

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

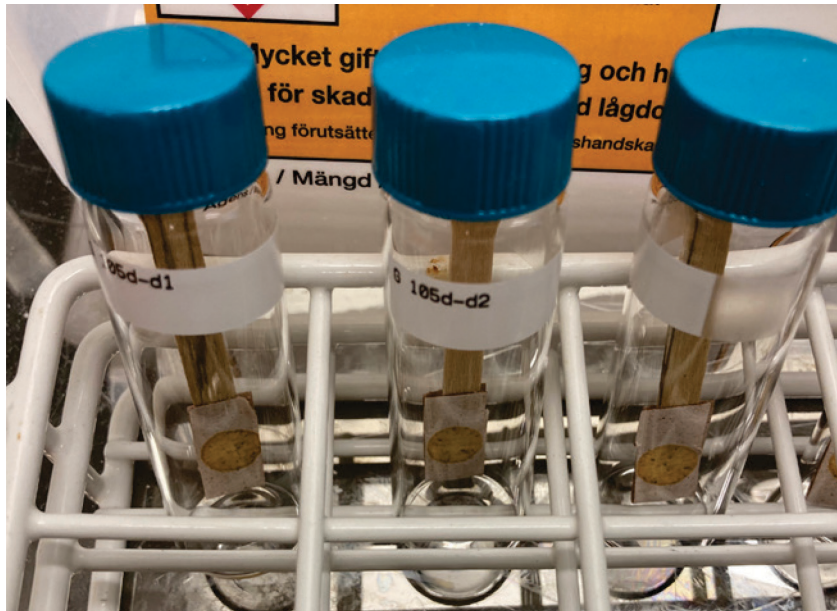


FOTO: FOI

Titel/Title
Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number
FOI Memo 8451

1 Introduktion

Idén till detta arbete kommer från en skarpövning med kemiska stridsmedel där CBRN-operatörer inom Försvarmakten (FM) och FOI:s expertstöd övades i att genomföra indikering och provtagning av misstänkt kemiskt stridsmedel. Diskussion uppstod huruvida indikeringspapper var lämpligt som provtagare för kemiska stridsmedel eller om den påföljande analysen krävde dedikerad provtagningsutrustning. Om indikeringspapper kan användas som provtagare innebär det att man har tillgång till en provtagare med inbyggd indikator, vilket ökar chansen för en lyckad provtagning.

Indikeringspapper finns på bredden inom FM och används normalt för att påvisa förekomst av kemiska stridsmedel. Att implementera detta som en provtagningsförmåga blir lätt att genomföra, då tillvägagångssätten i princip endast omfattar att stoppa ned indikeringspappret i ett provtagningskärl för vidare transport till verifierande analys i fält eller i laboratorium. Att indikeringspapper är lämpligt att använda för den efterföljande verifieringsanalysen är dock inte självklart, utan kan innebära svårigheter såsom att indikeringspapperet försämrar stabiliteten av provtaget ämne eller på andra sätt påverkar analysen. Förmåga att identifiera kemiska stridsmedel i ett prov för taktiska behov kan erhållas av CBRNE-enheter utrustade med instrument för fältanalys. Med denna förmåga kan tiden från misstanke om kemiskt stridsmedel till en identifiering minimeras, alternativt kan provet transporteras till ett stödjande laboratorium för utökad analys.

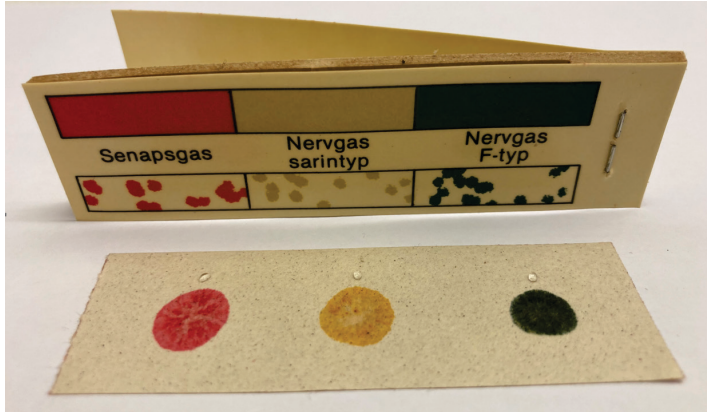


Figur 1. Delar av FM C-indikeringsutrustning 98B /S avsedd för manuell indikering och provtagning av kemiska stridsmedel. Från vänster till höger: provtagningssked, plastpipett, 40 ml medicinflaska (vial) samt indikeringspapper. FOTO: FOI

I FM C-indikeringsutrustning 98B /S [1] som finns spridd inom hela FM ingår både indikeringspapper och provtagningsutrustning för kemiska stridsmedel (figur 1). I dagens standardförfarande tas prov för verifiering av kemiska stridsmedel genom att man för över vätska med en plastpipett eller samlar upp prov med en sked till en medicinflaska. Indikering med indikeringspapper utförs genom att fånga upp vätskebeläggning med pappret vilket ger ett färgomslag. Indikeringspappret är avsett för hudskadande stridsmedel som senapsgas och Lewisite, vilka ger rött omslag, samt nervgaser, som ger gult eller grönt omslag. En droppe på 1 µl (det rymms 1000 µl i ett kryddmått) ger en ungefär 1 cm stor infärgad fläck på pappret (figur 2). Indikeringspapper har levererats till FM i flera omgångar med benämningar såsom Indikeringspapper 104, 105, 16 och CALID-3. Dessa baseras i princip på samma typ av kemi oavsett leverantör.

Titel/Title
Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number
FOI Memo 8451



Figur 2. En μ l av olika similiämnen applicerat på ett indikeringspapper, motsvarande volym vatten syns bakom omslagen. FOTO: FOI

Vid ett misstänkt fall av spridning av kemiska stridsmedel är en snabb varning och verifiering av vikt, för att snabbt kunna sätta in rätt skydds- och motåtgärder. Om det på förhand finns misstanke om spridning kommer den enskilde soldaten att genomföra förberedd indikering genom att klistra indikeringspapper på skohätta, knä och armbåge, vilket ger möjlighet till snabb upptäckt om aerosoliserade stridsgaser spridits. För indikering av vätskebeläggning används indikeringspapper fastsatt på en pinne, så att soldaten kan göra en avstrykning på misstänkt beläggning. Ett problem som förekommer vid indikering är falsklarm, vilket för indikeringspapper innebär färgomslag för andra ämnen än kemiska stridsmedel. För säker indikeringen i fält krävs därför flera olika detektionstekniker som ger samstämmigt resultat. För säker identifiering av ett misstänkt farligt ämne krävs däremot provtagning följt av analys.

För identifieringsanalys i fält används inom FM idag tre olika instrumenttekniker, infraröd spektroskopi (ATR-FTIR), ramanspektroskopi och portabel gaskromatografi/masspektrometri (GC/MS). De två förstnämnda lämpar sig bäst för analys av rena ämnen eller enkla blandningar, i fast eller flytande form, medan portabel GC/MS med dess separationsförmåga och känslighet gör det möjligt att analysera spår mängder i relativt komplexa matriser, som ett indikeringspapper. Den portabla GC/MS (HAPSITE Smart Plus) som idag används inom FM, under beteckningen GC/MS 10, är avsedd för analys av flyktiga ämnen, vilket avseende kemiska stridsmedel innebär senapsgas och lättflyktiga nervgaser. Kvarliggande stridsmedel som tårgaser och kvarliggande nervgaser är i princip oflyktiga och går därför inte analysera med denna teknik. Funktion och handhavande av HAPSITE har tidigare i detalj beskrivits i två FOI-rapporter [2,3] och en kort beskrivning återfinns i bilaga A. Enkelt förklarad används instrumentet för provtagning av gasformiga ämnen med en uppvärmd mätprob som är kopplad till en GC/MS för analys.

