

Lena Sarholm, Håkan Carlsson, Erik Holmgren,
Mona Brantlind, Magnus Ericsson SU

Detektion av explosivämnen i mark och luft

TOTALFÖRSVARETS FORSKNINGSPENSTITUT

Vapen och skydd

147 25 Tumba

FOI-R--0923--SE

September 2003

ISSN 1650-1942

Användarrapport

Lena Sarholm, Håkan Carlsson, Erik Holmgren, Mona Brantlind,
Magnus Ericsson SU

Detektion av explosivämnen i mark och luft

| | | |
|--|---|--|
| Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut – FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba | Rapportnummer, ISRN FOI-R--0923--SE | Klassificering Användarrapport |
| | Forskningsområde 5. Bekämpning | |
| | Månad, år September 2003 | Projektnummer E 2003 |
| | Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet | |
| | Delområde 51 VVS med styrda vapen | |
| | Författare/redaktör Lena Sarholm Håkan Carlsson Erik Holmgren Mona Brantlind Magnus Ericsson, Sthlm Universitet | |
| Projektledare Lena Sarholm | | Godkänd av |
| Uppdragsgivare/kundbeteckning FM | | Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig |
| Rapportens titel Detektion av explosivämnen i mark och luft | | |
| Sammanfattning (högst 200 ord) Rapporten redovisar hur explosivämnen som läcker ut från minor och OXA kan detekteras i jord- och luftfas med kemiska metoder. Tidigare utvecklad analysmetod med LC-MS har förbättrats med avseende på att lägre detektionsgränser har uppnåtts samt att ett större antal individuella explosivämnen kan analyseras. Analysmetoderna för luft- och jordprover med GC har förbättrats samt analysmetoden för detektion av explosivämnen i vatten. Utvecklingen av en fältmässig GC för detektion av explosivämnen fortgår. Luftprovtagare har utvecklats med olika adsorbenter. En fältmässig lätthanterlig samt batteridrivna provtagningsutrustning för luftprovtagarna har utvecklats. Resultat från migrationsstudier i olika jordarter redovisas. De erhållna kunskaperna som framkommer i projektet används för att utveckla och modifiera de metoder som i dag används för att detektera explosivämnen från minor, OXA och IED (terroristladdningar). | | |
| Nyckelord <i>Detektion, explosivämnen, analys</i> | | |
| Övriga bibliografiska uppgifter | Språk Svenska | |
| ISSN 1650-1942 | Antal sidor: 30 s. | |
| Distribution enligt missiv | Pris: Enligt prislista | |

| | | |
|--|---|-----------------------------------|
| Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba | Report number, ISRN FOI-R--0923—SE | Report type User report |
| | Research area code 5. Combat | |
| | Month year September 2003 | Project no. E 2003 |
| | Customers code 5. Commissioned Research | |
| | Sub area code 51 Weapons and Protection | |
| Author/s (editor/s) Lena Sarholm Håkan Carlsson Erik Holmgren Mona Brantlind Magnus Ericsson Stockholm university | Project manager Lena Sarholm | |
| | Approved by | |
| | Sponsoring agency Swedish Armed Forces | |
| | Scientifically and technically responsible | |
| Report title (In translation) Detection of explosives in soil and air | | |
| Abstract (not more than 200 words) <p>This report describes how explosives leaking out from land mines and UXO can be detected in soil- and air samples with chemical methods. The previous developed analytical method for analysis of explosives using LC-MS has been improved concerning the limit of detection and the present method also include the ability to detect a larger number of explosives.</p> <p>Methods for analysis of explosives in soil, air and water samples using GC have also been improved. The development of a portable GC for detection of explosives in vapour phase is in progress. New air samplers with different kind of adsorbents have been developed. Further, the air samplers can be used with a developed man carried sampling device connected to a battery operated pump.</p> <p>Results from studies of migration in different types of soils are reported.</p> <p>The obtained results in this project is used to further develop and modify the existing detection methods for explosives in land mines, UXO and IED</p> | | |
| Keywords <i>Detection, explosives, analysis</i> | | |
| Further bibliographic information | Language Swedish | |
| ISSN 1650-1942 | Pages 30 p. | |
| Price acc. to pricelist | | |

Sammanfattning

Projektet

Inom projektet Landminsystem: detektion och neutralisation är forskningens huvudinriktning att med kemiska metoder och bakteriella biosensorer detektera explosivämnen som läcker ut från nedgrävda minor och OXA. För att få bättre kunskap om vad som händer när explosivämnen kommer ut i jorden och vad som diffunderar upp i luftfasen har grundläggande studier genomförts för att förstå den påverkan som olika typer av jordarter och miljöer har på de nedbrytningsprocesser som pågår i marken. För att kunna detektera de mycket låga koncentrationerna av explosivämnen och relaterade substanser som förekommer i jord- och luftfas, men även i vattenfas, har nya och känsligare uppberednings- och analysmetoder utvecklats.

Användbarhet

De kunskaper och metoder som framkommer inom projektet används för att utveckla och modifiera de metoder och de utrustningar som i dag används för att detektera låga halter av explosivämnen vid detektion av minor, OXA och IED (Improvised Explosive Devices). För FM är det i första hand kemiska metoder, explosivämnessökande hundar och bakteriella biosensorer. Analysmetoderna för jord- och vattenprover är också lämpliga att använda vid FM miljö- och saneringsarbeten inför överlämning av skjutfältsområden till det civila samhället.

Rapporten redogör för:

- Detektion av explosivämnen
- Fältmässig gaskromatograf för provtagning och analys i fält
- Genereringskammare för väldefinierade halter av explosivämnen i gasfas
- Metod för provtagning och analys av luftprov
- Metodutveckling för analys av vatten
- Metodutveckling för analys av jordprov
- Resultat från migrationsförsök i olika jordarter

Detektion av explosivämnen

Tidigare utvecklad analysmetod har modifierats i syfte att kunna detektera några andra föreningar som är intressanta vid detektion av nedgrävda minor och OXA. Med den modifierade metoden ges möjligheten att jonisera TNT, TNT-relaterade föreningar, Hexanitrostilben (HNS), hexogen (RDX),

oktogen (HMX), pentyl och CL 20 vilket gör det möjligt att uppnå separation och detektion av de individuella föreningarna i olika provmatriser. Den nya analysmetoden som är utvecklad i samarbete med andra FOI-projekt inom institutionen, skall användas som en allmän analysmetod för att detektera de flesta explosivämnen som förekommer i olika matriser såsom jord, vatten och luft i samband med detektion av minor och OXA. Metoden kan också användas för verifieringsanalys av rena explosivämnen, t.ex. för analys av explosivämnesprov från olika minor, samt för bestämning av föroreningar i explosivämnen. Analysmetoderna för jord- och vattenprov är också lämpliga för att kontrollera saneringen av explosivämnen från skjutfält inför överlämning till det civila samhället.

