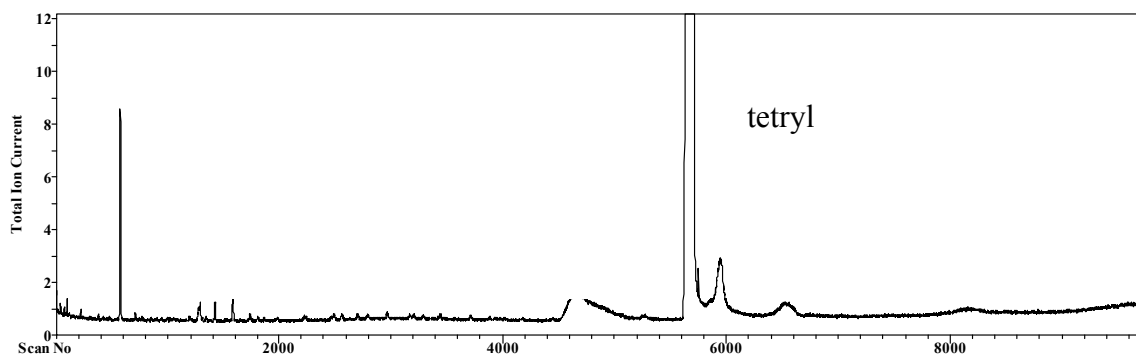
Figur 4 UV kromatogram från analys av omkristalliserad och därmed uppenad tetryl. Notera den stora toppen tetryl. Eftersom topparna vid 30 min. inte finns med i det ursprungliga provet härrör dessa från någon annan källa. Källan kan vara föreningar i använt lösningsmedel.



Figur 5 GC-MS kromatogram från analys av omkristalliserad och därmed uprenad tetryl.



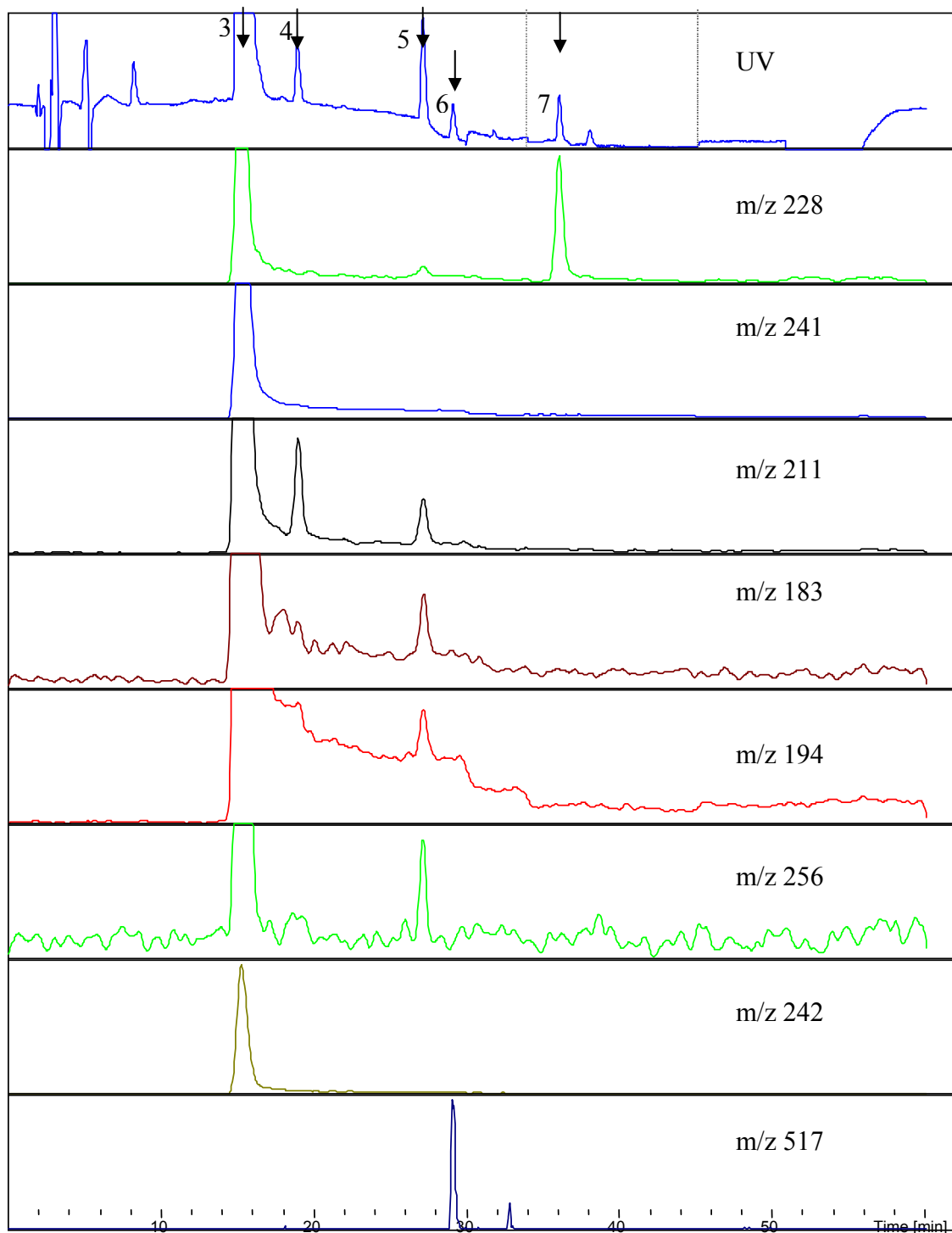
Figur 6. UV-kromatogram av moderluten visar de uppkoncentrerade föreningarna tillsammans med kvarvarande tetryl (toppen vid 15 min). Siffrorna 1 till 8 visar de fraktioner som är uppsamlade för vidare analys.



