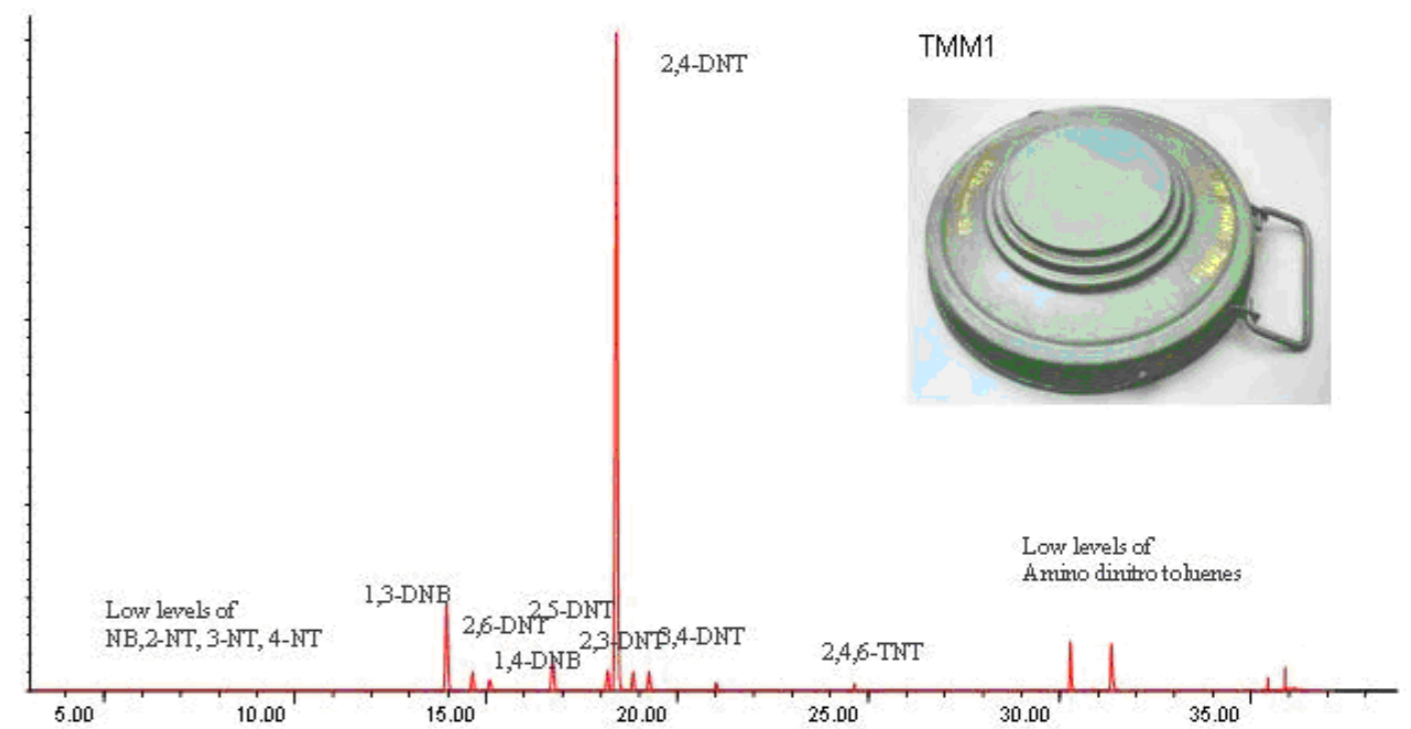


STEFAN EK, ERIK HOLMGREN, MONA BRANTLIND, ROSE-MARIE KARLSSON



FOI är en huvudsakligen uppdragsfinansierad myndighet under Försvarsdepartementet. Kärnverksamheten är forskning, metod- och teknikutveckling till nytta för försvar och säkerhet. Organisationen har cirka 1000 anställda varav ungefär 800 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, bedömning av olika typer av hot, system för ledning och hantering av kriser, skydd mot och hantering av farliga ämnen, IT-säkerhet och nya sensorers möjligheter.

Stefan Ek, Erik Holmgren, Mona Brantlind,
Rose-Marie Karlsson

Forskningsresultat i Doftbild

Årsrapport 2008

Titel	Forskningsresultat för projekt Doftbild 2008
Title	Research results in the project Odour Signature 2008
Rapportnr/Report no	FOI-R--2656--SE
Rapporttyp Report Type	Teknisk rapport Technical report
Sidor/Pages	18 p
Månad/Month	December/December
Utgivningsår/Year	2008
ISSN	1650-1942
Kund/Customer	Försvarsmakten
Forskningsområde Programme area	4. Sensorer och signaturanpassning 4. Sensors and Low Observables
Delområde Subcategory	42 Sensorer 42 Above surface Surveillance, Target acquisition and Reconnaissance
Projektnr/Project no	E20515
Godkänd av/Approved by	Patrick Goede
FOI, Totalförsvarets Forskningsinstitut	FOI, Swedish Defence Research Agency
Avdelningen för Försvars- och säkerhetssystem	Defence & Security, Systems and Technology
Grindsjöns forskningscentrum	
147 25 Tumba	SE-147 25 Tumba

Sammanfattning

I denna rapport sammanfattas 2008 års forskningsresultat i projektet Doftbild.

Nyckelord: Analys, extraktion, explosivämnen, doftbild

Summary

This report describes the results from the research in the project Odour Signature.