Fältmässig gaskromatograf för provtagning och analys i fält

En fältmässig gaskromatograf (GC) utvecklas för detektion av explosivämnen i fält. Den har konstruerats så att man på ett enkelt sätt ska kunna detektera DNT och TNT genom att ta luftprov över markytan. Genom att ta provet med hjälp av t.ex. en UGV (Unmanned Ground Vehicle) är det möjligt fastställa om ett landområde är minerat, genom att utföra luftprovtagning med åtföljande analys i fält. Vidare kan utrustningen användas för att verifiera träningssök med minhund genom att ta luftprov där hunden markerar. Instrumentet kan också användas för komparativa studier med redan befintlig analysutrustning för explosivämnen, samt för verifiering av bakgrunder på test- och referensfält för upptäckt av kontamineringar. Initialt består detektorn av två delar, en handburen provinsamlingsdel och en stationär analysdel. Analysdelen är utrustad med en GC-detektor som är specifik för föreningar som innehåller kväve och fosfor, vilket medför att den blir mycket känslig och selektiv för TNT och DNT. Detta förenklar provinsamlingen och analys eftersom endast små provvolymmer kommer att krävas. Provtagningsutrustningen är batteridrivna och lätthanterliga.

Genereringskammare för väldefinierade halter av explosivämnen i gasfas

Utvecklingen av en genereringskammare har skett inom ramen för Räddningsverkets projekt. Syftet var att konstruera en kammare för att generera väldefinierade halter av 2,4-DNT, 2,4,6-TNT där dessa ämnen genereras kontinuerligt och simultant. Genereringsanläggningen används för att utvärdera olika typer av luftprovtagare och detektorer för dessa ämnen. Vid utvärderingen erhålls information om luftprovtagarnas kapacitet, om genomslag uppstår vid provtagningen samt minsta halt som kan provtas. Vidare kan man bestämma minsta detekterbara halt för olika typer av detektorer för de aktuella ämnena.

Metod för provtagning och analys av luftprov

Nya och förbättrade provtagnings- och analysmetoder för luftprover med avseende på TNT och relaterade föreningar är utvecklade. Provtagningsmetoderna innebär att nitroaromaterna, t.ex. TNT

och olika isomerer av DNT provtas med pumpad personburen provtagning. Den utvecklade tekniken kan provta DNT och TNT genom att ta luftprov över markytan (samma förfarande som nyttjas för fältmässig GC) och sedan analyseras med hjälp av gaskromatografi. Provtagningsmetoden är utvecklad och validerad och planerad att användas för detektion med minhund, den s.k. REST (Remote Explosive Scent Tracing) metoden. Luftprov tas t ex över ett avgränsat vägavsnitt, t ex 100 m, varefter ett nytt adsorbent sätts i provtagaren. Syftet med tekniken är att ge hundar en bättre förmåga att markera var minor finns genom att de i enskildhet får ”sniffa” på ett adsorbent innehållande explosivämnen, istället för att söka ute på vägen.

Metodutveckling för analys av vatten

En analysmetod för att analysera TNT och relaterade föreningar, Teteryl, RDX (Hexogen) och HMX (Oktogen) i ytvatten och grundvatten har utvecklats. För analysen används High Performance Liquid Chromatography-Massspectrometry (LC-MS). Automatisering har skett genom att upprensning, separation av de ingående kemiska föreningarna samt detektion sker i ett steg.

Metodutveckling för analys av jordprov

Den utvecklade metoden för upprensning och analys av jordprover är känslig, selektiv och robust för extraktion och analys av TNT och relaterade föreningar. Mikrovågsassisterad extraktion är, vid jämförelse med andra existerande metoder, mild och snabb. Ett lösningsmedel som passar till både extraktion, filtrering och applicering på fastfasextraktionskolonn (SPE) har hittats. SPE-steget (Solid Phase Extraction) innebär både upprensning och koncentrerings av provet i ett och samma steg. GC-detektorn ger möjligheter till ökad känslighet på grund av att dess selektivitet för nitroföreningar exkluderar bakgrundsdetektion av ämnen som uppvisar liknande kemiska egenskaper som de sökta föreningarna och som därför inte har sållats bort vid upprensningen av provet. Metoden är väl lämpad för preparering och analys av ett stort antal prover och kan anpassas för automatisering

Innehållsförteckning

| | | |
|----|---|----|
| | Sammanfattning | 4 |
| 1. | Inledning | 9 |
| 2. | Detektion av explosivämnen | 10 |
| 3. | Analys av explosivämnen med | 10 |
| | 3.1 Sammanfattning | 10 |
| | 3.2 LC-MS analys | 10 |
| | 3.3 Vidarutveckling | 11 |
| | 3.4 Resultat | 12 |
| 4. | Fältmässig gaskromatograf | 13 |
| | 4.1 Sammanfattning | 13 |
| | 4.2 Resultat | 14 |
| 5. | Generering av väldefinierade halter av TNT och DNT | 17 |
| | 5.1 Sammanfattning | 17 |
| | 5.2 Principer | 17 |
| | 5.3 Genereringsanläggningens konstruktion | 17 |
| | 5.4 Användningsområde | 18 |
| 6. | Luftprovtagning och analys av luftprov | 19 |
| | 6.1 Luftanalyser | 19 |
| | 6.1.1 Sammanfattning | 19 |
| | 6.1.2 Luftprovtagare | 19 |
| | 6.2 Analysmetod | 22 |
| | 6.3 Fältmässig provtagningsutrustning | 23 |
| | 6.4 Analys av filter med hund | 24 |
| 7. | Vattenanalyser med avseende på TNT, tetryl, RDX och HMX | 24 |
| | 7.1 Sammanfattning | 24 |
| | 7.2 Automatiserad analysmetod | 25 |
| | 7.3 Manuell analysmetod | 26 |
| 8. | Analys av jordprover | 26 |
| | 8.1 Användning av metoden | 27 |
| | 8.2 Vidareutveckling av analysmetoden | 27 |

| | | |
|-----|------------------------------------|----|
| 9. | Migration av TNT i olika jordarter | 28 |
| 9.1 | Resultat | 29 |
| | Referenser | 30 |
| | Tack | 30 |

1 Inledning

Framför allt vid internationella insatser och humanitär minröjning finns det i dag ingen enskild teknologi som kan uppnå den höga detektionsnivå som krävs för ammunitions- och minröjning. Ett sätt att öka detektionssannolikheten är att använda flera detektionsmetoder som bygger på olika teknologier. Teknologier kan användas i samma system i sk multisensorsystem eller för att verifiera varandra. Några teknologier, bygger på att detektera explosivämnen som läcker ut från nedgrävda minor och OXA till omgivande jord och luft. Dessa kan vara kemiska metoder och biosensorer, tex hundar, råttor, bin, bakterier och antikroppar.

De flesta teknologier som för närvarande testas bygger på att använda energi i någon form av det elektromagnetiska spektrat, antingen för att upptäcka strålning (emmission) från minan eller för att projicera energi på minan och mäta reflexionen. Energierna som används spänner över hela det elektromagnetiska spektrat från radiovågor (lång våglängd/låg frekvens) till gammastrålning (kort våglängd/hög frekvens).

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

De erhållna kunskaper som framkommer inom projektet används för att utveckla och modifiera de metoder och de utrustningar som i dag används för att detektera explosivämnen vid detektion av minor, OXA och IED (Improvised Explosive Devices).