På ett laboratorium finns utökad förmåga att analysera prover innehållande kemiska stridsmedel enligt OPCW:s krav. I Sverige innebär detta att provet behöver transporteras till FOI för analys då FOI är ackrediterat av SWEDAC och designerat av OPCW för analyser av kemiska stridsmedel. Vid transport av prover kan innehållet brytas ned, det gäller både för hudskadande ämnen och nervgaser. Dessa nedbrytningsprodukter kan efter kemisk modifiering analyseras och sedan härledas till använt stridsmedel, vilket möjliggör identifiering av utgångsämnet. För dessa analyser används främst GC/MS för att säkerställa identiteten av provtaget ämne. Enligt Nato-standard [4] kommer identifiering med portabel GC/MS klassas som Nato-nivån "bekräftad" medan laboratorieanalys vid FOI klassas som "otvetydig" identifiering.

Titel/Title

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number

FOI Memo 8451

2 Syfte

Syftet med studien var att undersöka om det indikeringspapper som används för grundläggande indikering vid ett misstänkt C-anfall också går att använda som en enkel kombinerad indikerings- och provtagningsutrustning för kemiska stridsmedel. Studien omfattar utvärdering om avgasning från indikeringspappret går att använda för identifiering i fält med portabel GC/MS och om provtaget ämne på pappret går att identifiera genom extraktion och efterföljande analys efter transport till laboratorium.

3 Material och metod

3.1 Kemikalier och utrustning

Ren senapsgas (HD), sarin (GB) och VX framställdes på FOI. Similiämnena dimetylmetylfosfonat (DMMP, simili för sarin) och metylsalicylat (MES, simili för senapsgas), båda med 99 % renhet, samt derivatiseringsreagens BSTFA tillhandahölls från Sigma-Aldrich. Acetonitril (SupraSolv) och natriumsulfat (p.a.-kvalité) köptes från Merck KGaA.

Två varianter av indikeringspapper för kemiska stridsmedel användes, Indikeringspapper 105 (M0775-105010) och CALID-3 (NSN 6665-16-000-7966, Oritest, Tjeckien). Trästicker (rörpinne 6 x 175 mm), för att fästa indikeringspapper på, införskaffades från Lyreco.

Klara glasvialer försedda med lock med PTFE-tätning och med en volym på 15 ml (Supelco P/N 27161) respektive 40 ml (Supelco P/N 27181), köptes från Merck KGaA. Den senare anges som medicinflaska i FM C-indikeringsutrustning 98B /S. Två typer av trattar för indikering och mätning användes, en engångstratt av papper från Försvarmakten (M6465-281110) och en 120 mm tratt av polypropylenplast (P/N BRND148035, VWR), vilken ingår i Försvarmaktens kvalificerade CBRN-provtagningsatts (M7786-018651). Gastäta påsar (25 x 45 cm, M7081-360020) ingående i Försvarmaktens provtagningsatts införskaffades från Scantec Nordic.

3.2 Försöksupplägg och provpreparering

I studien användes tre typer av kemiska stridsmedel: senapsgas, som representerar hudskadande ämnen, vilka är måttligt flyktiga, sarin, som är ett exempel på flyktig nervgas, och VX, som representerar en lågflyktig nervgas, även kallad kvarliggande. Dessutom användes similiämnen för senapsgas och sarin, med liknande ångtryck och som ger liknande färgomslag på indikeringspapper. För senapsgas användes metylsalicylat och för sarin användes dimetylmetylfosfonat.

Studien bestod av två delar: i första delen genomfördes analys av kemiska stridsmedel på två varianter av indikeringspapper med portabel GC/MS (HAPSITE) respektive laboratorieinstrument, under en tidsperiod av en vecka för HAPSITE-analyser och en månad för laboratorieanalyser. Tidsperioderna valdes för att motsvara maximalt acceptabel tid från provtagning till taktisk analys i fält, respektive strategisk analys efter transport till laboratorium. Analys av kemiska stridsmedel utfördes en timme, en dag, en vecka och, för laboratorieanalys, även en månad efter provprepareringen. Förvaring och alla analyser utfördes vid rumstemperatur. För att simulera olika förutsättningar vid provtagning användes både torra och fuktiga indikeringspapper. För HAPSITE-mätningar preparerades dubbelprover, medan det för laboratorieanalys preparerades tre replikat, om inget annat anges.

I den andra delen gjordes HAPSITE-mätningar av similiämnen på torrt indikeringspapper. En lagringsstudie utfördes med mätningar efter fem minuter, en timme och en dag, för att undersöka hur lämpliga dessa similiämnen är för övning med HAPSITE och för att utvärdera mätning efter kortare

Titel/Title
Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number
FOI Memo 8451

tidsspän är en timme. Dessutom undersöktes möjligheten att testa andra metoder för mätning med HAPSITE utan att använda vial. Sådana mätningar kan vara användbara för direktanalys med HAPSITE inne i het zon och utfördes inom fem minuter. Alla mätningar utfördes i rumstemperatur och i 3-4 replikat.

Då operatörerna i fält även använder olika typer av indikeringsinstrument, kompletterades HAPSITE-mätningarna med indikering med fotojonisationsdetektor (PID, ppbRAE 3000, RAE Systems, USA) och flamfotometrisk detektion (AP2C-e, Proengin, Frankrike). Ytterligare en typ av indikeringsinstrument som används är jonrörlighetdetektorer, men något sådant instrument fanns inte tillgänglig för denna studie.

3.2.1 Preparering med kemiska stridsmedel

Indikeringspapper av typen Indikeringspapper 105 och CALID-3 klipptes i enskilda bitar som fästes på en trästicka med längden avpassad efter vialens storlek. För lösningsmedelsextraktion och efterföljande laboratorieanalys användes bitar på 4 x 1 cm som veks dubbelt om stickans ände. För HAPSITE-analys användes 3 x 1 cm bitar som klistrades på ena sidan av stickan. För att efterlikna provtagning med fuktigt indikeringspapper blöttes pappret och stickan genom att doppas i kranvatten innan påläggning.

Med en pistongförsedd dispenserpipett droppades 1 µl HD, GB eller VX på varje indikeringspapper avsett för laboratorieanalys. För HAPSITE-analys droppades 1 µl HD och GB på olika delar av ett och samma indikeringspapper, VX är inte möjlig att analysera med HAPSITE. Preparerade papper placerades därefter omedelbart enskilt i provvialer med lock. För laboratorieanalys användes vialer med volymen 15 ml och för HAPSITE-analys vialer med volymen 40 ml. Referensprov bestående av 1 µl agens placerat direkt i vial och blankprov med enbart indikeringspapper preparerades samtidigt, för varje provomgång. Vialerna förvarades sedan i dragskåp vid rumstemperatur tills analys.