Keywords: Analysis, extraction, explosives, odour signature

Innehållsförteckning

1	Exekutiv sammanfattning	7
2	Bakgrund	8
3	Årets verksamhet	9
3.1	Ny analysmetod för de flesta militära och civila sprängämnen.....	9
3.2	Provtagning av explosivämnen i vatten.....	11
3.3	Provtagning av explosivämnen i luft och partiklar.....	12
3.4	Ny extraktionsmetod för explosivämnen i jord.....	13
3.5	Syntes av isotopmärkt TNT (2,4,6-trinitrotoluen).....	15
4	Omvärldsbevakning	17
5	Slutsatser och kommande arbete	18

1 Exekutiv sammanfattning

Projektets syfte är att kartlägga nedbrytning och spridning av militära sprängämnen som RDX, HMX, pentyl och tetryl i olika miljöer. För att kunna göra detta krävs bra verktyg i form av provtagnings- och analysmetoder för dessa explosivämnen och relaterade substanser. Projektets målsättning överensstämmer med omvärldens väckta och alltmer påtagliga intresse för olika doftbilder. Det gäller både inom Norden och internationellt, organisationer som jobbar med minhundar (FHTE, GICHD) och tillverkare/användare av detektionsutrustning (gränsbevakning, flygplatser, hamnar), där potential för EU-medel finns. Ett annat högaktuellt område är IED-detektion och bekämpning (C-IED). GICHD höll i juni 2008 ett seminarium i Bergen, där resultat från luftmätningar ovanför minor presenterades. Resultaten rönt stort intresse i stora delar av publiken, bland annat från Tyskland och Kroatien, eftersom liknande resultat aldrig tidigare har presenterats.

Doftbildsprojektet gör FOI till en attraktiv samarbetspartner. Den allmänna trenden mot ökat intresse för doftbilder gör att andra FOI projekt inriktats till på doftbild baserade forskningsuppgifter. Det ger stora fördelar i synergieffekter och samlade resurser vilket kommer att ge Forsvarsmakten ett mervärde och god återbäring på investerade medel.

Årets verksamhet har prioriterat förbättring av befintliga analysmetoder och utveckling av nya metoder för aktuella explosivämnen, där sådana saknas. Det filter som under förra året verkade så lovande för provtagning av explosivämnen i vatten fungerade inte när metoden skulle valideras. Filtret visade sig ha för låg uppsamlingskapacitet och släppte därför igenom de explosivämnen det var tänkt att fånga.

Detta års stora genombrott är en ny extraktionsmetod för explosivämnen i jord-, sand- och sedimentprover som börjat valideras. Den verkar fungera för de i projektet utpekade militära sprängämnena såväl som för TNT och relaterade ämnen samt vissa civila sprängämnen. Därmed kan även spridningen i mark studeras för dessa explosivämnen.

För att metoden ska kunna anses klar återstår dock mycket arbete med optimering och validering. Det krävs för att säkerställa ett högt utbyte av explosivämnen och en god repeterbarhet. Metodens största fördel ligger i det förenklade provupparbetningssteget. Om arbetet med den nya metoden fortskrider utan problem kommer den att under 2009 publiceras i en vetenskaplig tidskrift.

Befintliga analysmetoder har förbättrats. Framställning av isotopmärkt TNT ökar säkerheten i analyserna då den kan användas som internstandard. Tillgång till en ny GC-MS gör att detektionsgränserna sänkts ytterligare till en anmärkningsvärt låg nivå. En ny pump, filterhållare i metall med anslutning till en metalltratt ger möjlighet att ta prover på luft och partiklar ovanför explosivämnesobjekt.

2 Bakgrund

Syftet med projektet är att kartlägga några relevanta, militära sprängämnen spridning i miljön. Denna kunskap utgör grunden för att kunna bedöma ny detektionsutrustning och lämna underlag för upphandling av densamma samt agera rådgivande vid träning av explosivämnessökande hundar. Vid nedbrytning av explosivämnen i naturlig miljö samverkar en rad olika processer där klimat och jordmån är viktiga faktorer. Det medför att doftbilderna från samma typ av mina skiljer sig åt beroende på var i världen den ligger. Lokala variationer i temperatur och nederbörd påverkar också tillgången på nedbrytningsprodukter i jorden och luften kring ett explosivämnesobjekt. Det gör kartläggningen av doftbilderna till en komplex och omfattande uppgift, då variablerna är så många. Samtidigt ger svaren en möjlighet att förstå förutsättningar och begränsningar när det gäller förmågan att kunna detektera explosiva objekt. Denna kunskap är grundläggande vid både träning av explosivämnessökande hundar, utvärdering av explosivämnesdetektorer och utveckling av nya detektionsmetoder. Själva fundamentet för att kunna kartlägga nedbrytning och spridning av explosivämnen är tillgången till bra metoder för provtagning och analys. I många fall krävs extremt låga detektionsgränser då det gäller att kunna analysera spårmängder av explosivämnen och explosivämnesrelaterade substanser. Därför är utveckling av bra analys- och provtagningsmetoder en prioriterad del av projektet.

Viktiga frågeställningar:

- Hur bryts explosivämnen från minor, IED:er och OXA ned och hur sprids de?
- Hur detekteras explosivämnesinnehållande objekt baserat på kunskap om explosivämnen nedbrytning och spridning?

Den kunskap som projektet bidrar till ska användas för att stödja försvarets hundtjänstenhet (FHTE) i synnerhet och minhundsvetsksamhet i allmänhet. Den ska också underlätta framtida överväganden avseende internationella insatser, exempelvis förmågan att upptäcka, lokalisera och identifiera IED:er. Projektets erfarenheter och metoder är även till nytta vid Försvarmaktens (FM) utveckling av skjutfält och övningsområden samt miljörelaterade utredningar. Civilt finns även ett behov av liknande kompetens, t.ex. inom polisen, räddningsverket (SRV), tullen, luftfartsverket och statens kriminaltekniska laboratorium.

Samverkan sker med andra projekt som finansieras av FHTE, GICHHD, där även SRV är en partner, och EU. På så vis uppnås gynnsamma synergieffekter och ett bättre resursutnyttjande. Genom uppdragen från GICHHD erhålls viktiga internationella kontakter och omvärldsbevakning avseende humanitär minröjning. Det bygger upp en kunskap om hotbilderna i andra länder. Erfarenhet avseende klimat, jordtyper, förekomst av olika mintyper och deras innehåll samt hur detta ger olika förutsättningar vid detektion av minor är ytterligare exempel på värdefull kompetensuppbyggnad.

3 Årets verksamhet

Under 2008 har arbetet med analyser fokuserats på att utveckla och verifiera en analysmetod för GC-MS, som kan hantera de ämnen, mot vilka projektet inriktas. En GC-MS-metod har anpassats för de ämnen som är värmekänsliga (pentyl, HMX), samt några ytterligare värmekänsliga ämnen som kan vara av intresse, t.ex. nitroglycerin, EGDN och DEGDN. Metoden måste anpassas så att dessa ämnen ej faller sönder under analysen. Detektionsgränsen för samtliga ämnen är ca 100 fg¹ per injektion och i vissa fall ännu lägre.