2 Detektion av explosivämnen

Trotyl (TNT) är ett i explosivämnessammanhang relativt stabilt ämne framför allt vid lagring och i ammunition samt kompatibelt med många material vilket betyder att det inte sönderfaller eller bildar andra föreningar som påverkar ammunitionens känslighet eller prestanda. Eftersom TNT är relativt stabilt går det att analysera i gaskromatograf som nyttjar temperaturhöjning för separation och analys i gasfas. Alla explosivämnen tål inte de påfrestningar en GC-analys (Gas Chromatography) innebär och därför är LC-MS analys (Liquid Chromatography-Massspectrometry) ett ovärderligt verktyg. Vid LC-MS analys sker separation och detektion i en för föreningarna mindre påfrestande miljö eftersom separationen sker i vätskefas, vilket innebär att analysen kan ske i rumstemperatur. Utförliga beskrivningar på uppdrags- och analysmetoder finns i FOI-R--0585—SE, September 2002: Detektion av explosivämnen.

3 Analys av explosivämne med LC-MS

3.1 Sammanfattning

En tidigare utvecklad analysmetod har modifierats i syfte att detektera flera föreningar som är intressanta vid detektion av nedgrävda minor och OXA. Med den modifierade metoden ges möjligheten att jonisera TNT, TNT-relaterade föreningar, Hexanitrostilben (HNS), hexogen (RDX), oktogen (HMX), pentyl CL 20 vilket gör det möjligt att uppnå separation och detektion av de individuella föreningarna i olika provmatriser. Den nya analysmetoden som är utvecklad i samarbete med andra FOI-projekt inom institutionen för Energetiska material, skall användas som en allmän analysmetod för att detektera de flesta explosivämnen som förekommer i olika matriser såsom jord, vatten och luft i samband med detektion av minor och OXA. Metoden kan också användas för verifieringsanalys av rena explosivämnen, t.ex för analys av explosivämnesprov från olika minor samt för att bestämma föroreningar i explosivämnen.

3.2 LC-MS analys (Liquid Chromatography-Massspectrometry)

Analysutrustningen består av två sammankopplade system, en vätskekromatografidel (HPLC) där de kemiska föreningarna kan separeras med hjälp av kromatografi, samt en detektionsdel som består av en UV-spektrofotometer seriekopplad med en masspektrometer (MS) där föreningarna kan detekteras och kvantifieras (haltbestämmas). HPLC systemet är utrustad med en analyskolonn fylld med en stationär fas "porous graphite column" (PGC) där den kromatografiska separationen sker. I

all kromatografi fördelas komponenterna genom jämvikt mellan två faser. Den ena fasen är stillastående, stationärfasen, och den andra rörlig, mobilfasen. Om mobilfasen är en vätska kallas metoden vätskekromatografi.

Masspektrometern är utrustad med APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) interface (förbindelselänk). Genom att använda ett APCI interface finfördelas mobilfasen från PGC-kolonnen, till små vätskedroppar som därefter får en positiv eller negativ laddning genererad av en elektrisk urladdning. Vätskedropparna indunstas därefter varvid laddningarna överföres till molekylen. De uppladdade molekylerna transporteras till en kammare fylld med helium där de kolliderar och bildar molekylljoner samt fragment. Efter joniseringen detekteras molekylljonerna samt fragmenten varvid information om molekylvikten och strukturen på molekylen erhålls. Genom att använda sig av masspektrometri erhålls en säker identifikation, beroende på att varje substans fragmentiseras efter ett unikt mönster.

3.3 Vidareutveckling av LC-MS metod för analys av explosivämnen

Utvecklingen av analysmetoden för verifieringsanalys av de jordprover som analyserats med GC har fortgått under året och resulterat i en väl fungerande metod. Vid upparbetning av jordproverna med hjälp av fastfasextraktionskolonn (SPE) och åtföljande GC-analys har lösningsmedlet toluen uppvisat optimalt resultat. Jordprover lösta i toluen har emellertid inte kunnat analyserats med LC-MS systemet, beroende på att mängden toluen i mobilfasen kraftigt försämrar den kromatografiska separationen. Vid byte av lösningemedel för provmatrisen indunstas proverna med ett lågt kvävgasflöde. Det är av yttersta vikt att inte provet indunstas till torrhet, eftersom kraftiga förluster av de ingående ämnena då uppstår. För att motverka detta tillsätter man ett lösningemedel som har en mycket högre kokpunkt än det lösningemedel som man vill eliminera, en s.k ”keeper”. Då löser sig provmolekylerna i detta lösningemedel och inga förluster uppkommer. Ett stort antal ”keeper” har utprovats, varvid etylenglykol visat sig uppfylla kraven på bibehållen kromatografi vid LC-MS analysen samt att inga förluster uppkommer vid indunstningen. Den fungerande metoden används kontinuerligt till att verifiera jordprover innehållande TNT samt TNT-relaterade föreningar.

Fortsatt utvecklingsarbete pågår för att förbättra detektionsnivåerna för HMX, RDX och CL 20 samt att detektera pentyl och HNS som ej tidigare kunnat analyserats. Preliminära resultat har visat på att om man blandar in en liten mängd diklormetan i mobilfasen (modifierare) bildas det s.k kloraddukter som kan detekteras med masspektrometern. Detta förfarande förbättrar detektionsnivån för RDX med en faktor 10 samt för Cl-20 med en faktor 5. Fortsatt utvecklingsarbete pågår för att

utvärdera andra modifierare för att uppnå en lägre detektionsnivå för de övriga substanserna. Det har även påvisats att om man ökar flödet av kvävgasen i APCI-interfacet, vars uppgift är att bilda vätskedroppar, reduceras vätskedroppars storlek. Det har en gynsam inverkan på de mer vattenlösliga föreningarna, diaminoderivatet av TNT, och uppvisar en förbättrad detektionsnivå för 2,4 - diamino - 6 - NT med 100 ggr och för 2,6 - diamino - 4 - NT med 10 ggr. De övriga analyserade föreningarna har en bibehållen detektionsnivå. Vid användandet av en analysmetod för rutinanalyser är det av stor vikt att även analysstiden kan förkortas. Genom att värma upp analyskolonnen, där den kromatografiska separationen sker, till 50 °C ökar diffusionen varvid analysstiden kan förkortas. Vid preliminära försök har analysstiden reducerats från nuvarande 45 min till 15 min med bibehållen separation av de ingående substanserna. Pentyl och HNS kan även analyseras i dagsläget genom att mobilfasens kompositionen har optimerats.

3.4 Resultat

De föreningar som analyseras i jordprov är för närvarande TNT och relaterade föreningar. De föreningar som ingår i referensstandarderna som används vid analyserna är dels biprodukter från tillverkningen av TNT, olika isomerer av dinitrotoluen (DNT) men också nedbrytningsprodukter från biologiska processer i marken (aminoföreningar) eller från UV-ljus, trinitrobensen (TNB). Tabellen nedan visar de dektektionsgränser som är aktuella för närvarande.

| Substans | Detektionsgräns i ng |
|------------------------|----------------------|
| 2,4,6 –TNT | 5 |
| 2,3 –DNT | 10 |
| 2,4 –DNT | 4 |
| 2,5 –DNT | 3 |
| 2,6 –DNT | 13 |
| 3,4 –DNT | 32 |
| 3,5 –DNT | 5 |
| 1,3,5 –TNB | 5 |
| 1,2 – DNB | 9 |
| 1,3 – DNB | 12 |
| 1,4 – DNB | 9 |
| 4 - amino - 2,6 - DNT | 66 |
| 2 - amino - 4,6 - DNT | 29 |
| 2,4 - diamino - 6 - NT | 1 |
| 2,6 - diamino - 4 - NT | 14 |
| Pentyl | 199 |
| Tetryl | 42 |
| RDX | 7 |
| HMX | 3 |
| CL 20 | 8 |
| HNS | 3 |

Tabell 1 Detektionsgränser med LC-MS

Nedan visas ett UV kromatogram med toppar från en referensblandning bestående av 21 olika explosivämnesrelaterade föreningar.