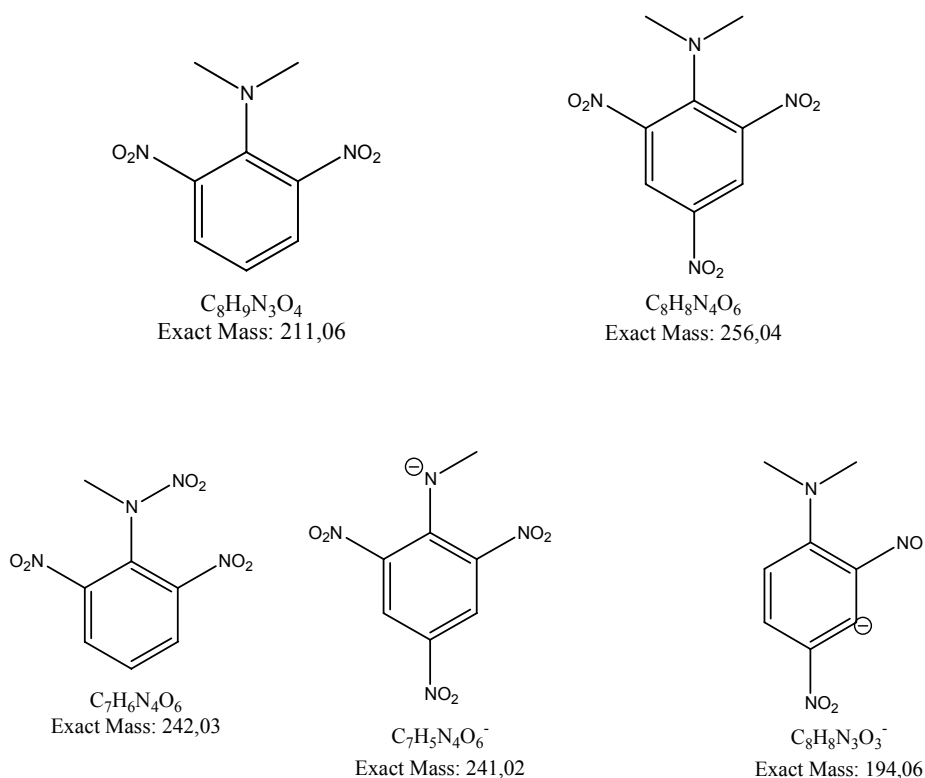
Figur 7 GC-MS kromatogram av "military grade" tetryl, dvs. ej omkristalliserad.