Den ovan beskrivna metoden och en i förra årets rapport beskriven GC-MS-metod har använts för att utvärdera en ny extraktionsmetod för jord. Målet är att kunna extrahera fler prover snabbare. Valideringen av den nya metoden fortsätter. Hittills erhållna resultat är mycket lovande, då de visar på höga utbyten och god repeterbarhet för samtliga explosivämnen.

Provtagning – fånga målsubstansen, undvika korskontaminering provta på rätt plats och djup

Lagring – hålla kvar målsubstansen, den får ej dunsta bort eller brytas ned före analysen

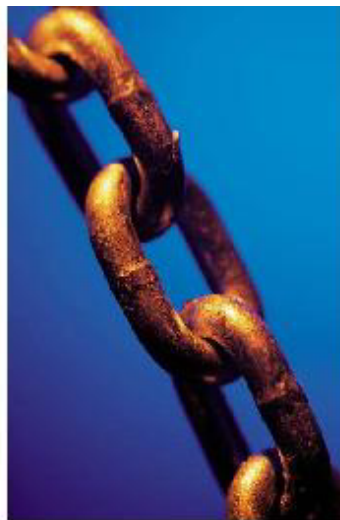
Extraktion – kunna lösgöra målsubstansen från den provtagna matrisen, t.ex. jord

Rening – ta bort allt utom det önskade ämnet

Separation – skilja olika ämnen åt i ett prov

Identifiering – vilka ämnen finns i provet?

Kvantifiering – haltbestämning



Figur 1. Provtagnings- och analysprocessens många steg som alla måste fungera

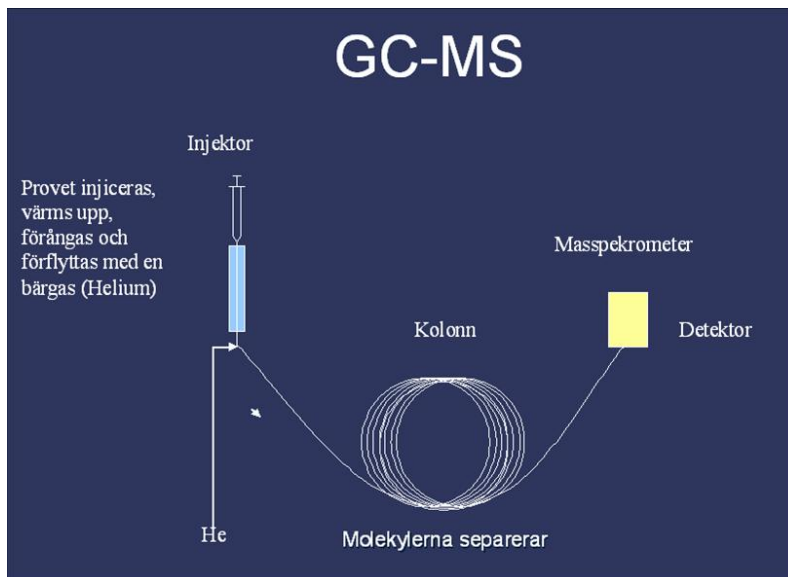
I Figur 1 visas de olika stegen i processen. Precis som i en kedja är det den svagaste länken som sätter gränserna för metodens prestanda. Därför är det extremt viktigt att alla steg i den analytiska kedjan är tillförlitliga. Detta är huvudsaken till att metodutveckling kräver eftertanke och stor ansträngning, vilket också medför att det är tidskrävande.

3.1 Ny analysmetod för de flesta militära och civila sprängämnen

LC-MS som tidigare använts för analys av jordprover för att verifiera förekomst av pentyl, RDX, HMX och tetryl har en detektionsnivå på några nanogram per analys. Då koncentrationerna av dessa ämnen kan ligga på betydligt lägre nivåer behövs en analysmetod med väsentligt förbättrad detektionsnivå. Då analyterna har lämpliga egenskaper är GC kombinerad med MS är ett kraftfullt analytiskt verktyg. Ett prov upplöst i organiska lösningsmedel injiceras i en GC-MS, därefter separeras de olika individuella komponenterna och slutligen identifieras komponenterna i en masspektrometer (MS), se Figur 2. GC är en teknik som nyttjar molekylernas kokpunkt och deras interaktion med en

¹ fg är förkortningen för femtogram eller 10⁻¹⁵ g

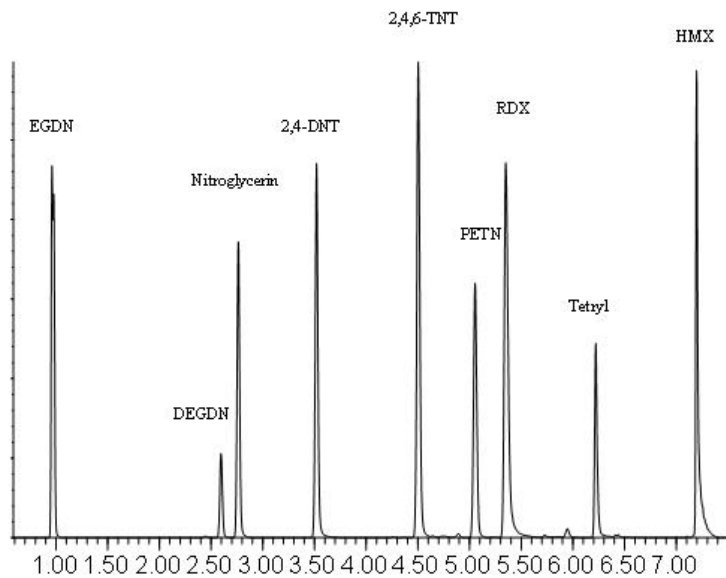
stationärfas på insidan av en kapillärkolonn för separation. Efter injektion höjs temperaturen, vilket gör att molekylerna förångas den ena efter den andra. Därefter transporteras de genom en tunn kapillär (0,25 mm i diameter, 6 m lång). Den stationära fasen adsorberar analyterna i olika grad, vilket ytterligare separerar dem så att de eluerar vid olika tidpunkter till detektorn, i detta fall en masspektrometer. Med hjälp av en masspektrometer är det möjligt att identifiera en analyt utifrån molekylmassa. Det är också möjligt att koncentrationsbestämma förekommande ämnen.