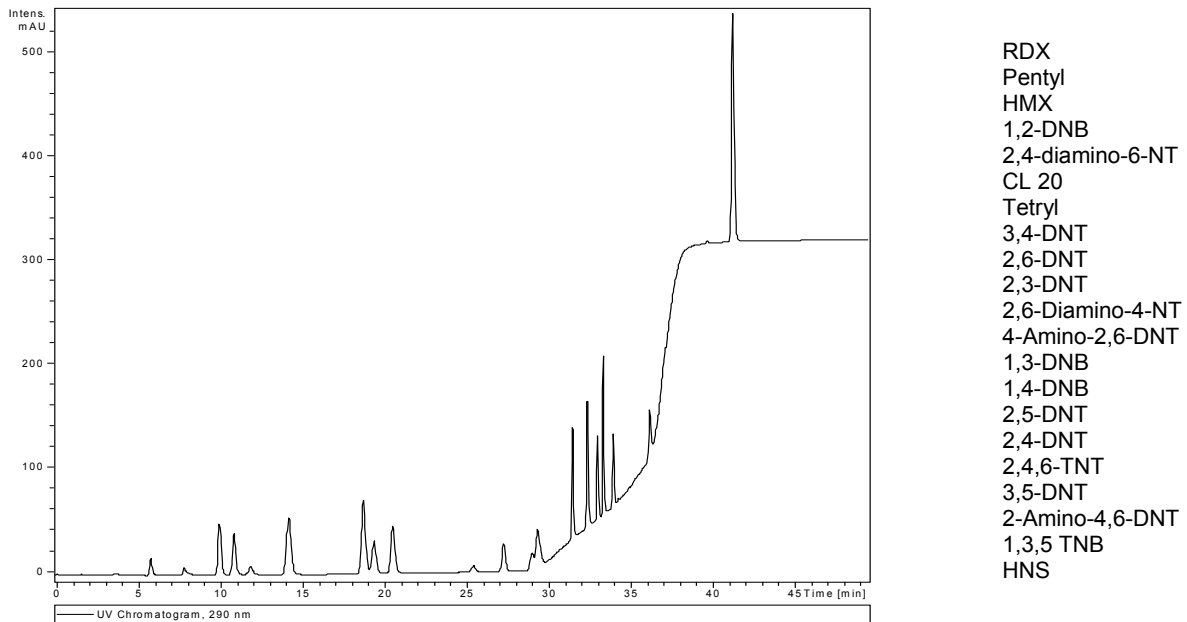


Fig. 1 UV-kromatogram från mix med 21 olika föreningar

4 Fältmässig gaskromatograf

4.1 Sammanfattning

En fältmässig gaskromatograf (GC) utvecklas för detektion av explosivämnen i fält. Den har konstrueras så att man på ett enkelt sätt ska kunna detektera DNT och TNT genom att ta luftprov över markytan. Genom att ta provet från t.ex. en UGV (Unmanned Ground Vehicle) skulle bestämning kunna ske om ett definierat landområde är minerat, genom att utföra luftprovtagning med åtföljande analys i fält. Vidare kan utrustningen användas för att verifiera träningsök med minhund genom att ta luftprov där hunden markerar. Instrumentet kan också användas för komparativa studier med redan befintlig analysutrustning för explosivämnen, samt för verifiering av bakgrunder på test- och referensfält för upptäckt av kontamineringar. Initialt består detektorn av två delar, en handburen provinsamlingsdel och en stationär analysdel. Analysdelen är utrustad med en GC-detektor som är specifik för föreningar som innehåller kväve och fosfor, vilket medför att den

blir mycket känslig och selektiv för TNT och DNT. Detta förenklar provinsamlingen och analys eftersom endast små provvolymmer kommer att krävas. Provtagningsutrustningen är batteridriven och lätthanterlig.

4.2 Resultat

Projektet påbörjades i maj 2001 och utförs huvudsakligen av en forskare vid institutionen för Analytisk kemi, Stockholms Universitet. Från juni till december 2002 utfördes laborativt arbete i full skala med hjälp av en student som utförde sitt examensarbete inom projektet, *ref 1*. Utvecklingsarbetet har under våren bedrivits med reducerad fart på grund av förberedelser inför doktorsexamen men bedrivs för närvarande i full skala.

En gaskromatografidetektor har utvärderats, som lämpar sig väl för detektion av explosivämnen. All metodutveckling sker initialt på en kommersiell GC av standardutförande (**fig. 2**). Detektorn är en termojonisk detektor som uppvisar hög selektivitet för föreningar innehållande kväve och fosfor, vilket innebär att andra föreningar i provmatrisen inte interfererar med detekterade explosivämnen. Styrenheten till GC-detektorn består av ett användarvänligt och robust system som lämpar sig väl för fältmässigt bruk. Ett separationssystem bestående av en kapillärkolonn som uppfyller kravet på bra kromatografi d.v.s. erforderlig separation av de ingående kemiska föreningarna för identifiering och haltbestämning har utvärderats.



Fig. 2 TD-GC system, 1) Gas kromatograf, 2) Termisk desorption, 3) Transfer line, 4) Provtagningsrör och provväxlare

Den termojoniska GC-detektorn uppvisar hög känslighet för nitroaromater, (detektionsnivån är ca 50 fg (50×10^{-15} g) för 2,4-DNT och TNT per prov) vilket medför att endast en liten luftvolym kommer att behövas vid provtagning.

Ett instrument för termisk desorption tillverkat av Perkin Elmer (*fig. 3*) har utvärderats i laboratoriemiljö. I ett första steg (se Steg 1, *fig. 3*) desorberas provet termiskt från luftprovtagaren (*fig. 4*) och återfokuseras i en elektrisk ”kylfälla” (Peltier-kyld) innan provet via en uppvärmd kolonn (transferline) överförs on-line till GC:ns analyskolonn (Steg 2, *fig 3*). Fördelen med detta instrument är att desorbering och fokusering kan styras från samma strömkälla som GC:n, och att koldioxid inte behöver användas för att fokusera provet efter den termiska desorberingen. Instrumentet är utrustat med en autoinjektor med plats för 50 prover, vilket innebär att provtagning och analys kan ske kontinuerligt (*fig. 5*).