3.2.2 Preparering med similiämnen

Torra indikeringspapper av typen Indikeringspapper 105 fästes på trästickor och preparerades med 1 µl av vardera similiämne, DMMP och MES, på samma sätt som för HAPSITE-analys av kemiska stridsmedel. Merparten placerades sedan omedelbart i 40 ml vialer med lock för en tidsstudie upp till en dag. Dessutom placerades ett antal indikeringspapper direkt i gastäta påsar eller på en plan yta med tratt ovanpå, antingen Försvarets papperstratt eller provtagningssatsens plasttratt, för direktanalys.

3.3 Indikering och fältanalys

Fältanalys utfördes med en portabel GC/MS (HAPSITE Smart Plus, INFICON GmbH, Germany), med ett Tri-Bed koncentratorrör installerat. Huvudsakligen användes *Analyze*-mätning med PPM-metoden och i något enstaka fall med PPB-metoden (se bilaga A). Vid mätning placerades mätproben med hela den yttersta Swagelok-kopplingen ned i vialmynningen och hölls på plats under både genomspolning av ledningar (en minut) och provtagning (tre sekunder). Vid mätning med PPB-metoden hölls mätproben utanför vialen under genomspolningen (en minut) och placerades sedan i vialen under provtagning (en minut). En instruktion för HAPSITE-mätning från vial återfinns i bilaga B. Mätning med tratt utfördes med PPM-mätning på motsvarande sätt som för vialer, men med mätproben ned i trattmynningen istället. Mätning i påse utfördes genom att montera en mätstål [5] längst fram på mätproben, med vilken påsen penetrerades för mätning. Nålen hölls på plats inuti påsen under hela provtagningstiden. Påsen skakades lätt innan mätning. Alla mätningar med tratt och påse utfördes efter fem minuter. För alla HAPSITE-mätningar med similiämnen och för några enstaka mätningar med skarpa agens utfördes även en inledande kort *Survey*-mätning (cirka 20-30s) innan *Analyze*-mätning påbörjades.

Titel/Title

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number

FOI Memo 8451

Efter avslutad HAPSITE-mätning utfördes indikering med både PID och AP2C, genom att i tur och ordning placera instrumentens mätprob cirka 0,5 cm ovanför vialmynningen. För AP2C, vars detektor lätt övermättas, fördes instrumentet snabbt undan när en signal detekterats för att undvika minneseffekter. Anledningen till att indikeringen utfördes i motsatt ordning jämfört med gängse arbets sätt var att HAPSITE-mätningen då kunde studeras utan eventuell inverkan av inledande indikering.

Kromatogrammen utvärderades i programvarorna PlusIQ, AMDIS och NIST, och topphöjderna i form av avläst TIC-signal användes för fortsatta beräkningar.

3.4 Laboratorieanalys

För analys av kvarvarande kemiskt stridsmedel och eventuella nedbrytningsprodukter extraherades indikeringspappret i provvialen genom att tillsätta 5 ml acetonitril och skaka i tre minuter vid 120 rpm, varefter vätskefasen överfördes till en ny vial. Till extrakt av fuktiga prover tillsattes därefter natriumsulfat som torkmedel. Extrakten förvarades frysta fram till analys med GC-MS (Agilent 7890A GC/5975C MSD) enligt standardmetod (injektortemperatur 200 °C, injektionsvolym 1 µl, kolonn DB-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm, kolonnflöde 0,9 ml/min, GC-temperaturprogram 60-300 °C, EI 70 eV, full scan m/z 29-550). För analys av det kemiska stridsmedlet överfördes ca 1 ml extrakt till en analysvial. Prover som misstänktes innehålla höga halter av ämnet späddes tio gånger. Referensprover analyserades både spädda och ospädda. Blankprover analyserades ospädda.

Ett delprov (90 µl) av samtliga prover derivatiserades för analys av nedbrytningsprodukter. Derivatiseringen utfördes genom tillsats av 10 µl BSTFA (silyleringsreagens) samt 5 µl derivatiseringskontroll, följt av värmning vid 60 °C i 60 minuter. Det silylerade provet analyserades sedan direkt. Kvaliteten på derivatiseringsprocessen avgjordes genom utvärdering av derivatiseringskontrollen.

Samtliga kromatogram utvärderades i MassHunter och areorna från totaljonkromatogrammen för ämnena användes för fortsatta beräkningar. Arean från referensprov användes som mått på pålagd mängd agens. Blankprover användes för att identifiera möjliga interfererande ämnen.

4 Resultat

4.1 Indikering

I denna studie uppvisade både HD och similiämnet MES ett tydligt rött omslag på indikeringspapper och 1 µl påläggning gav en rund fläck med ungefär 10 mm i diameter, initialt var dock utbredningen något mindre. GB och DMMP gav gult omslag, men för GB var utbredningen av den gula fläcken något mindre, cirka 8 mm i diameter. VX gav ett grönsvart omslag som ljusnade över tid, omslagets färg beror på ett pH-beroende blått omslag tillsammans med det gula omslaget för nervgas. Ingen skillnad i färgomslag noterades mellan Indikeringspapper 105 och CALID-3, se figur 3.

Titel/Title

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number

FOI Memo 8451



Figur 3. Exempel på färgomslag av GB (gult) och HD (rött) för torra indikeringspapper efter 1 dag. FOTO: FOI.

Vid indikering av kemiska stridsmedel med AP2C ovanför vial med indikeringspapper gav den känsliga fosforkanalen (G,V) utslag för GB, men inte svavelkanalen (H,V) för HD. Utslagen låg mellan 2-5 block, utan någon skillnad beroende på lagringstid eller om papperna var torra eller våta. Indikering med PID gav generellt utslag mellan 1000-2000 ppb, men för våta papper minskade utslaget över tid och inget utslag uppmättes efter en vecka. För similämnena gav indikering med AP2C i upp till en dag mellan 2-5 block i kanalen "G,V", och utslagen med PID låg mellan 300-1000 ppb. Mätning med indikeringsinstrument kan därför vara till viss hjälp för att påvisa förekomst av flyktigt ämne på indikeringspappret, innan vidare transport för analys.

4.2 Fältanalys

4.2.1 Kemiska stridsmedel

Det var enkelt att utföra HAPSITE-mätning direkt i en vial med indikeringspapper, och med PPM-metoden (se bilaga A) tog provtagningen av avgasat ämne cirka en minut. Korrekt identifiering av både HD och GB uppvisades direkt under pågående analys på instrumentets pekskärm vid varje enskild mätning, oberoende av lagringstid eller om pappret var vått eller torrt. Vid utvärdering mot spektrabibliotek på dator uppnåddes mycket säkra identifieringar där matchfaktorena för GB och HD var 955 ± 7 respektive 951 ± 7 i NIST-biblioteket och 93 ± 1 respektive 97 ± 1 i AMDIS-biblioteket. Resultaten från vial-mätning ligger till grund för den mätinstruktion för HAPSITE som återfinns i bilaga B.