Figur 2. Principskiss för ett GC-MS-system.

En GC-MS-metod har därför utvecklats. Den har detektionsnivåer för tidigare nämnda ämnen i nivå 100 femtogram per analys, d.v.s. en förbättrad detektionsnivå med ca 10000 ggr. Den förbättrade detektionsnivån ger nya möjligheter att kvantifiera och verifiera extremt låga nivåer av explosivämnen i olika provmatriser, t.ex. jord, vatten och luft. Analysmetoden har använts för att verifiera och undersöka den nyutvecklade extraktionsmetoden.

Den nya analysmetoden tar 10 minuter och är därför väldigt effektiv när det gäller att analysera många prov, se Figur 3. Metoden kan med fördel användas när det gäller analys av ett okänt prov. Det är nu möjligt att på 10 min positivt identifiera eventuell förekomst av explosivämnen. Om mer information krävs, t.ex. för att belägga förekomst av olika isomerer av TNT och relaterade föreningar, kan längre analysmetoder användas. Begränsningen är att energetiska salter t.ex. nitrater och klorater ej kan detekteras, då dessa ej förångas vid de temperaturer som kan användas i GC-MS-utrustningen.

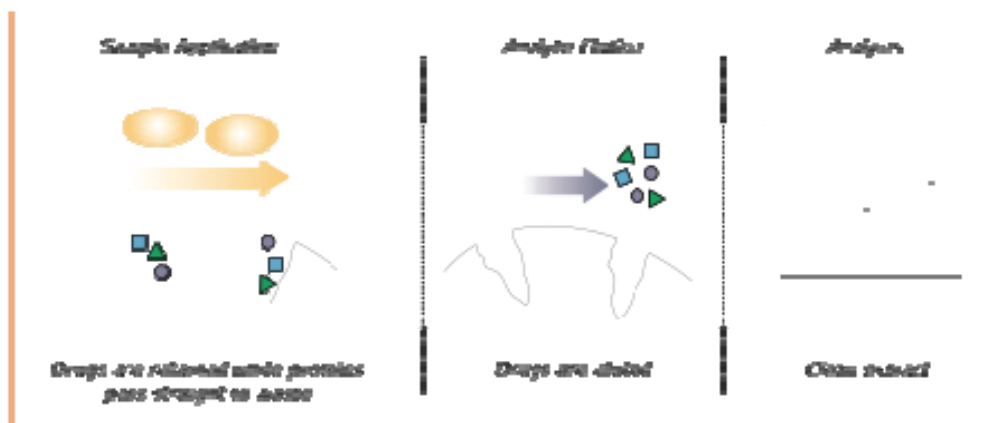


Figur 3. Bilden visar ett GC-MS kromatogram där ett prov av en referensmix har analyserats. Koncentrationen är 100 pg av varje ämne.

3.2 Provtagning av explosivämnen i vatten

De filter som utvärderades förra året visade sig ha för låg kapacitet för att fånga de önskade molekylerna. Därför har olika alternativ undersökts. Det alternativ som fångade vårt intresse är en typ av SPE², som enligt företagets försäljare använts för att undersöka läkemedelshalter i blod och bekämpningsmedelshalter i havsvatten i ishaven.

Dessa SPEer är fyllda med små klot med porös yta. Porerna i ytan fångar molekyler i ett visst storleksintervall. Mindre molekyler, såsom vatten och salt, är för små för att fastna och de större, t.ex. proteiner, rinner emellan kloten utan att komma in i porerna. Sedan lakas SPEerna med organiska lösningsmedel, som löser upp det som fastnat, se Figur 4.



Figur 4. Schematisk skiss över extraktion med porös fas. Samma princip gäller för explosivämnen som för läkemedel.

För att se om dessa SPEer fungerar för explosivämnen gjordes ett fåtal prover. Resultaten därifrån är så bra att det är värt att utvärdera metoden noga. Ett par milliliter av en lösning med känd halt (en s.k. standardlösning) av olika explosivämnen sattes till en halvliter

² EVOLUTE ABN från Biotage, www.biotage.se

vatten. Den resulterande lösningen sögs sedan genom en SPE, som preparerats genom sköljning med metanol och vatten. Därefter tvättades SPEn med destillerat vatten och eluerades därefter med organiska lösningsmedel. Detta extrakt analyserades sedan med den GC-MS-metod, som beskrivits ovan. Resultaten jämfördes sedan med analyser av den lösning som satts till vattnet. Inga utbyten har beräknats, men denna inledande studie visade att samtliga explosivämnen fastnade på SPEn. Dessutom hade topparna i kromatogrammen av extrakten och standardlösningen samma relativa intensitet. Detta visar att antingen fångar SPEerna alla explosivämnen, eller också släpper de igenom lika mycket av samtliga ämnen. Det senare är möjligt, men mindre troligt, vilket gör att dessa SPEer kommer att utvärderas grundligt nästa år. Denna utvärdering kommer att visa vilket utbytet³ blir för respektive ämne.

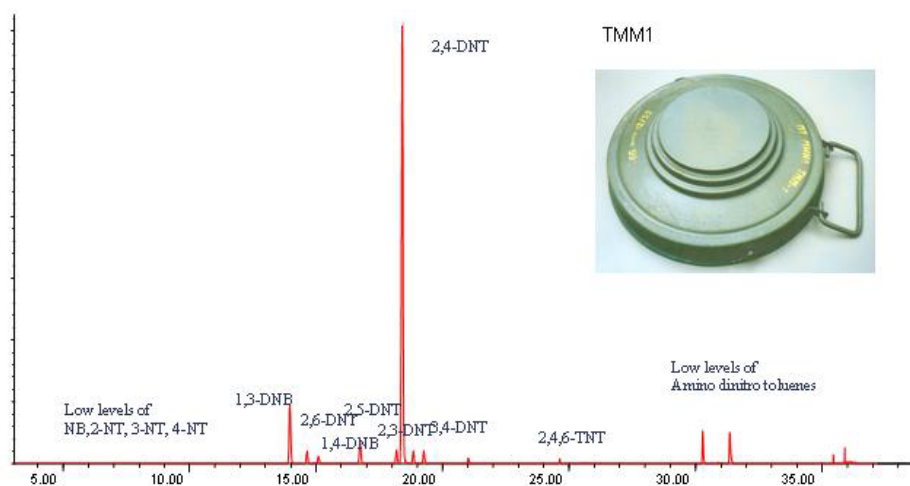
Under den inledande utvärderingen kunde det iaktas att det är viktigt att följa instruktionerna till punkt och pricka. Tre försök gjordes. I det första hade inte SPEn preparerats. I det andra drogs vattnet igenom den för snabbt, p.g.a. bristande vakuump kontroll. I det tredje försöket hade alla problem åtgärdats och denna SPE innehöll mest explosivämnen jämfört med de andra två.