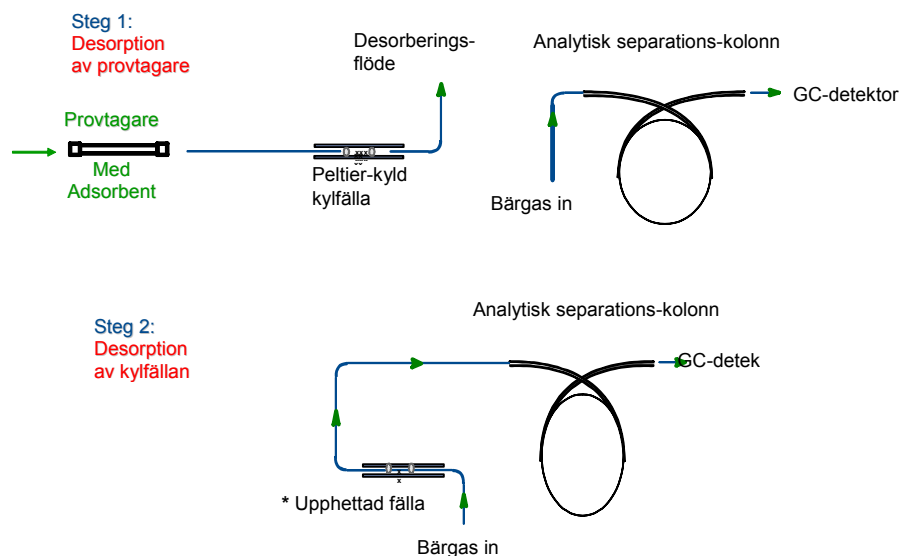


Fig. 3. Systembeskrivning fältmässig GC. * Kylfällan desorberas med omvänt gasflöde.

Den termiska desorptionen har optimerats med avseende på tid, gasflöden samt temperatur för både



Fig. 4 Provtagningsrör

desorbering av provtagningsrör och kylfällan. Metodutvecklingen är nu fokuserad på att öka provtagningskapaciteten genom att öka flödes-hastigheten genom provtagaren. Med traditionella adsorbent är det problem med mottryck vilket medför låg flödes-hastighet genom provtagaren. Experiment med kemiskt modifierad glasull som adsorbent i provtagaren pågår.

Optimering av kromatografin och detektion, för att säkerställa den kvantitativa analysen, har redan tidigare utförts. Vid utvärdering av den fältmässiga gaskromatografen kommer provtagning att



utföras i laboriemiljö med hjälp av genereringsanläggningen (se *Generering av väldefinierade TNT- och DNT-halter i gasfas*) samt vid FOIs testfält i Grindsjön. Preliminära resultat på prov erhållna från genereringsanläggningen uppvisar erforderlig separation av de ingående explosivämnena för den kvantitativa analysen (fig.6).

Fig. 5 Provkarusell samt provväxlare

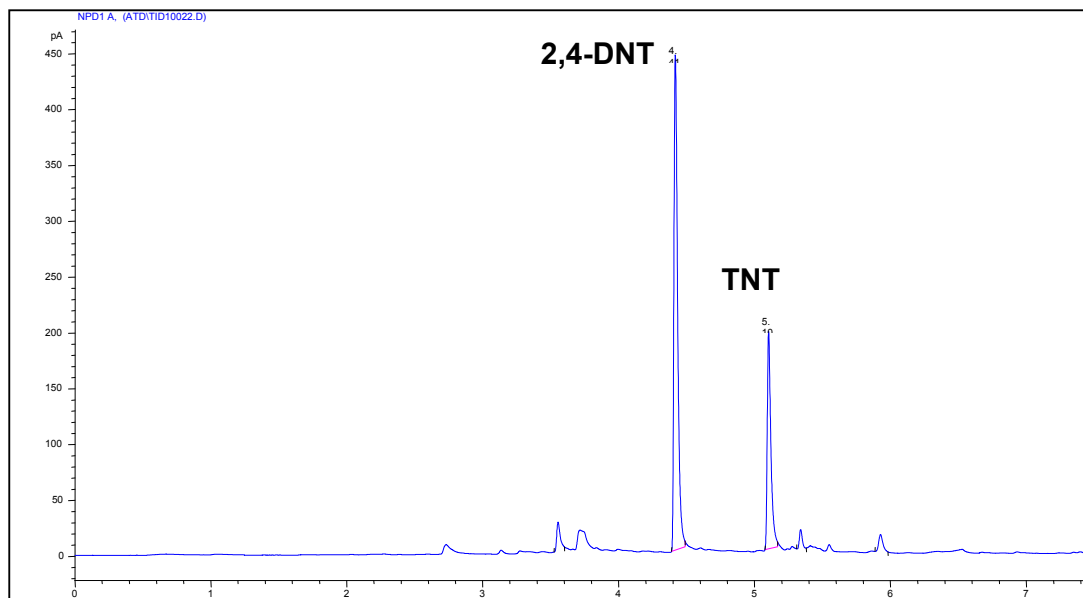


Fig. 6 TD-GC: Kromatogram för prov taget i genereringskammrar

5 Generering av väldefinierade halter av TNT och DNT i gasfas

5.1 Sammanfattning

Utvecklingen av en genereringskammare har skett inom ramen för Räddningsverkets projekt. Syftet var att konstruera en kammare för att generera väldefinierade halter av 2,4-DNT och 2,4,6-TNT där dessa ämnen kan genereras kontinuerligt och simultant. Genereringsanläggningen kommer att användas för att utvärdera olika typer av luftprovtagare och detektorer för dessa ämnen. Vid utvärderingen erhålls information om luftprovtagarnas kapacitet, om genomslag uppstår vid provtagningen samt minsta halt som kan provtas. Vidare kan man bestämma minsta detekterbara halt för olika typer av detektorer för de aktuella ämnena.

5.2 Principer

Principerna för generering av ämnena är följande: Ämnena innesluts i en behållare av tunn teflonfilm som placeras i en filterkammare av poröst rostfritt stål. Genom att man definierar ämnets vikt, permeationshastighet, teflonmaterialet och dess tjocklek, jämnviktskonstant samt temperatur i kammaren kan man bestämma den avgivna halten. Teflonbehållaren omges av ett laminärt luftflöde med en strömningshastighet som är större än ämnets diffusionshastighet för att ämnena ej ska adsorberas på filterkammarens väggar. Efter genereringen tillkommer ett antal spädningsteg. Dessa parametrar har optimerats för att uppnå väldefinierade halter. Genereringskammaren kan även kalibreras med åtföljande analys med hjälp av en gaskromatograf.

5.3 Genereringsanläggningens konstruktion

Cirka 0.5 gram ämne (TNT eller DNT) placeras i en teflonpåse, som sedan svetsas igen med plastsvets. Den förslutna teflonpåsen med innehållande ämnet vägs på en mikrovåg och placeras sedan i en genereringskammare bestående av ett rostfritt metallfilter i en värmemantel, som värms till cirka 75°C. Genom metallfiltret strömmar ren och torr luft med ett flöde av cirka 1 L/min som genom laminär strömning transporterar permeatet av ämnen från teflonpåsen genom ett semipermeabelt rörfiltret i ett rostfritt rör. Det rostfria rörets innervägg håller en temperatur av cirka 150°C. Genom röret strömmar spädluft, som är uppvärmd till 150°C, på utsidan av det semipermeabla filtret. Det semipermeabla membranet släpper igenom spårmängder som blandar sig med spädluften och transporteras vidare för ytterligare spädning med stora mängder luft, vars temperatur och fukthalt kan regleras och kontrolleras. Luftflödet förs vidare till ett provtagningssteg som är utformat för diverse olika provtagningsutrustningar. Sex olika luftprovtagare kan utvärderas samtidigt.