Figur 8 visar masstal korrelerade med registrerade toppar från UV-detektorn vid LC-MS analys av moderluten. I topp 3 och 5 är masstal detekterade som kan härröra både från tetryl och biprodukter samt föreningar. Topp 3 och 5 är detekterade i m/z 256 vilket kan innebära

att topp 5 troligtvis är en biprodukt från tillverkningen, se Figur 9. Både topp 3 och 5 innehåller fragmentet m/z 194 vilket ger möjlighet att bildas både från tetryl och från flera biprodukter, bl.a. m/z 256. Masstalet m/z 241 som är detekterat i topp 3 är ett fragment bildat under analysen från tetryl. m/z 242, se Figur 9, kan vara en biprodukt bildad vid tillverkningen av tetryl.



Figur 8 UV-kromatogram och masskromatogram (m/z) från LC-MS-analys av moderluten, se Figur 6. Masskromatogrammen fås genom att extrahera ett visst masstal ur den totala analysen.



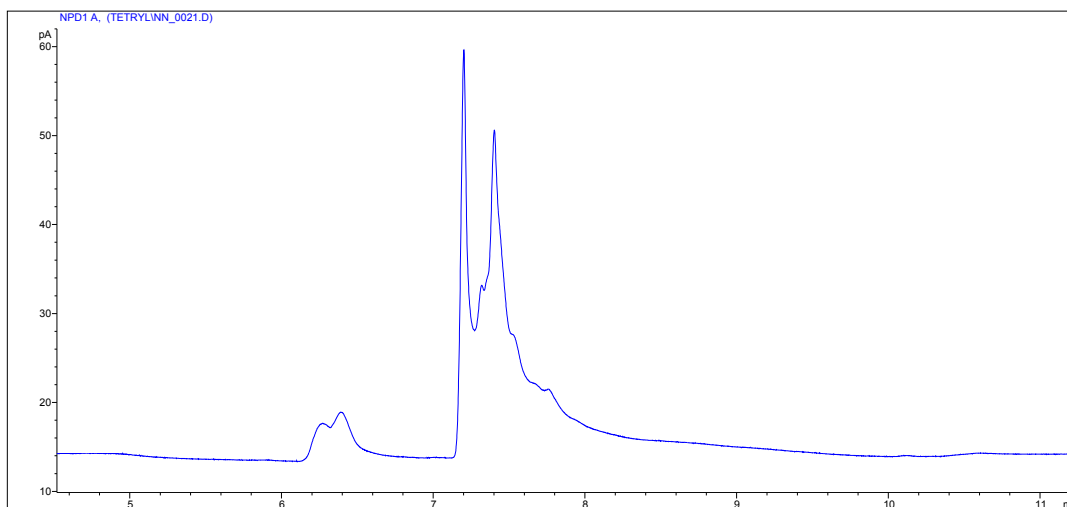
Figur 9 Möjliga biprodukter bildade vid syntes av tetryl. Isomerer av dessa är troliga.

Fragmenteringsmönstret i topp 4 indikerar att detta ej kan vara någon tetryl-isomer men skulle kunna vara en biprodukt i form av icke fullständigt nitrerat startmaterial, se m/z 211 i Figur 9. I topp 3, 5 och 7 återfinns m/z 228 vilket indikerar biprodukt. Topp 6 är en trolig förorening från tetryltillverkning eller lösningsmedel.

För att koncentrera föroreningarna och tetryl i moderluten indunstades all etanol och den torra återstoden löstes upp i en liten mängd acetonitril. För att isolera dessa föroreningar användes en LC-utrustning där möjlighet att separera och fraktionera föroreningarna fanns, dvs. de olika topparna samlades upp var för sig, se fraktion 1-8 i Figur 6.