De SPEer som använts på laboratoriet innehåller 200 mg fas och rymmer 6 ml. Dessa medger ett flöde av 15 ml vatten per minut, vilket motsvarar en provtagningshastighet på strax över en timme per liter vatten. Företaget har kontaktats om möjligheten att tillhandahålla större faser, men i skrivande stund har de ännu inte svarat.

Målet är att under 2009 kunna utveckla detta till en validerad (d.v.s. noga utprovad och kvalitetskontrollerad) metod med låg arbetsintensitet och snabba provtagningar.

3.3 Provtagning av explosivämnen i luft och partiklar

Den batteridrivna pump, som köptes in 2007, möjliggör provtagning av luft- och partikel-fasen i närheten av en mina eller OXA. Då koncentrationerna är låga i luften p.g.a. att många explosivämnen har väldigt lågt ångtryck krävs en pump med tillräckligt bra kapacitet för att möjliggöra rimliga provtagningsvolym och provtagningsstider. Filterutrustningen har under året använts i ett projekt finansierat av FHTE.



Figur 5. Doftbild från mina TMM-1

³ Utbytet anger hur mycket av en tillsatt komponent som fastnar på filtret, extraheras och därmed återfinns i analysen. Maximalt utbyte är 100 %.

Luftprov har tagits ovanför olika objekt, t.ex. frilagda minor, nedgrävda minor, TNT bitar av olika kvalitet och renad TNT. Resultaten visar att det är fullt möjligt att identifiera komponenter ovan eller runt ett objekt som innehåller flyktiga komponenter, t.ex. ovanför ett objekt som innehåller TNT, se Figur 5. Detta ger information om vilka koncentrationer som kan tänkas förekomma i luftfasen och därigenom sätta villkoren för andra detektionsutrustningar, som för närvarande är under utveckling på FOI. Denna kunskap har även givit viktig information om vilka ämnen minhundar egentligen lär sig känna igen när de tränas på TNT av kvalitén ”military grade”.

Dessa resultat presenterades på GICHD:s Animal Detection Conference i Bergen 16-20 juni. Resultaten rörde stort intresse. Många frågor ställdes, bland annat av prof. Nikola Kezić vid universitet i Zagreb och representanter från WIWEB i Tyskland. Den förstnämnde undersöker bin som biodetektorer för minsökning. Den senare arbetar med minhundar. Båda uttryckte intresse för samarbete baserat på våra metoder och dessas låga detektnivå.

3.4 Ny extraktionsmetod för explosivämnen i jord

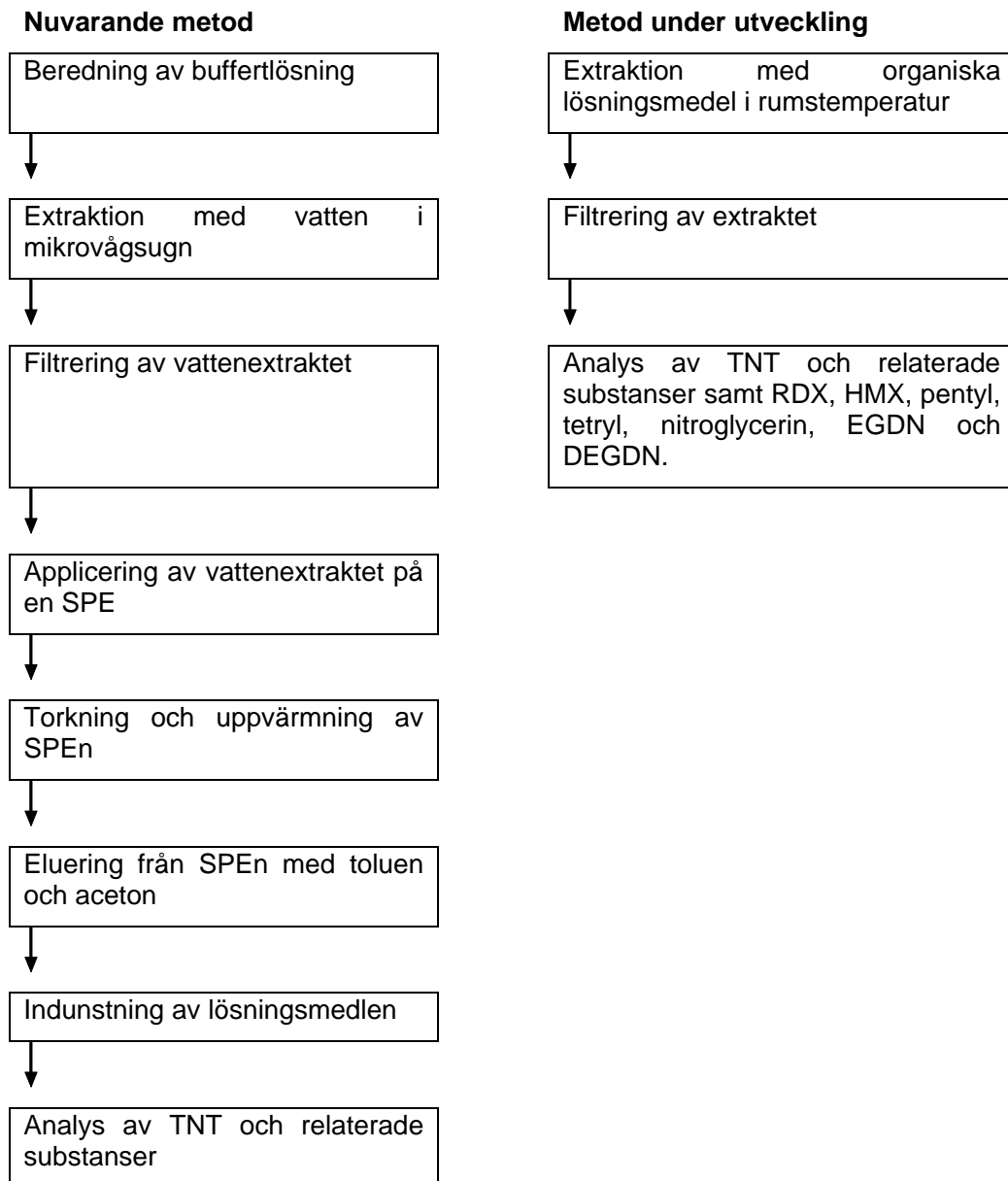
De flesta matriser som fångar upp explosivämnen i naturen är besvärliga ur analysynpunkt. Lera, sediment eller jordar innehållande rikligt med humusämnen är speciellt utmanande. Explosivämnena kan vara hårt bundna och svåra att lösgöra. Ett annat betydande problem är det stora antalet icke explosivämnesrelaterade substanser som extraheras samtidigt med målsubstanserna. Detta ger extrakt som är väldigt svåra att analysera med avseende på intressanta molekyler.