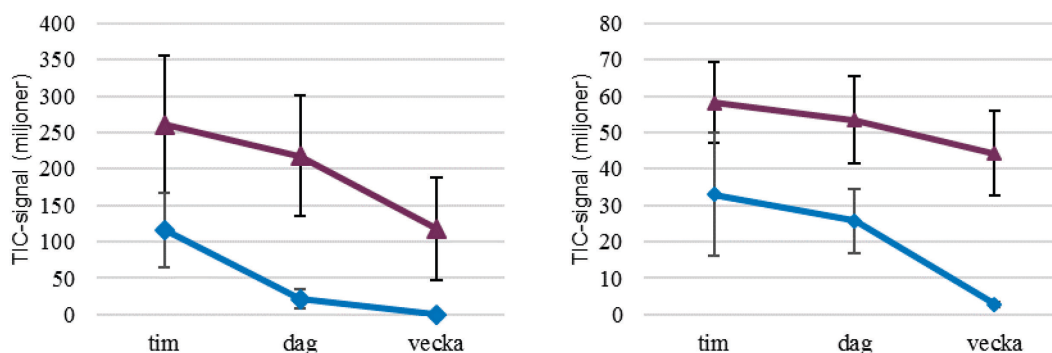
I figur 4 redovisas topphöjd (TIC-signal) för GB och HD från HAPSITE-mätningarna med PPM-metoden. Ingen skillnad observerades mellan Indikeringspapper 105 och CALID-3 och dessa redovisas därför gemensamt. GB uppvisade i varje enskild mätning högre TIC-signal än HD, vilket ligger i linje med det 26 gånger högre ångtrycket för GB jämfört med HD. Både GB och HD uppvisade en nedgång i TIC-signal över tid, med lägst signal efter en vecka. Fuktade papper gav genomgående lägre TIC-signal än torra, för både GB och HD. Fuktiga indikeringspapper med GB uppvisade lägst TIC-signaler, mellan 0,4-0,5 miljoner, men denna toppstorlek var dock ändå tillräcklig för korrekt identifiering. Replikaten uppvisade generellt relativt hög inbördes spridning, vilket är förväntat vid denna typ av "öppen" mätning, eftersom gasfasen i vialen kommer att omblandas med omgivande luft under provtagningen. De högsta uppmätta TIC-signalerna var betydligt lägre jämfört med motsvarande mätning av referensprov ($1 \mu\text{l}$ agens placerat direkt i vial).

Titel/Title

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number

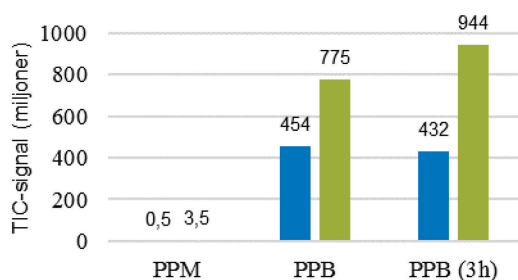
FOI Memo 8451



Figur 4. Medelvärde av TIC-signal för GB (vänster) och HD (höger) för HAPSITE-mätning med PPM-metod vid olika lagringstider av torra (svart) och fuktiga indikeringspapper (blått). Medelvärde och standardavvikelse beräknat på fyra prover (n=4), båda typerna av indikeringspapper inkluderade.

I de fall med torra indikeringspapper där *Survey*-mätning användes innan *Analyze*-mätning observerades en tydlig ökning i TIC-signal till 1,4-2 miljoner innan mätproben togs bort. Pekskärmen visade då träff på GB som förekom i högst koncentration. Dessa korta *Survey*-mätningar hade marginell inverkan på uppmätta TIC-signaler vid efterföljande *Analyze*-mätningar, jämfört med om *Survey*-mätning inte användes.

För att utvärdera inverkan av att använda en känsligare instrumentmetod utfördes för ett fuktigt Indikeringspapper 105, lagrat i vial en vecka, även en mätning med PPB-metoden. PPB-mätningen uppvisade som väntat en markant ökning i TIC-signal, jämfört med motsvarande PPM-mätning, där både pekskärmen och instrumentdatorn gav korrekt identifiering av GB och HD (figur 5). Vid en upprepad PPB-mätning från samma vial tre timmar senare uppnåddes liknande TIC-signaler och identifieringsförmåga, vilket visar att upprepad mätning är möjlig. De mycket höga TIC-signalerna vid PPB-mätning tyder på att det finns kapacitet att med HAPSITE mäta betydligt lägre gaskoncentrationer än i denna studie.



Figur 5. Jämförelse av TIC-signal för GB (blått) och HD (grönt) vid HAPSITE-mätning av fuktat Indikeringspapper 105, lagrat en vecka med PPM-metod, med PPB-metod och vid upprepad PPB-mätning ifrån samma vial efter tre timmar.

4.2.2 Similiämnen

Resultat från HAPSITE-mätningar av DMMP och MES, utförda med PPM-metoden på torra Indikeringspapper 105, redovisas i figur 6. I figur 7 återfinns dessutom exempel på uppmätta kromatogram för både skarpa ämnen och similiämnen i låg respektive hög koncentration, vilket visar retentionstider och uppmätta TIC-signaler för ämnena. Precis som för GB och HD identifierades DMMP och MES korrekt på instrumentets pekskärm vid varje enskild *Analyze*-mätning och efterföljande sökning mot spektrabiblioteken på instrumentdatorn gav höga matchfaktorer, 957 ± 5 respektive 965 ± 4 i NIST och $97 \pm 0,6$ respektive $96 \pm 0,6$ i AMDIS.