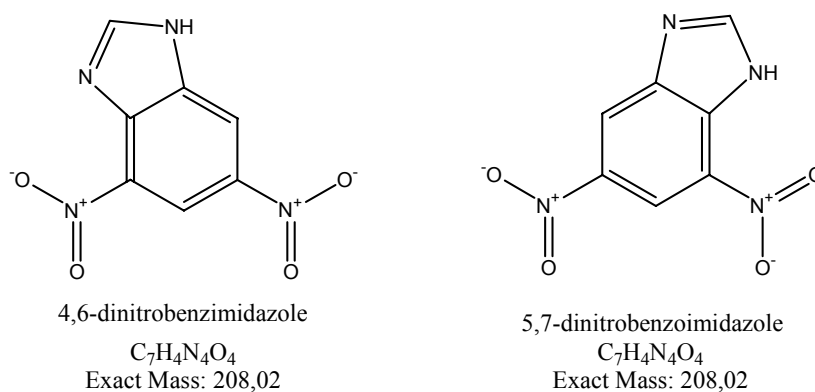
Som ett komplement till LC-MS och GC-MS analyserna provades att analysera moderlutsfraktionerna med en s.k. kvävefosfordetektor (NPD) kopplad till GC. Denna detektor har en mycket selektiv respons för vissa kväveinnehållande föreningar och är mycket känslig för t.ex. 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) som vid jämförelse med Tetryl har en mycket snarlik struktur. Fördelen kan alltså vara att mycket låga halter av tetryl och relaterade föreningar kan vara möjliga att detektera med denna detektor. Nackdelen är att jämförelser blir svåra att göra med andra analysystem då okända föreningar söks eftersom detekterade föreningar inte kan

jämföras relativt varandra. I Figur 10 kan ett exempel på analys av fraktion 3 med GC-NPD ses.



Figur 10 Kromatogram från analys av moderlut med GC-NPD.

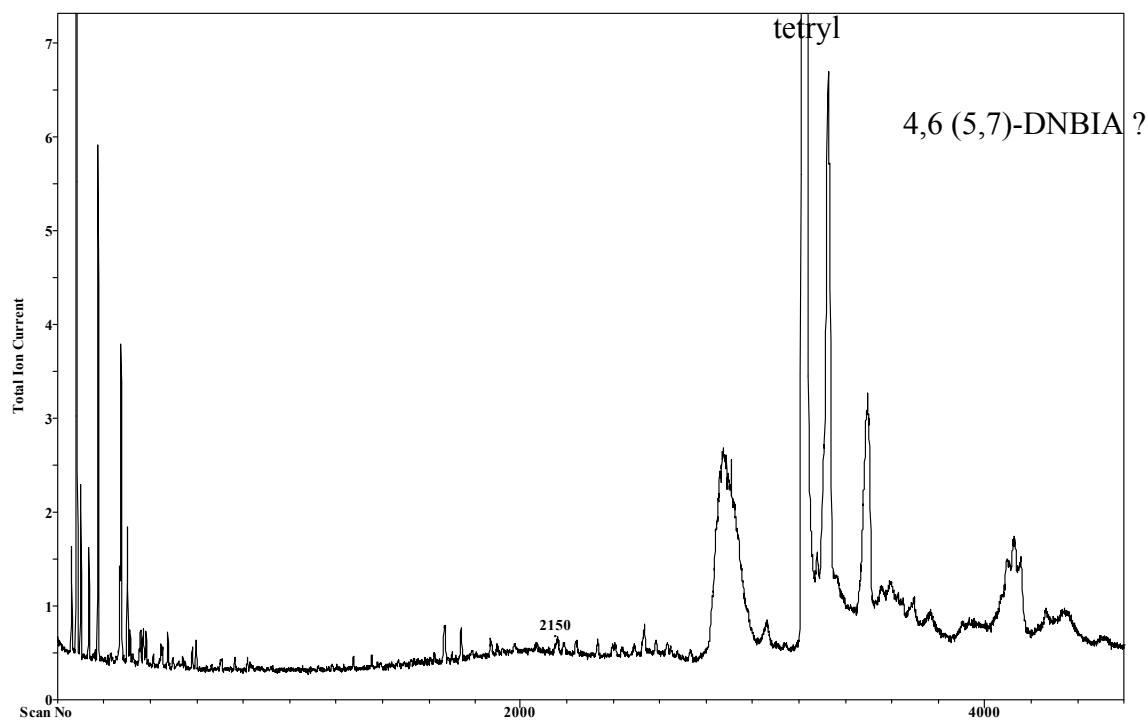
Analyserna av fraktionerna med LC-MS och GC-MS inleddes med att undersöka fraktion 3 eftersom denna består av tetryl. I LC-MS-analysen kan tre föreningar detekteras i fraktion 3 och minst ett tiotal i GC-MS-analysen, se Figur 12. Förutom de föreslagna föreningar som diskuterats från LC-MS-data har en möjlig förorening föreslagits utifrån GC-MS-data.