För att undvika extraktion av allt annat än de önskade substanserna måste lösningsmedlet vara så selektivt som möjligt. Ett lösningsmedel som extraherar vattenlösliga, icke explosivämnesrelaterade ämnen bör undvikas, då detta avsevärt försvårar den kemiska analysen. FOI har under året arbetat med en ny extraktionsmetod för tetryl, pentyl, HMX och RDX. Denna metod använder en lösningsmedelblandning, där det ena lösningsmedlet (acetonitril) löser RDX, HMX och andra ickearomatiska föreningar, men också TNT och relaterade föreningar. De sistnämnda är också mycket lösliga i det andra lösningsmedlet (diklormetan), till skillnad från de förstnämnda. Acetonitril är helt blandbart med vatten. Detta gör att vissa salter och andra oönskade föreningar till viss del kan extraheras. Dessutom gör extrakt som innehåller vatten att GC-kolonnen förbrukas snabbare. Tillsats av diklormetan gör att blandningen blir vattenavstötande och att dessa problem minskar.

För att utvärdera den nya extraktionsmetodens effektivitet har fyra referensjordar extraherats. Dessa jordar innehåller olika explosivämnen. Jordarna har homogeniserats och sedan skickats till ett stort antal analyslaboratorier för haltbestämning av de ingående komponenterna enligt en standardmetod. Detta ger många analyser och därmed god statistisk tillförlitlighet hos de framtagna medelvärdena. Standardavvikelser och konfidensintervall finns också med i specifikationerna för de olika jordarna.

Tre av de fyra jordarna innehåller såväl TNT och relaterade föreningar samt andra explosivämnen⁴. Hädanefter kommer TNT och relaterade föreningar samt nitro- och dinitrobensen att kallas för nitroaromater. Övriga föreningar kallas för ickearomatiska explosivämnen. Att jordarna innehåller både nitroaromater och ickearomatiska explosivämnen gör att de måste analyseras i två omgångar. Då detta gjorts räknades standardavvikelser fram och halterna jämfördes med specifikationerna. En låg relativ standardavvikelse tyder på god repeterbarhet och 10 % brukar användas som gräns för att avgöra om en metod är repeterbar eller inte.

⁴ RDX, HMX, nitroglycerin och tetryl

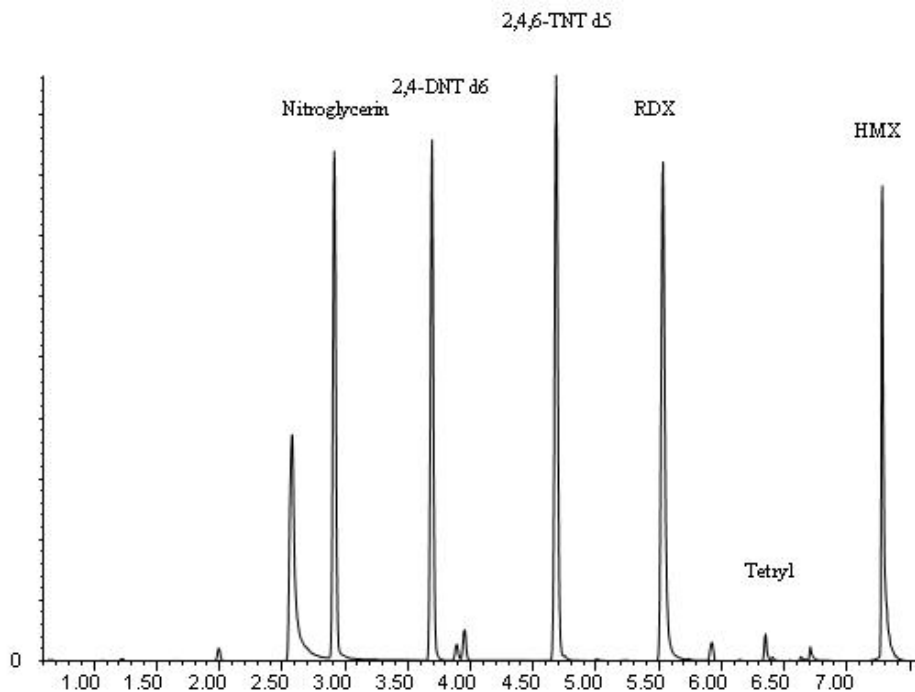


Figur 6. Jämförelse mellan den befintliga metoden för explosivämnesanalys och ny metod under utveckling

I skrivande stund har två jordar analyserats helt och analyserna fortsätter. Den ena av dessa är den jord som endast innehöll nitroaromater. Bland såväl nitroaromater som övriga explosivämnen är den relativa standardavvikelse låg. Den är ca 5 %, vilket är mycket bra med tanke på att även analysinstrumentet bidrar med en viss variation.