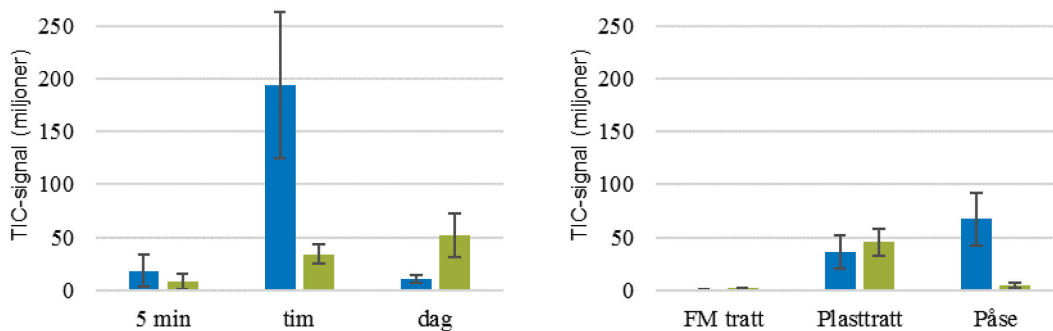
Titel/Title

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number

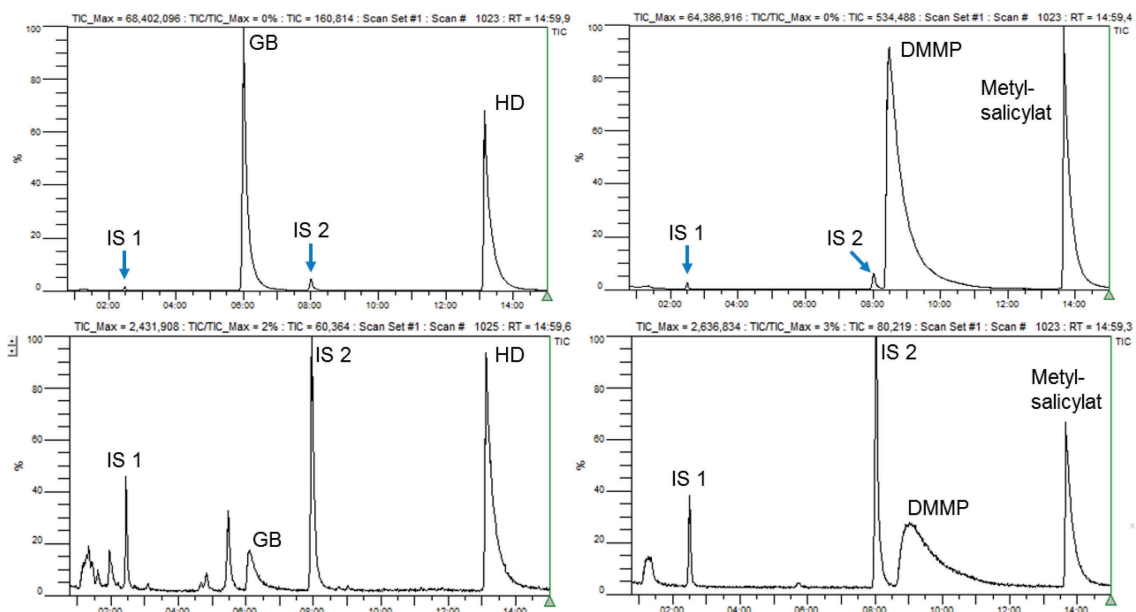
FOI Memo 8451

Vid mätning i vial motsvarade TIC-signalerna för similiämnena efter en timme och en dag ungefär de för motsvarande kemiska stridsmedel, med undantag för DMMP efter en dag som gav något ökad TIC-signal (figur 6). TIC-signalerna efter fem minuters lagring var betydligt lägre än efter en timme, och uppmättes till cirka 1/4 för MES och 1/10 för DMMP.



Figur 6. Medelvärde av TIC-signalen för DMMP (blått) och metylsalicylat (grönt) på torrt Indikeringspapper 105 vid HAPSITE-mätning med PPM-metod i vial vid olika lagringstider (vänster) samt vid mätning med tratt eller påse efter fem minuter (höger). Medelvärde och standardavvikelse beräknat på tre eller fyra prover (n=3 eller n=4).

Även alla PPM-mätningar på indikeringspapper med tratt eller gastät påse uppvisade korrekt identifiering. Mätning med Försvarens engångstratt gav dock mycket lägre TIC-signal för både DMMP och MES (0,8-2,4 miljoner) jämfört med den plasttratt som ingår i provtagningsseten (27-64 miljoner). I jämförelse mellan påse och tratt var TIC-signalen för MES avsevärt lägre för påse. Inledande *Survey*-mätningar med tratt- eller påse gav alla en tydlig ökning i TIC-signal, förutom vid användning av Försvarens tratt, och korrekt identifiering uppvisades på pekskärmen av antingen DMMP eller MES, beroende på vilken som förekom i högst gaskoncentration i provet.



Figur 7. Exempel på kromatogram vid analys av GB och HD (till vänster) och DMMP och metylsalicylat (till höger) vid hög koncentration (TIC-signal 47-68 miljoner, övre rad) och låg koncentration (TIC-signal 0,4-2,2 miljoner, nedre rad). IS= instrumentets internstandard.

Titel/Title
Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

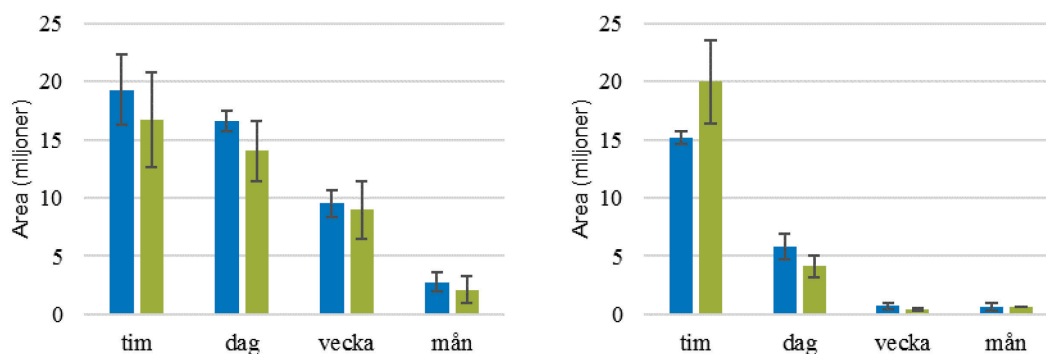
Memo nummer/Number
FOI Memo 8451

4.3 Laboratorieanalys av kemiska stridsmedel och nedbrytningsprodukter

Extraktion av kvarvarande mängd kemiskt stridsmedel från indikeringspappret gick snabbt och enkelt att utföra. Utöver tillsats av torkmedel till extraktet från fuktiga papper gjordes ingen ytterligare bearbetning av extraktet innan analys, förutom att derivatisering genom silylering utfördes för identifiering av nedbrytningsprodukter.

Vid analys av HD efter en timme återfanns ca 70 % av mängden pålagd HD jämfört med referensprov (figur 8). I prover med torrt indikeringspapper sjönk mängden långsamt, ca 40 % återfanns efter en vecka och 10 % efter en månad. I fuktiga prover sjönk mängden HD betydligt snabbare, 15-25 % återfanns efter en dag och endast ett par procent efter en vecka och en månad. HD gick dock att identifiera även efter en månad i båda fallen.

I silylerade prover återfanns låga halter av nedbrytningsprodukten tiodiglykol, speciellt i fuktiga prover. Halterna steg över tid och var högst efter en månad, vilket stämmer väl överens med minskade nivåer av HD. Silylering med BSTFA fungerade bäst för torra prover medan extrakt från fuktade prov, trots torkmedel, innehöll fukt som störde derivatiseringsprocessen och medförde varierande respons. Derivatiseringskontrollen kunde här användas för att verifiera att derivatiseringen hade fungerat.



Figur 8. Medelvärde av area från analys av HD från Calid-3 (blått) samt Indikeringspapper 105 (grönt). Till vänster visas resultat från torrt papper och till höger från fuktigt papper. Medelvärde och standardavvikelse beräknat på tre prover (n=3).

Vid analys av GB återfanns 80-100 % av den pålagda mängden efter en timme, mest i prover från fuktiga indikeringspapper (figur 9). Under första tiden sjönk mängden snabbt både från torra och fuktiga papper, något mer för fuktiga prover. Efter en dag återfanns ca 15 % för torra prover och 10 % för fuktiga prover, och efter en vecka ca 5 %. Efter en månad återfanns GB i torra prover, men mycket låga eller inga mängder i fuktiga prover.

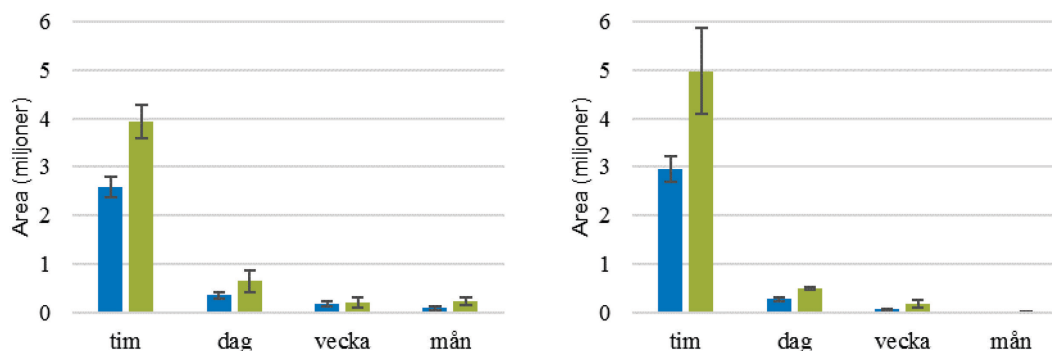
I silylerade GB-prover återfanns nedbrytningsprodukten isopropylfosfonsyra (IMPA) i prover från torra indikeringspapper. Mängderna av IMPA var tydligt detekterbara även efter en månad. IMPA från fuktiga papper kunde endast påvisas i de fall där lyckad derivatisering kunde bekräftas.