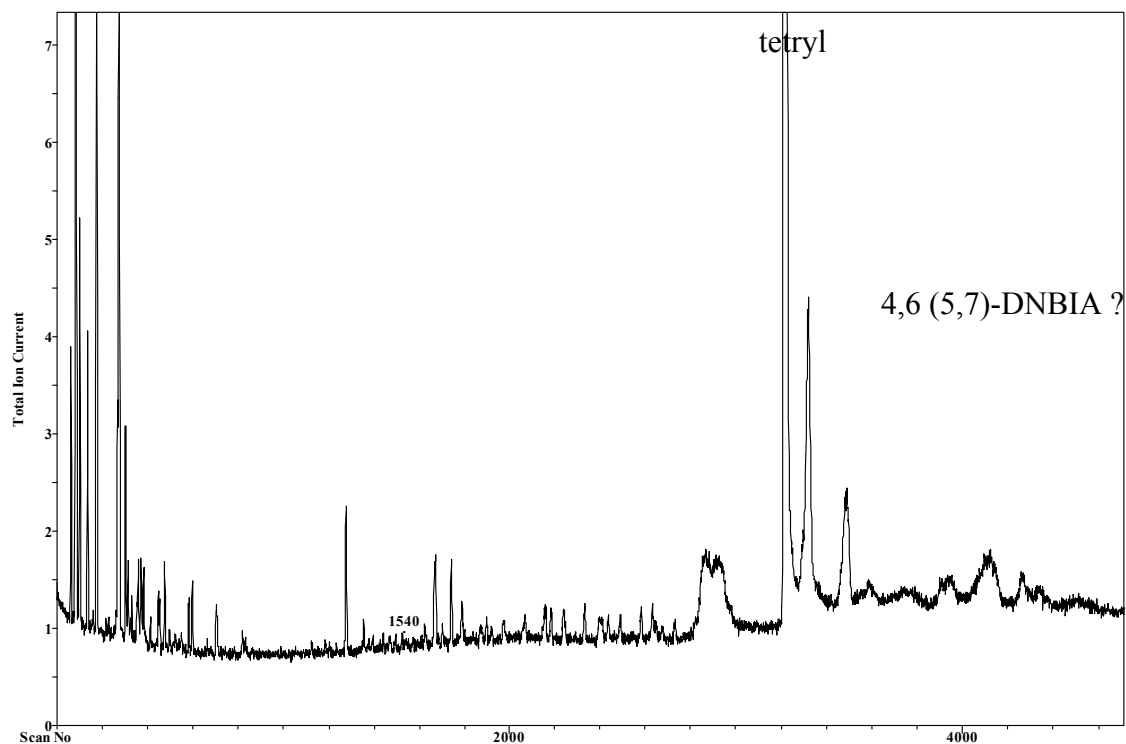
Figur 11 4,6-DNBIA och 5,7-DNBIA

Den förorening som detekteras efter tetryltoppen har samma mass-mönster som isomererna 4,6-dinitrobenzimidazole (4,6-DNBIA) och 5,7-DNBIA, se Figur 11, vilket gör att misstanke finns att denna förening är en av föroreningarna i "military grade" tetryl. Figur 12 visar masspektrum från den misstänkta dinitrobenzimidazole-toppen. Föreningen skulle kunna bildas vid tillverkning av tetryl eller finnas med som förorening från något startmaterial. Figur 13 visar omkristalliserad tetryl, även här kan motsvarande toppar ses som i fraktion 3 från moderluten (Figur 12) men intensiteten på föroreningstopparna direkt före och efter