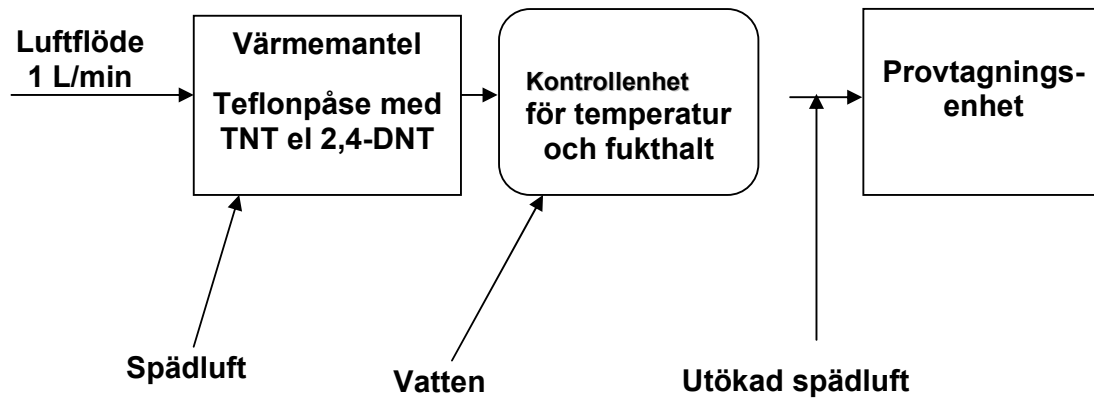


Fig. 7 Principskiss genereringskammare

5.4 Användningsområde

Konstruktionen av genereringsanläggning har slutförts under senare delen av hösten 2002, den har validerats och är numera i drift. Den fungerar väl, reproducerbara halter av 2,4-DNT och 2,4,6-TNT kan genereras och den uppvisar ett stort linjärt område med avseende på genererad halt. Vidare kan man simulera olika miljöer genom att reglera temperatur och fukthalt i provtagningssteget, genom att öka fukthalten erhålls en ökad koncentration i kammaren, vilket väl överensstämmer med fältmässiga miljöer. Den minsta halt av de aktuella explosivämnena som kan genereras är 20 pg/L (1 pg=10⁻¹²g). Anläggningen kan modifieras ytterligare genom att använda tunnare teflonfilm eller att tillföra ytterligare spädluft. Genereringsanläggningen används till att utvärdera den fältmässiga explosivämnesdetektor samt de konstruerade luftprovtagarna (*fig. 7*).

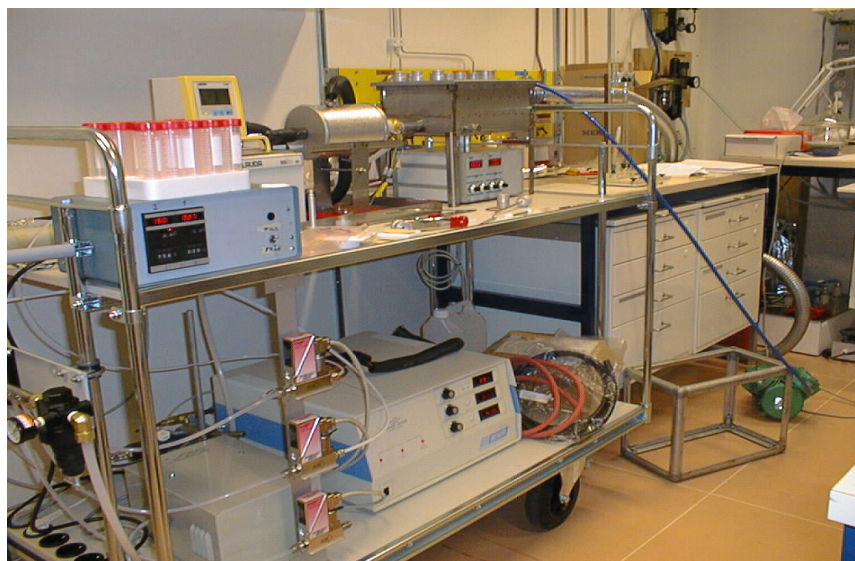


Fig. 7 Genereringsanläggning

6 Luftprovtagning och analys av luftprov

6.1 Luftanalyser

6.1.1 Sammanfattning

Nya och förbättrade provtagnings- och analysmetoder för luftprover med avseende på TNT och relaterade föreningar är utvecklade. Provtagningsmetoderna innebär att nitroaromaterna, t.ex. TNT och olika isomerer av DNT provtas med pumpad personburen provtagning. Den utvecklade tekniken kan provta DNT och TNT genom att ta luftprov över markytan (samma förfarande som nyttjas för fältmässig GC) och sedan analyseras med hjälp av gaskromatografi. Provtagningsmetoden är utvecklad och validerad och planeras att användas för detektion med minhund, den s.k. REST (Remote Explosive Scent Tracing) metoden. Syftet med tekniken är hundar har en större förmåga att markera var minor finns om de i enskildhet får ”sniffa” på ett adsorbent innehållande explosivämnen, istället för ute på ett minfält.

6.1.2 Luftprovtagare

Två olika provtagare för luftprover är utvecklade inom ramen för projektet Filterstudie som är finansierat av Geneva International Centre for Humanitarian Demining (GICHD). Vid utvecklande av provtagare är det av yttersta vikt att provtagaren uppvisar hög prestanda avseende adsorptionskapacitet för att undvika genomslag i provtagaren. Vid användandet av luftprovtagning vid ”area-reduction” kan ett negativt resultat erhållas även om det finns explosivämnen i fältet om ett genomslag i provtagaren uppstår. TNT och DNT definieras som semi-volatila föreningar vilket innebär att en betydande del av ämnena övergår i gasfas vid rumstemperatur. TNT och DNT befinner sig således i en jämnvikt mellan gasfas och adsorberade på partiklar i luften över ett minfält. Det innebär att ett krav på en luftprovtagare är att den kan samla in de målsubstanser som befinner sig både i gasfas samt adsorberade på partiklar.

Fördelen med de utvecklade luftprovtagarna är att det är möjligt att kemiskt analysera de explosivämnen som adsorberats (insamlats) i provtagaren. Därigenom erhålls information om vilka individuella explosivämnen som återfinns i luften över ett minfält samt vid vilka koncentrationer. Den erhållna informationen är även viktig vid upplärning av minhundar, eftersom det går att fastställa vilka explosivämnen som minhundarna markerar positiv för vid minröjning.

Provtagare 1: Den består av en 10 cm lång provtagare som kan anslutas till en personburen batteridrivna pump. Provtagaren innehåller ett fastfasadsorbent i en mycket kort kolonn, (*fig 8*). Fördelarna med denna typ av provtagare är att ett fastfasadsorbent uppvisar en hög kapacitet vid adsorbering av flyktiga substanser samt att man erhåller en snabb och selektiv extraktion. Efter provtagningen kan provet desorberas/extraheras genom att provet elueras med lösningsmedel genom kolonnen. Extraktion är den första steget för att separera och isolera målstanser från provmatrisen (t.ex luftpartiklar, vatten, jord etc.) och är oftast mycket grov, d.v.s. även många oönskade substanser följer med i den fraktion som innehåller målstanserna.