Titel/Title

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number

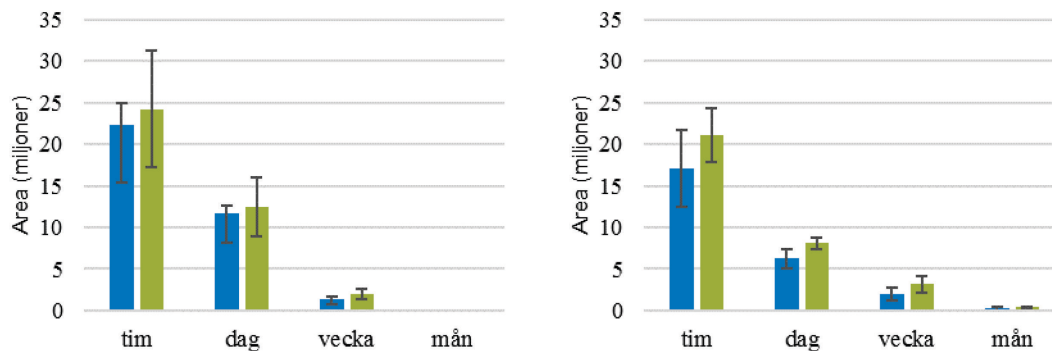
FOI Memo 8451



Figur 9. Medelvärde av area från analys av GB från Calid-3 (blått) samt Indikeringspapper 105 (grönt). Till vänster från torrt papper och till höger från fuktigt papper. Medelvärde och standardavvikelse (n=3 eller 4) förutom för fuktiga prover en vecka och fuktiga prover indikeringspapper 105 en dag (n=2).

Vid analys av VX återfanns knappt hälften av den pålagda mängden efter en timme, ca 40 % för torra och 30 % för fuktiga indikeringspapper (figur 10). I torra prover sjönk mängden linjärt över tid, med < 5 % återfunnet efter en vecka. Nivåerna i fuktiga prover sjönk initialt snabbare, men där återfanns ändå ca 5 % efter en vecka. Ingen VX återfanns efter en månad i torra prover och mycket små mängder (<1 %) i fuktiga prover.

I silylerade prover från torrt indikeringspapper kunde nedbrytningsprodukten etylmetylfosfonsyra (EMPA) återfinnas över hela tidsspannet. Även månadsprover, där VX inte återfanns, uppvisade tydlig mängd EMPA, vilket visar att verifikation efter en månad ändå är möjlig. I likhet med GB visade resultaten från fuktiga indikeringspapper på svårigheter vid derivatisering.



Figur 10. Medelvärde av area från analys av VX från Calid-3 (blått) samt Indikeringspapper 105 (grönt). Till vänster från torrt papper och till höger från fuktigt papper. Medelvärde och standardavvikelse beräknat på tre prover (n=3).

5 Diskussion

Genomförda försök visar att indikeringspapper kan användas som provtagare där verifikation av 1 µl GB eller HD är möjlig med portabel GC/MS vid analys direkt efter provtagning eller efter upp till en veckas lagring av indikeringspapper i rumstemperatur. Sannolikt är en veckas transporttid väl tilltaget för fältanalys av denna typ av prover. Vid lösningsmedelsextraktion och efterföljande analys med laboriebaserat GC/MS-instrument är verifikation av 1 µl GB, HD eller VX möjlig i upp till en månad. En maximal tid på en månad från provtagning till analys bedöms vara rimlig även om provet behöver transporteras under svåra förhållanden eller över landsgränser. Indikeringspapper 105 och CALID-3 var jämförbara och uppvisade ingen skillnad

Titel/Title

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number

FOI Memo 8451

i uppmätt analysrespons för kemiska stridsmedel, varken vid fältanalys eller vid laboratorieanalys, däremot gav fuktiga indikeringspapper överlag lägre respons än torra.

Vid HAPSITE-mätning består operatörens huvudsakliga uppgifter i att hitta lämplig position för mätproben med avseende på signalstyrka, välja mätmetod och sedan utföra mätning. Mätresultatet bör sedan utvärderas i samråd med någon form av bakre stöd. För operatörens praktiska handhavande är TIC-signalen från en topp av ett misstänkt ämne (topphöjd) en viktig parameter, då den kan användas för att se om provtagningen har lyckats och förutsättning finns för identifiering. För en säker identifiering bör mätproben placeras i en punkt där koncentrationen av ämnet är lagom hög, det vill säga så att TIC-signalen ligger klart över instrumentens detektionsgräns men inte så hög att masspektrometerns detektor blir alltför övermättad. Lämplig TIC-signal för en topp brukar ligga ungefär i spannet 0,2 – 500 miljoner, men skiljer sig åt beroende på ämne och bakgrund.

HAPSITE-mätning direkt från 40 ml vialer var enkelt att utföra genom provtagning av avgasat ämne från indikeringspappret. Tillräcklig respons uppnåddes med den mindre känsliga PPM-metoden med TIC-signaler för detekterade toppar mellan 0,4-370 miljoner, vilka utan undantag gav korrekt identifiering av HD och GB. För GB och HD började detektorn bli övermättad redan vid TIC-signaler på 80 miljoner respektive 170 miljoner, men korrekt identifiering var ändå möjlig en bra bit över detta. Vid HAPSITE-mätning i fält är det i praktiken inte möjligt att alltid hitta optimal placering av mätproben och ibland får signalstyrkan helt enkelt bli vad den blir. Ofta är det då bättre att låta TIC-signalen bli lite för hög än för låg. Vid mätning ner i vial är mätprobens position mer låst och går inte justera i någon större utsträckning, men är ett bra val av mätmetodik för fältmässiga förhållanden.

Generellt är det vid HAPSITE-analys till stor praktisk hjälp för operatören att först inleda med en *Survey*-mätning för att hitta lämplig placering av mätproben och för att avgöra om PPM- eller PPB-metoden ska användas vid *Analyze*-mätning. Resultaten i denna studie visade att inledande *Survey*-mätning även är att rekommendera för val av mätmetod vid mätning ner i vial. Om *Survey*-mätningen uppvisar minsta lilla signal är generellt PPM-metoden tillräcklig, annars bör PPB-metoden användas. *Survey*-mätning från vial bör dock inte utföras längre än nödvändigt eftersom provtagningsflödet på 100 ml/min innebär att onödigt mycket gasfas suges ut från vialen. Ett bra riktmärke är att ta bort mätproben efter max 20-30 sekunders mätning eller direkt signalen ökar.

Resultaten för similiämnen visade på korrekt identifiering och att TIC-signalerna vid PPM-mätning i vial överlag motsvarade de för GB och HD. DMMP och MES bedöms därför vara lämpliga övningsämnen för HAPSITE-mätning av kemiska stridsmedel på indikeringspapper. Tidsstudien för similiämnen visade att maximal gasfaskoncentration inte hinner uppnås efter fem minuters lagring, men att tiden ändå är tillräcklig för att uppnå korrekt identifiering. Snabb identifiering i fält är ofta högt prioriterat, både vid övning och i skarpt läge. Skulle TIC-signalen visa sig vara för låg finns alternativet att utföra analys med PPB-metoden.