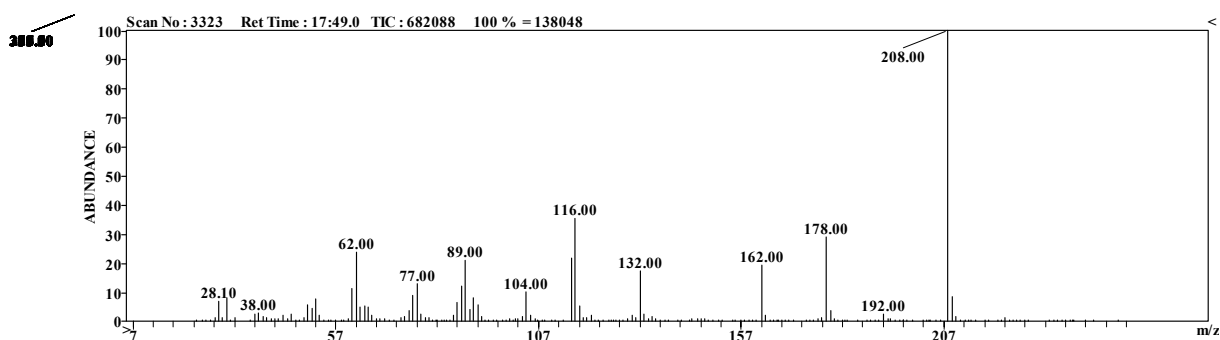
tetryltoppen är lägre, dvs. dessa föreningars koncentration är lägre i den omkristalliserade tetrylen. Detta innebär att upprepad omkristallisation, ev. i andra lösningsmedel, kan vara ett sätt att framställa ren tetryl för användning som referenssubstans.



Figur 12 GC-MS-kromatogram av fraktion 3, dvs. den fraktion som innehåller tetryl.



Figur 13 GC-MS kromatogram av omkristalliserad tetryl.



Figur 14 Masspektrum av substansen som detekterats närmast (4,6 (5,7)-DNBIA) efter tetryltoppen i GC-MS kromatogrammet, se Figur 13.

Analyser av övriga fraktioner, dvs. fraktion 1, 2, 4, 5, 6, 7 och 8, visar till viss del överensstämmande gemensamma massfragment som indikerar släktskap med tetryl. De kromatografiska metoderna som använts här är inte optimerade för tetryl utan har endast gått ut på att ge inledande information. Optimering av separation av föreningar från tetryl bör göras för att om möjligt kunna isolera enskilda föreningar och därmed ha en möjlighet att strukturbestämma dessa. Dessa kan sedan användas som referenser i fortsatta studier av tetryl och dess biprodukter och föreningar.

För att erhålla tillräckligt ren tetryl som kan användas som referenssubstans, måste det fortsatta arbetet inriktas på att preparera ren tetryl. Både omkristallisation och preparering med vätskekromatografi bör utvärderas parallellt.

3.3 Provupparbetsmetoder

När kvantitativa analysmetoder finns utvärderas olika metoder för att separera föreningar från provet samt koncentrera provet före analys. När fullständigt/maximalt utbyte erhållits från detta steg påbörjas utvärdering och test av olika extraktionsmetoder för att utvinna provet från ursprungsmatrisen, t.ex. jord. I första hand har optimering av den befintliga metoden för extraktion av TNT och dess ERS studerats. Adsorption/extraktion av RDX, HMX och PETN har studerats för från fastfasadsorbent. RDX och PETN har även extraherats från spikad sand.

3.3.1 Fastfasadsorbent för extraktion av RDX, HMX, PETN och tetryl från jordprov

För att utvärdera om den metod som används för upprening och koncentrerings av TNT också är lämplig för RDX, HMX och PETN, d.v.s. extraktion av explosivämnen från vätskefas, har fastfasextraktion (SPE-Solid Phase Extraction) studerats under olika betingelser. De olika

lösningsmedel som har testats för eluering från adsorbenten är aceton, toluen, etanol, metanol, acetonitril och tetrahydrofuran (THF). Explosivämnet löst i det lösningsmedel som är tänkt att användas för extraktion från jordmatrisen appliceras direkt på adsorbenten. Tester har utförts med olika lösningsmedel och varierande volym, hastighet och temperatur för eluering från adsorbenten. Följande tillvägagångssätt användes:

- Explosivämnen upplösta i respektive lösningsmedel ”spikas” genom att sättas till 25 ml 0,1 M fosfatbuffert pH 8.0. Samtidigt tillsätts samma mängd explosivämnen i en referensvial som används vid analysen.
- Lösningmedlet får avdunsta under en timme.
- Bufferten appliceras på adsorbenten, Nexus 30 mg, som förkonditionerats med aceton och buffert.
- SPE: n sköljs med vatten så att saltet från bufferten försvinner
- SPE: n torkas med kvävgas.
- Olika lösningsmedel och varierande volym, hastighet och temperatur används för eluering.
- En bestämd mängd intern standard tillsätts det eluerade provet och referensen, i detta fall 2,4-Dinitroanisol.