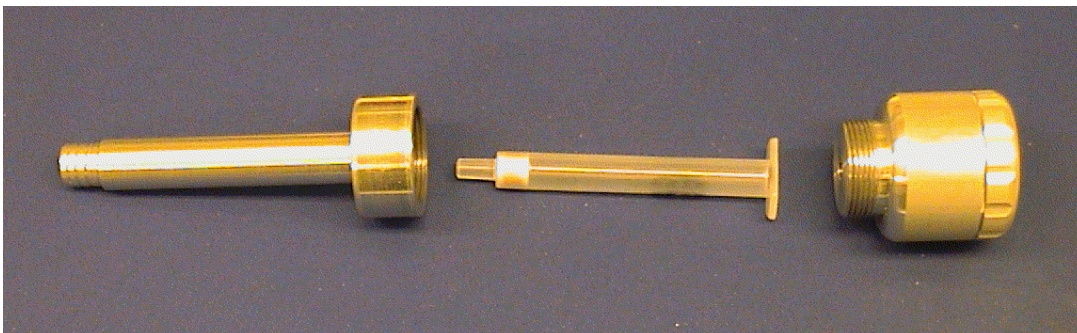


Fig.8 Luftprovtagare 1 med fastfasadsorbent.

Genom att använda detta fastfasadsorbent retarderas inte flertalet av de icke önskade komponenterna i luftprovet, utan elueras direkt ur kolonnen vid extraktionen med ett lösningsmedel. Efter anrikningen på SPE-kolonnen, elueras explosivämnen ut genom att man använder ett lösningsmedel som löser dessa föreningar väl.

Provtagaren uppvisar selektivitet avseende extraktion av TNT, DNT-isomerer och DNB (Dinitrobenzen) vilket också gör att den kemiska analysmetoden förenklas. Eftersom provtagningen kommer att ske med batteridrivna personburen provtagning, vilket innebär små provvolym, krävs en känslig analysmetod. Analysen av den eluerade fraktionen sker med gaskromatografi, utrustad med en mycket känslig nitrospecifik detektor, med en detektionsnivå som understiger 1 pg (10^{-12} g) per analys. Till provtagaren har en provtagningsträtt konstruerats för att underlätta provinsamling (*fig. 9*). Denna provtagare har utvärderats i laboriemiljö samt på FOIs testfält i Grindsjön och goda resultat har uppnåtts. Nackdelen med att använda ett fastfasadsorbent vid luftprovtagning är att provtagaren uppvisar ett högt mottryck, vilket innebär att provtagningens kapacitet reduceras. För denna provtagare erhålls ett maximalt luftflöde genom provtagaren på 3 L/min oavsett pumpens kapacitet. Denna provtagare lämpar sig väl i miljöer med hög luftfuktighet, *ref 2*.



Fig. 9 Provtagare 1 ansluten till provtagningssträtt och batteridrivna luftpump.

Provtagare 2: En ny typ av provtagare (*fig. 10*) som kan användas för höga luftflöden för att underlätta provinsamlingen av explosivämnen är utvecklad och validerad. En högvolumsprovtagare uppvisar en mängd fördelar, bl.a förkortas provtagningstiden, explosivämnen som återfinns i låga halter kan detekteras i samband med den efterföljande kemiska analysen samt att en större mängd av de provtagna explosivämnena kan insamlas, vilket förenklar den kemiska analysen. Provtagaren består av ett tunt filter (47 mm i diameter) med hög adsorptivitet för nitroaromer (*fig. 11*). Det innebär att mottrycket vid provtagningen reduceras drastiskt och flöden upp till 25 L/min kan erhållas, vilket reducerar provtagningstiden betydligt. Provtagaren har utvärderades med genereringsanläggningen och uppvisade hög prestanda m.a.p provtagningskapacitet. Vid en provtagningsstid på 14 timmar, vilket resulterade i en provtagen volym på 9 m³ samt en halt på 4500 ng (1 ng=10⁻⁹ g) av TNT resp. 2,4-DNT, erhöles inget genomslag i provtagaren, d.v.s inget av explosivämnena frigjordes från filtret och passerade med luftflödet genom provtagaren, *ref 3*.

Vid en testanläggning, där en landmina har placerats nergrävd i jorden har koncentrationer på 0,2 ng/L av 2,4-DNT samt 1 pg/L av TNT uppmäts i luften över marken. Det innebär att med denna högvolumsprovtagare är provtagningskapaciteten för 2,4-DNT 3 ng/min och för TNT 15 pg/min, *ref 4*.



Fig. 10 Luftprovtagare 2 för högvolymsprovtagning



Fig.11 Provtagare 2 med filter

6.2 Analysmetod

En enkel, billig och snabb analysmetod har utvecklats för filtren. Filtren placeras i den övre delen av extraktorn (*fig.12*) några milliliter av ett organiskt lösningsmedel tillsätts och vakuum appliceras på extraktorn. Då tvingas lösningsmedlet att passera genom filtret och de adsorberade explosivämnen extraheras ut från filtret och kan uppsamlas i en vial som är placerad i den nedre delen av extraktorn. För att minimera lösningsmedelsåtgången, vilket underlättar den kemiska analysen, kan med fördel en alternativ extraktionsmetod användas genom att filtret rullas ihop och placeras i botten av tom SPE behållare. Vid användandet av denna metod erfordras endast några få milliliter av lösningsmedel för att extrahera ut explosivämnen från filtret. Provvolymer av extrakt i vialen kan reduceras, om så erfordras med kvävgas, innan den slutliga analysen utförs med GC-TID. Detta förfarande kan appliceras på båda metoderna. Vid användandet av dessa analysmetoder erhålls höga utbyten för TNT och DNT-isomerer.



Fig. 12 Extraktionsutrustning för luftfilter

6.3 Fältmässig provtagningsutrustning

Båda utvecklade provtagarna kan monteras med hjälp av en snabbkoppling på en för ändamålet konstruerad provtagningsutrustning med justerbart handtag tillverkad i aluminium med en vikt på 0.5 kg (*fig.13*). Provtagningsutrustningen kan anslutas till en personburen batteridrivna pump med en provtagningskapacitet på 30 L/min och en vikt på 5 kg. Pumpen kan förvaras i en ryggsäck under provtagningen.



Fig. 13 Fältmässig provtagningsutrustning

6.4 Analys av filter med hund

Förutom att dessa filter går att kemiskt analysera och därigenom faställa om ett område är kontaminerat av explosivämnen eller är minerat, går tekniken att kombinera med s.k REST hundar. För att underlätta för hunden att detektera de explosivämnen som adsorberats på filtret/adsorbentet har en termisk desorberingsenhet konstruerats (*fig.14*).