Den nya metoden har flera fördelar gentemot den gamla, se Figur 6. Den har färre steg och går därför snabbare och kräver mindre arbetsinsats. En annan fördel med få steg är att risken för kontamination minskar. Den fungerar till skillnad från den gamla för extraktion av andra explosivämnen än TNT och är inte begränsad till låga halter. Om de extraherade jordarna innehåller mycket låga halter kan extrakten behöva koncentreras. Till skillnad från den tidigare metoden kommer detta dock endast att ske då behov föreligger.

Figur 7 är ett gaskromatogram från ett jordprov. Där visas några av de ickearomatiska ämnen, som kan extraheras med den nya metoden. Det går även att se om det finns TNT och relaterade föreningar. 2,4-DNT- d_6 och 2,4,6-TNT- d_5 är två interna standarder som tillsatts för att möjliggöra kvantifiering av övriga komponenter.



Figur 7. Kromatogram från en analys av extrakt från ett jordprov.

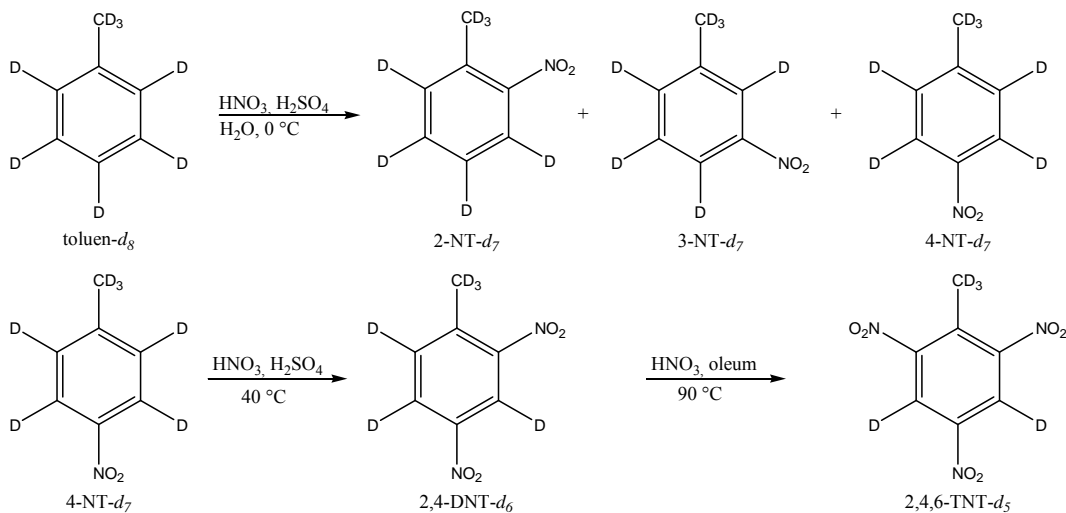
Explosivämnen binds olika hårt till olika jordarter. Lera är den svåraste av de nedanstående matriserna att extrahera och sand den enklaste. Detta beror på att lera består av väldigt små partiklar i jämförelse med sand. Därmed har lera en större yta där målsubstanserna kan fastna. Under 2009 kommer olika jordtyper att spikas med, dvs. tillföras olika explosivämnen och detta för att se vilken betydelse jordtypen har för extraktionsmetodens effektivitet. Ett annat experiment som ska utföras är en omextraktion av en redan extraherad jord. Detta kommer att visa om något blir kvar i jorden efter föregående extraktion.

3.5 Syntes av isotopmärkt TNT (2,4,6-trinitrotoluen)

För att höja säkerheten och därigenom kvaliteten hos analyserna bör en bra intern standard (IS) väljas. Isotopmärkt TNT är den bästa interna standard som kan användas, eftersom den har samma kemiska egenskaper som vanlig TNT, men ändå kan skiljas från den senare med masspektrometri. Detta är möjligt tack vare att molekylvikten är högre än i normalfallet och förutsätter att en masspektrometer används som detektor. Med andra detektorer måste andra substanser användas.

Det finns flera sätt att isotopmärka en molekyl. Detta görs genom att en tyngre isotop hos något av de ingående grundämnena, t.ex. kol, syre, väte eller kväve, väljs. Förra året beskrevs hur TNT som märkts i två positioner framställts. Denna s.k. dubbelmärkta TNT fungerade som intern standard, men eftersom endast två massenheter skiljde den från vanlig TNT kunde i vissa fall tveksamheter uppstå. Detta gällde framförallt vid förekomst av pikrinsyra, som är två massenheter tyngre än TNT. Därför syntetiserades TNT med

märkning i fem positioner. Inga andra explosivämnen har vikter som sammanfaller med den nya produkten, varken hos de hela molekylerna eller hos fragment som bildas i masspektrometern. Fullständigt deutererad toluen (toluen- d_8), d.v.s. att alla vanliga väteatomer ersatts med den tyngre isotopen deuterium, användes som startmaterial. Toluen- d_8 behandlades med en blandning av utspädd svavelsyra och salpetersyra och gav då en blandning av tre olika nitrotoluen, se *Figur 8*.



Figur 8. Syntes av isotopmärkt TNT

Huvudprodukten i denna reaktion var 2-nitrotoluen- d_7 (2-NT- d_7). Denna användes dock i syntesens senare steg, eftersom den är mycket svårare att renframställa än den isomer som användes (4-nitrotoluen- d_7 , 4-NT- d_7). Den sistnämnda nitrerades vidare till 2,4-dinitrotoluen- d_6 (2,4-DNT- d_6). Denna produkt kan användas som en intern standard som sådan, eller nitreras vidare till 2,4,6-trinitrotoluen- d_5 . I båda dessa fall renades produkterna genom upprepad omkristallisering ur etanol.

En av de stora fördelarna med isotopmärkt DNT eller TNT som referens är att ingen av dessa föreningar förekommer i naturen eller i kommersiell TNT. På detta sätt kan korskontaminering undvikas, eftersom all omärkt TNT måste komma från det prov som analyseras.