Vid optimering visade det sig att värme och tid har stor betydelse för utbytet. För RDX och PETN erhöles fullständigt utbyte från NEXUS-adsorbenten vid eluering med aceton. Utbytet för HMX är för närvarande 80-90 %. Som en extra kontroll genomfördes en andra eluering av adsorbent som innehållit RDX och PETN. Analys av dessa eluat visar att det inte finns några rester kvar av RDX eller PETN.

3.3.2 Extraktion av TNT, RDX, PETN från spikad sand

Ren sand har spikats (dopats) med kända mängder av TNT, RDX och PETN. Eftersom ren referenssubstans av tetryl ej har varit tillgänglig samt GC-NPD-analyser ej är optimerad för HMX har dessa substanser inte ingått i dessa försök med extraktion av spikad sand. Spikad sand har upparbetats med den mikrovågsextraktionsmetod som är optimerad för extraktion av TNT och dess ERS¹. Efter extraktion från sandmatrisen filtrerades provet och applicerades på fastfasadsorbenten. Eluering skedde sedan med toluen och med optimerat acetonsteg. Utbytet från den spikade sanden blev ca 80 % för PETN och något lägre för RDX. Det fortsatta arbetet består av att optimera extraktionen från sand innan extraktion från andra jordprov är aktuell.

3.3.3 Försök att optimera upparbetningstid och detektionsgräns för den befintliga extraktionsmetoden för TNT och ERS från jordmatris

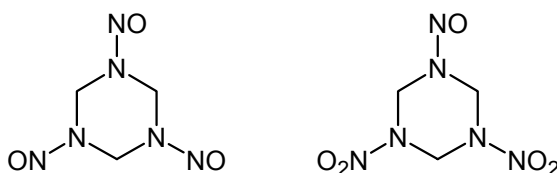
För att undersöka om tiden för upparbetning av jordprov kan kortas har försök med Tenax-adsorbent genomförts. Befintliga Tenax-rör passar för direkt desorbering i en termisk desorberingsenhet direktkopplad till en GC-utrustning. Detta innebär att hela provet, istället för 1/500-del, injiceras för analys i GC och därmed skulle även detektionsgränsen kunna sänkas. Tyvärr visar resultatet att Tenax inte adsorbera TNT och relaterade föreningar i tillräckligt hög grad när de appliceras i en vattenfas. Dessutom innebär kvarvarande jordpartiklar i det extraherade provet ett problem, i och med att de sätter igen Tenax-adsorbenten.

3.4 Tillverkning av referenssubstanser till RDX, HMX, PETN och tetryl

Litteraturstudie pågår avseende de föroreningar och nedbrytningssubstanser som kan relateras till RDX, HMX, PETN och tetryl.

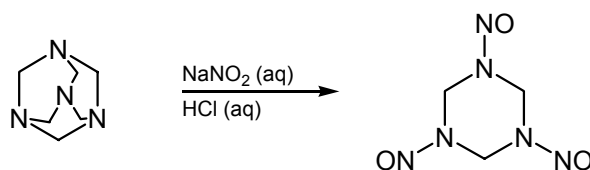
3.4.1 Syntes av nedbrytningsprodukter av RDX

RDX har ett flertal möjliga nedbrytningsprodukter, som skulle kunna hittas i en miljö, där en laddning med detta explosivämne legat. Till två av dessa metaboliter kunde publicerade syntesvägar⁶ hittas, nämligen 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazin och 1,3-dinitro-5-nitroso-1,3,5-triazin, se Figur 15.



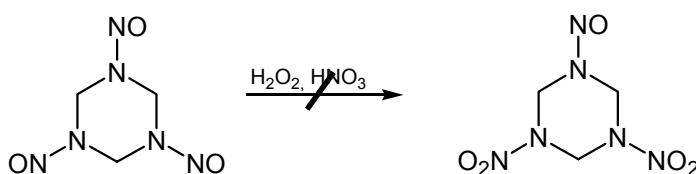
Figur 15 1,3,5-Trinitroso-1,3,5-triazin (t.v.) och 1,3-dinitro-5-nitroso-1,3,5-triazin (t.h.)