Andra alternativa tekniker för mätning med HAPSITE, utan att först placera indikeringspappret i en vial, kan vara aktuella att använda om instrumentet tas med in i het zon för direkt analys på plats. Här uppvisade PPM-mätning av similiämnen, både med tratt och påse, tillräckligt höga TIC-signaler och korrekt identifiering relativt kort tid efter färgomslag på pappret. De avsevärt lägre TIC-signaler som erhöles vid HAPSITE-mätning med Försvarsmaktens engångstratt jämfört med plasttratt tyder på att PPB-metoden verkar vara att föredra i detta fall. Orsaken till skillnaden i resultat för trattarna är inte utredd. *Survey*-mätning visade sig vara användbart även vid mätning med tratt och påse och rekommenderas därför. Hur länge *Survey*-mätningen utförs spelar här mindre roll, då volymen gasfas som suges ut är relativt liten i jämförelse med den totala gasvolymen under tratten eller i påsen. Generellt är mätning med tratt-och påse enkel att

Titel/Title

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number

FOI Memo 8451

utföra och ger robusta och snabba svar. Om syftet är transport till vidare analys krävs dock att indikeringspapperet läggs i ett provkär, i detta fall en vial, och då är det även mest praktiskt att utföra HAPSITE-mätningen ifrån provkärlet.

Avseende lösningsmedelsextraktion av kemiska stridsmedel från indikeringspapper och efterföljande laboratorieanalys valdes metoder med tanke på snabb och enkel provhantering och att analysen ska kunna utföras med standardinstrument. Med valda metoder kunde kemiska stridsmedel påvisas åtminstone i upp till en vecka, i de flesta fall även efter en månad. Spridningen mellan replikat varierade mellan några procent upp till fyrtio procent, vilket bland annat skulle kunna bero på viss variation i pålagd mängd och i extraktionsutbyte.

Extraktion av kvarvarande mängd kemiskt stridsmedel och dess nedbrytningsprodukter från indikeringspappret sker med ett organiskt lösningsmedel, som dock även löser ut ämnen från indikeringspappret och trästickan. I vilken grad detta sker kan till viss del styras genom val av lösningsmedel, och genom att därefter använda en kombination av kromatografisk separation och masspektrometrisk detektion kan störande ämnen särskiljas från de sökta ämnena. I de aktuella analyserna hade övriga extraherade ämnen liten eller ingen inverkan på resultatet.

Nedbrytningsprodukter av kemiska stridsmedel kan inte analyseras direkt utan kräver kemisk modifiering, så kallad derivatisering, innan analys. I denna studie användes silylering som är en standardmetod vid denna typ av analys. Analys av silylerade prover från torra indikeringspapper påvisade nedbrytningsprodukter vilka kunde användas som komplement vid verifikation av det ursprungliga kemiska stridsmedlet i prover där nivåerna av stridsmedel var låga.

Silyleringsreaktionen är dock känslig för fukt och tillsats av derivatiseringskontroll används för att utvärdera hur väl derivatiseringen gått. Det visade sig att det, trots tillsats av torkmedel i extrakten, kvarstod rester av fukt i flera prover från fuktiga indikeringspapper, och derivatiseringen av nedbrytningsprodukterna fungerade därför inte tillfredsställande.

Upprepning av derivatiseringen med mer reagens kan normalt användas för att förbättra utfallet av reaktionen, men av tidsskäl genomfördes inte detta här. För fältbruk bör alternativa torksätt utvärderas för att förbättra möjligheten att detektera nedbrytningsprodukter i fuktiga prover.

I denna studie har förutsättningarna varit analys av torra och fuktiga indikeringspapper, belagda med 1 µl kemiskt stridsmedel, där lagring och analys skett i rumstemperatur i laboriemiljö. De faktiska förutsättningarna vid provtagning och analys i fält eller efter provtransport till laboratorium har dock ett bredare spann än de undersökta, vilket bör beaktas. Till exempel är det rimligt att anta att mängden provtaget kemiskt stridsmedel på indikeringspapper skiljer sig åt jämfört med denna studie. Vid en brisad med kemiskt stridsmedel kan man anta att de flesta droppar är mycket mindre än 1 µl. Nära källan för krevaden kommer dock nedfallet att bestå av större droppar, vilka kan ha en volym nära 1 µl. Det kan därför antas att förberedd indikering nära nedslagsplatsen kan ge färgomslag motsvarande det som undersökts här. Mycket små droppar, mindre än 1 µl, är svåra att åstadkomma under de experimentella förhållandena i denna studie och någon lägsta gräns för metoden har därmed inte fastställts. Resultaten, både från HAPSITE- och laboratorieanalys, visade dock att det finns stora förutsättningar för identifiering av betydligt lägre mängder. Vid HAPSITE-mätning kan man till exempel välja att utföra analys med PPB-metoden istället för PPM-metoden. Vid analys i laboratorium kan ökad känslighet åstadkommas genom att efter extraktion dunsta bort lösningsmedel så att koncentrationen i proverna ökar, eller genom att använda ett känsligare analysätt. Ökad analyskänslighet kan behövas om man tror att mängden ämne är lägre än i studien, till exempel om färgfläcken på indikeringspappret är liten, om provet lagrats längre tid, och/eller vid våta indikeringspapper.

Avseende låga temperaturer är det en faktor som kan påverka möjligheten att använda metoden på flera sätt. Många av ämnenas fysikaliska egenskaper är direkt beroende av temperatur, till exempel blir senapsgas ett fast ämne redan vid 14 °C, vilket försvårar indikering/provtagning med

Titel/Title

Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number

FOI Memo 8451

indikeringspapper. Även ämnens ångtryck, och därmed koncentrationen i gasfas, minskar vid låga temperaturer, vilket påverkar signalstyrkan vid HAPSITE-mätning. Till exempel minskar mättnadskoncentrationen för GB 25-30 gånger [6] och för HD cirka 150 gånger [7] när temperaturen sjunker från 20 °C till -20°C. Då mätning med PPM-metoden i studien generellt gav höga TIC-signaler vid rumstemperatur, och PPB-metoden är cirka 20 gånger känsligare, finns det dock förutsättningar att utföra analys vid låga temperaturer om PPB-metoden används. Dock tillkommer det faktum att instrumentet endast klarar kyla under begränsad tid och därför bör man om möjligt utföra analys på en mer uppvärmd plats. Extraktion och analys på laboratorium påverkas däremot rimligen inte alls av provtagningstemperaturen i fält.

Beträffande fukt så är det både för fältanalys och laboratorieanalys bäst om mängden fukt i provet kan minimeras då de medför sänkt signal vid HAPSITE-analys och försämrade derivatisering av nedbrytningsprodukter vid laboratorieanalys. Därför bör man, om det finns möjlighet att välja, utföra provtagning med indikeringspapper i torr miljö framför fuktig miljö. Om indikeringspappret är fuktigt efter färgomslag rekommenderas att skaka av synliga vattendroppar innan det placeras i ett provkärl. Vid fuktiga prover bör transporttiden hållas så kort som möjligt och provkärlet förvaras kallt för att minimera eventuell nedbrytning av kemiska stridsmedel.