Den största fördelen är dock att våra nya interna standarder liknar DNT och TNT betydligt mer än de föreningar som använts tidigare. För att använda en liknelse är detta som att använda röda äpplen för att identifiera gröna, istället för att jämföra med päron eller apelsiner.

4 Omvärldsbevakning

Under året skulle en FIDO-enhet ha utvärderats. FOI skulle ha fått den av SWEDEC, men detta har ej skett. Detta beror på att utrustningens tillverkare ej vill sälja till FM, trots att deras europeiska återförsäljare sålt till andra laboratorier.

Prof. Nikola Kezić vid universitet i Zagreb undersöker bin som biodetektorer för minsökning. Det finns både så kallad passiv och aktiv sökning. I den passiva sökningen kan vilka bin som helst användas. Bin rör sig inom ett begränsat område runt bikupan. När de söker nektar flyger de runt och får då explosivämnesrester på kroppen. Dessa ämnen följer sedan med in i och anrikas i bikupan. I nuläget används någon form av filter, som sedan skickas i väg på analys. Resultaten har varit långt från tillfredsställande. Prof. Kezić var mycket intresserad av luftprover som ett alternativ till nuvarande metod och därför mycket intresserad av samarbete. Finansieringen måste dock lösas först. För den aktiva sökningen måste bina först tränas och lära sig att explosivämnesdoft innebär mat. Tekniken bygger på att bin alstrar mycket värme då de flyger, vilket gör det möjligt att använda en IR-kamera för att lokalisera såväl bin som laddningar.

WIWEB i Tyskland arbetar med samma problematik som FHTE, d.v.s. att försöka förstå vad hundar egentligen lär sig hitta. WIWEBs representanter var mycket intresserade av luftprovtagning och uttryckte stort intresse för framtida samarbeten, men i dagsläget saknas finansiering.

Fläcktester för att påvisa förekomst av explosivämnen har under året utvärderats i ett annat projekt vid FOI. Dessa tester är enkla att använda och bra för att identifiera potentiellt farliga objekt i fält. Denna metod är utvecklad för identifiering av explosivämnen, vilket betyder att den ej kan kvantifiera föreningarna annat än mycket grovt.

En annan intressant teknik för minsökning är NQR (Nuclear Quadrupolar Resonance). Denna teknik har utvärderats för dessa ändamål och gett goda resultat. På grund av låga signalbrusförhållanden och termiska störningar kan den endast användas till att hitta större objekt (personminor och större). Den kan följaktligen inte användas till spårämnesanalys.

5 Slutsatser och kommande arbete

Tack vare forskningsresurser från Försvarsmakten byggs den kunskap upp som ligger till grund för nya idéer. Den nya extraktionsmetoden verkar fungera för de i projektet utpekade målsubstanserna HMX, RDX, pentyl och tetryl såväl som för TNT och relaterade ämnen. Därmed kan även spridningen i mark studeras för dessa explosivämnen.

Under 2009 kommer den nyutvecklade analys- och extraktionsmetoden efter slutgiltig validering att användas som rutinmetod. Nu är det möjligt att snabbt undersöka om det finns rester av explosivämnen i olika biotoper av intresse. Områden som kan vara intressanta är avvecklade skjut- och övningsfält, sjöar där det finns dumpad ammunition etc. För att metoden ska kunna anses klar återstår dock arbete med optimering och validering. Det krävs för att säkerställa ett högt utbyte av explosivämnen och en god repeterbarhet. Förutom höga utbyten av flera explosivämnen ligger metodens största fördel i det förenklade provupparbetningssteget. Idag är det den del av explosivämnesanalysen som är mest tids- och arbetskrävande. De resultat som hittills erhållits pekar på höga utbyten och god repeterbarhet. Analyserna fortsätter för att fastslå att så verkligen är fallet. Samtliga tänkbara felkällor kommer att undersökas för att utesluta att de goda resultaten inte beror på några felaktigheter.

Kommande år ska även jordar tillsättas kända koncentrationer av olika explosivämnen för att undersöka hur effektiv extraktionen är i olika jordtyper. Detta har tidigare visat sig vara en viktig faktor. T.ex. är sand lätt att extrahera, medan lera och andra finkorniga jordarter kan vara mycket besvärliga. Bakteriologiskt aktiva bottensediment från vattendrag, sjöar och hav är mycket svårtextraherade. Även dessa matriser kommer att undersökas. Om arbetet med den nya metoden fortskrider utan problem kommer metoderna att publiceras i en vetenskaplig tidskrift under 2009.

Befintliga analysmetoder har förbättrats genom framställning av isotopmärkt TNT som nu kommer att användas som intern standard. Det ökar säkerheten i analyserna då isotopmärkt TNT har samma kemiska egenskaper som vanlig TNT, men ändå kan skiljas från den senare med masspektrometri. För att ytterligare säkra metodernas tillförlitlighet kommer även isotopmärkta varianter av RDX, HMX, tetryl och pentyl att övervägas. Dessa substanser är dock svåra och dyra att framställa, vilket gör det svårt att finansiera detta inom projektet. Tillgång till ett bättre analysinstrument gör att detektionsgränserna nu är anmärkningsvärt bra. Nu finns också bra fältprovtagningsutrustning med möjlighet att ta prover på luft och partiklar ovanför explosivämnesobjekt.

På senare tid har det bekräftats från olika håll att idén med att försöka kartlägga spridning och doftbild från explosivämnesobjekt är gångbar och efterfrågad. Det gäller både inom Norden och internationellt, organisationer som jobbar med minhundar (FHTE, GICHD) och tillverkare/användare av detektionsutrustning (gränsbevakning, flygplatser, hamnar), där potential för EU-medel finns. Ett annat högaktuellt område är IED-detektion och bekämpning (C-IED). Detta framkom inte minst vid GICHD:s konferens i Bergen.

Doftbildsprojektet och den kompetens som byggs upp under alla år med forskning kring explosivämnen gör FOI till en attraktiv samarbetspartner. Den allmänna trenden mot ökat intresse för doftbilder gör att andra FOI projekt inriktats till angränsande forskningsuppgifter. Det ger stora fördelar i synergieffekter och samlade resurser vilket kommer att ge Försvarsmakten ett mervärde och god återbäring på investerade medel.