Den första av dessa produkter, 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazin, syntetiserades helt enligt den publicerade metoden⁶. Hexametylentetramin behandlades med en lösning av natriumnitrat och saltsyra, se Figur 16. Detta gav produkten i 26 % utbyte.



Figur 16 Syntes av 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazin

Oxidation av 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazin med en blandning av väteperoxid och salpetersyra skulle ha gett 1,3-dinitro-5-nitroso-1,3,5-triazin⁶, se Figur 17. Trots ett flertal försök kunde ingen produkt erhållas.



Figur 17 Publicerad syntes av 1,3-dinitro-5-nitroso-1,3,5-triazin

4 Slutsatser och fortsatt arbete

För att skapa förutsättningar för att långtidsverkande klimat- och miljöpåverkan skall kunna studeras i jord- och luftprov har HMX, RDX, tetryl och PETN placerats i olika jordarter. Prover har tagits i deras omgivning och kommer att analyseras när robusta analysmetoder är utvecklade. Resultat indikerar att befintlig metod för extraktion av TNT och ERS förmodligen kan optimeras för jordprovsanalyser av RDX, PETN och eventuellt för HMX. Fullständigt utbyte kan erhållas vid koncentreringsav RDX och PETN på Nexus-adsorbenten medan HMX-utbytet idag ligger på 80-90 %. Vid extraktion av RDX och PETN från sand med en kombination av optimerad extraktionsmetod för TNT och optimerad metod för eluering av fastfasadsorbenten erhålls ca 80 % i utbyte. Tidsoptimering av befintlig metod för extraktion av TNT och ERS från jordprov genom enbart byte adsorbent från Nexus till Tenax är inte möjlig. I det fortsatta arbetet kommer en tidsoptimering att undersökas genom att nyttja termisk desorption från adsorbent.

Analyserna visar att tetryl med kvalitet ”military grade” innehåller många föroreningar och biprodukter. För att kunna identifiera enskilda föreningar måste ett omfattande utredningsarbete ske, dels för föroreningar men också för att erhålla ren tetryl. För att kunna inkludera tetryl i metodutvecklingsarbetet krävs en ren referens. Slutsatsen som kan dras av de erhållna resultaten är att ”military grade” tetryl förmodligen har en mycket komplicerad doftbild.

Vid framställningsförsök av två troliga nedbrytningsprodukter av RDX har en produkt kunnat syntetiseras med ett utbyte av 26 %. Den andra produkten har inte kunnat framställas trots upprepade syntesförsök enligt publicerad metod⁶. Fortsatt arbete kommer att omfatta syntesvägar för föroreningar och troliga nedbrytningsprodukter.

Provtagnings- och insamlingsmetoder för partikel- och vattenfas kommer att påbörjas. Även provtagning och analys för områdesreducering, s.k. ”area reduction” kommer att utvärderas.

Fortsatt utveckling av extraktionsmetoder för jord-, partikel- och vattenprov kommer att studeras, och i samband med detta lämpliga metoder för att skapa kända smittade referensprov.

5 Referenser

- 1 L Sarholm, A Kjellström, M Wahnatalo, D Menning, E Holmgren, M Brantlind, A Woldegiorgis, S Ek, R Berglind, FOI-R—1642—SE, november **2005** *Landminsystem - Detektion och neutralisation*
- 2 A Kjellström, FOI Memo 05-1586:3, november **2005** *Provtagning och kemisk analys i samband med genomförandet av prov och försök med hundar för ammunitionsröjning under vatten.*
- 3 Muntlig redovisning har genomförts. Skrivelse levereras i början på år 2006.
- 4 *Detection of Landmines by dogs*, GICHD, **2005**
- 5 R.J. Harper, J.R. Almirall, K.G. Furton, *Identification of dominant odor chemicals emanating from explosives for use in developing optimal training aid combinations and mimics for canine detection*, *Talanta*, **2005**, 67, 313-327
- 6 F. J. Brockman, D. C. Downing, G. F. Wright, *Nitrolysis of Hexamethylenetetramine*, *Can. J. Res. Sect. B* **1949**, 27, 469-474
- 7 *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical technology*, 3rd edn., Vol. 9, John Wiley & Sons, New York, **1980**, 561-620