Med detta arbete som underlag föreslår vi att metoden testas i mer fältmässigt sammanhang, som exempelvis i CBRNE-enheternas skarpövningar, där metodens värde ytterligare kan genomlysas under mer operativa förhållanden. För HAPSITE-analys är en önskvärd utvidgning av metoden att kunna analysera V-ämnen. Pågående utveckling visar att spårmängder av V-ämnen kan identifieras med HAPSITE genom direkt klyvning av provet med silverfluorid. Initiala försök tyder på att denna metodik även går använda för V-ämne på indikeringspapper. Kvarliggande nervgaser kommer också att vara möjliga att analysera utan modifiering med den nya generationens portabla GC/MS-system som nyligen har introducerats och som har ett avsevärt utvidgat analysomfång, [8].

6 Slutsatser

- Indikeringspapper kan användas som provtagare, med inbyggd indikator för HD, GB och VX i upp till en månad om pappret efter färgomslag överförs till en glasvial.
- Metoden kräver inget nytt införande av materiel, då indikeringspapper och provtagningskärl finns på bredd inom FM.
- I fält kan HD och GB identifieras genom analys av vialens gasfas med portabel GC/MS, för att ge taktisk information.
- I laboratorium kan aktuella kemiska stridsmedel identifieras genom extraktion av indikeringspappret och analys med standardmetoder i upp till en månad efter provtagning. Även nedbrytningsprodukter kan analyseras.
- Om möjligt ska fuktiga prover undvikas för bibehållen provintegritet och bättre förhållanden för analys.
- Metoden bör testas i fält för att verifiera användbarheten, till exempel vid lägre temperatur.

Titel/Title
Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number
FOI Memo 8451

7 Referenser

- [1] Försvarets materialverk, FMV (2020) Instruktionsbok C-INDIKERINGSUTRUSTNING 98B /S, M7786-098291, FM2020-5261:4.
- [2] Rittfeldt Lars och Hägglund Lars (2016) Utvärdering av HAPSITE SMART – portabel gaskromatograf/masspektrometer (GC/MS), FOI Rapport Dnr:06-H111.
- [3] Magnusson Roger, Angrén Gabriella, Holmgren Tomas, Mikaelsson Therese och Östin Anders (2019) Utvärdering av HAPSITE Smart Plus för fältanalys av gaser i het zon, FOI Rapport FOI-RH—2174—SE.
- [4] AEP-66 (2015) NATO Handbook for Sampling and Identification of Biological, Chemical and Radiological Agents, 15/04/2015, <https://nso.nato.int/nso/nsdd/main/standards>.
- [5] Östin Anders (2020) Praktiska råd och tillbehör vid fältanalys med HAPSITE, FOI Memo 7449.
- [6] Buchanan James H, Sumpter Kenneth B, Abercrombie Patrice L, Tevault David E (2009) Vapor Pressure of GB, Edgewood Chemical Biological Center, Rapport ECBC-TR-66.
- [7] Buchanan James H, Buettner Leonard C, Tevault David E (2006) Vapor Pressure of Solid Bis(2-chloroethyl)Sulfide, Journal of Chemical and Engineering Data, 51, 1331-1334.
- [8] Magnusson Roger, Angrén Gabriella och Östin Anders (2022) Utvärdering av tre fältanpassade GC/MS-instrument för användning av CBRNE-grupper, FOI Memo H2498.

Bilagor

Bilaga A: Funktion och handhavande av HAPSITE

Bilaga B: HAPSITE - mätning på indikeringspapper i medicinflaska

Titel/Title
Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number
FOI Memo 8451

Bilaga A. Funktion och handhavande av HAPSITE

Kortfattat beskrivet består HAPSITE Smart PLUS av en uppvärmd mätprob som är kopplad till en GC/MS och används för provtagning och analys av gasformiga ämnen. Beroende på val av metod leds gasprovet antingen direkt in i en masspektrometer för analys utan separation (*Survey*-mätning), eller samlas upp i ett koncentratorrör innehållande en gasadsorbent för anrikning av organiska ämnen (*Analyze*-mätning). Vid *Analyze*-mätning hettas därefter koncentratorröret upp och de förångade ämnena leds vidare till en GC-kolonn där de separeras från varandra, för att slutligen detekteras och identifieras i masspektrometern. Identifiering sker genom matchning mot en spektradbabas där HAPSITE AMDIS-biblioteket innehåller cirka 800 ämnen och en perfekt match är 100, NIST-databasen, som finns tillgängligt på instrumentdatorn, innehåller cirka 120 000 ämnen och en perfekt matchning är 1000.

Med ett koncentratorrör installerat finns två olika standardmetoder för mätning tillgängliga, PPM- och PPB-metod. Det som skiljer metoderna åt är tiden för insamling på koncentratorröret, och cirka 20 gånger högre känslighet kan uppnås med PPB-metoden. För båda metoderna inleds provtagningen med att ledningarna först genomspolas under 60 sekunder med den luft som ska provtas innan insamling av prov på koncentratorröret sker. Detta moment utförs för att spola rent rester från föregående prov i ledningar samt fylla på med den luft som ska provtas. Vid mätning hålls normalt mätproben på plats under både genomspolning och provtagning, men i vissa situationer, till exempel vid mätning i små kärl, kan det vara fördelaktigt att låta större delen av renspolningen pågå i omgivande luft innan mätproben placeras i kärlet.

För att responsen vid mätning inte ska falla under ämnets detektionsgräns, och inte heller vara så stark att masspektrometers detektor mätas, bör provtagning ske i en mätpunkt med lagom koncentration. Det normala förfarandet är därför att inleda mätningen med en kort *Survey*-mätning, för att avgöra var signalstyrkan är lagom stor för placering av mätproben och utifrån detta göra valet av PPM- eller PPB-metod till efterföljande *Analyze*-mätning.

Titel/Title
Indikeringspapper som provtagare för fält- och laboratorieanalys

Memo nummer/Number
FOI Memo 8451

Bilaga B. HAPSITE – mätning på indikeringspapper i medicinflaska

Syfte med mätinstruktionen:

Att i fält utföra analys av luftprov på indikeringspapper som använts som provtagare och placerats i medicinflaska (vial) från FM C-indikeringsutrustning 98B /S.

Utrustning:

Utrustning	Fabrikat	Artikelnummer
GC/MS 10 (HAPSITE Smart Plus)	INFICON	M3681-116110
Indikeringspapper 105 (eller motsvarande)		M0775-105010
Medicinflaska 40 ml		M8560-231420



Genomförande:

1. Förbered HAPSITE för mätning.
2. Öppna och ta av locket på medicinflaskan innehållande indikeringspapper med färgomslag. Håll medicinflaskan mot ett underlag.
3. Gör en kort *Survey*-mätning med mätproben ned i medicinflaskans mynning. Vid väldigt litet färgomslag på papperet, uteslut *Survey*-mätning och utför direkt mätning med PPB-metod.
4. Vid utslag med *Survey*-mätning, välj PPM-metod, i annat fall PPB-metod.
5. Starta *Analyze*-mätning och för direkt ned mätprobens mynning i öppningen. Håll kvar under hela provtagningsförloppet.
6. Tillslut medicinflaskan efter mätning.

Om *Analyze*-mätningen inte ger resultat och omgivningstemperaturen är låg kan man värma flaskan och upprepa mätningen.

Torka av (sanera) utsidan av mätproben. Var extra uppmärksam ifall det har funnits risk för kontaminering från medicinflaskans kant.

Vid inledande mätning med indikeringsinstrument ska indikering utföras strax ovanför medicinflaskans mynning för att undvika att gasfasen i flaskan töms.