Provtagaren placeras med en snabbkoppling i den termiska desorberingsenhet, en varm luftström vid en temperatur på upp till 40°C, tillåts passera provtagaren i motsatt riktning till provtagningsflödet. Genom att använda denna teknik ökar explosivämnenas flyktighet och de frigörs lättare från filtret/adsorbentet och därigenom ökar koncentrationen av explosivämnena i luften över filtret och hundarna detektionsförmåga ökar.

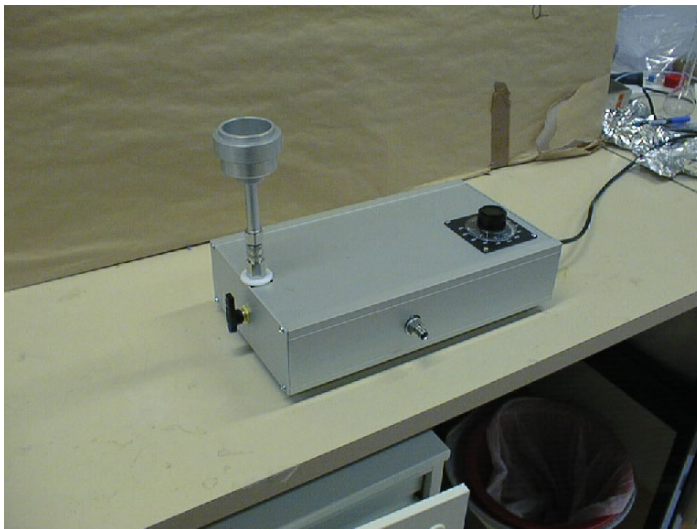


Fig.14 Termiska desorberingsenhet

7 Vattenanalyser med avseende på TNT, tetryl, RDX och HMX

7.1 Sammanfattning

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

7.2 Automatiserad analysmetod

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

Vattenprovet injiceras i en 10 ml injektions-loop och med hjälp av en vätskekromatografipump (Pump 1, *fig.15*) pumpas provet, med destillerat vatten som transportmedium, genom ett filter (FRIT) för att förhindra partiklar från vattenprovet att nå analysystemet. Därefter styrs vattenfasen med en ventil, som kan ställas in i olika positioner, till utlopp eller inlopp på RAM-kolonnen där explosivämnena adsorberas. Sedan införs i systemet ett organiskt lösningsmedel, med hjälp av vätskekromatografipump 2 och via en ventil, till RAM-kolonnen. Den fraktion av explosivämnena som desorberas från RAM-kolonnen, pumpas via en ledning till separationskolonnen för separation och därefter sker en identifiering och kvantitativ analys av föreningarna med hjälp av masspektrometri, *ref 5*.

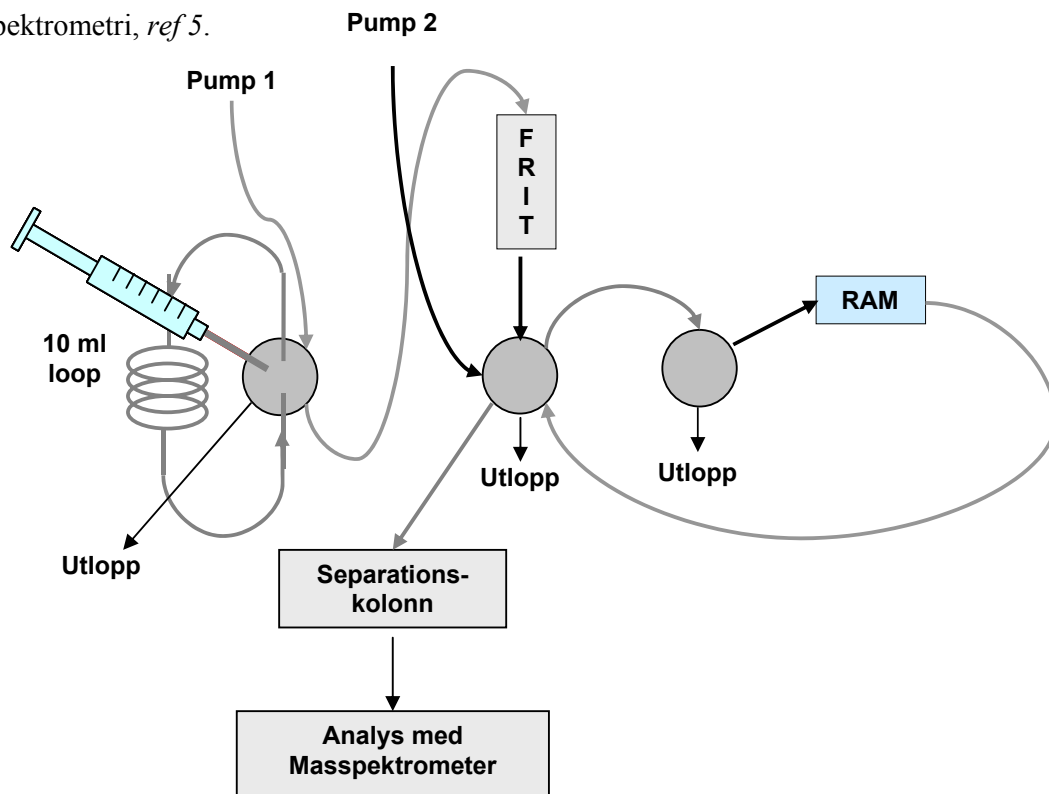


Fig. 15 Principskiss, automatiserat system för vattenanalys

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

7.3 Manuell analysmetod

En enkel, snabb och billig analysmetod är att använda SPE, samma fas som för jordprover. Denna fas retarderar explosivämnena när vattenfasen passerar kolonnen, sedan eluerar man ut explosivämnena med toluen. Därefter evaporerar man toluen med kvävgas och tillsats av etylenglykol för att inte provet ska indunsta till torrhet med förluster av explosivämnena som följd. Detta förfarande görs före den slutliga analysen med LC-MS, så att inte toluen ska interferera med provmatrisen. Metoden kan appliceras på ytvatten samt grundvatten i områden kontaminerade av explosivämnen t.ex. ”pink water”.

8 Analys av jordprover

Den utvecklade metoden för upparbetning och analys är känslig, selektiv och robust för extraktion och analys av TNT och relaterade föreningar i jordprov. Analysmetoden består i korthet av mikrovågsassisterad extraktion, filtrering, upparbetning med fastfasadsorbent (SPE) samt kvantitativ analys med GC utrustad med en nitrospecifik detektor. Mikrovågsassisterad extraktion är, vid jämförelse med andra existerande metoder, mild och snabb. Ett lämpligt lösningsmedel som passar till både extraktion, filtrering och applicering på fastfasextraktionskolonn (SPE) har visat sig vara vatten buffrat till pH 8. Genom att använda sig av vatten får man en effektiv extraktion med mikrovågor och kan undvika icke miljövänliga lösningsmedel. Efter filtrering av jordproverna för att undvika partiklar appliceras den buffrade vattenfasen innehållande målsubstanserna på en SPE. SPE-steget innebär både upprening och koncentrerings av provet i ett och samma steg. Därefter elueras TNT och relaterade föreningar ut från SPE-kolonnen med 600 µl toluen samt 1 ml aceton, sedan evaporeras aceton med kvävgas. Ett stort antal olika SPE adsorbent har utvärderats, i nuläget uppvisar NEXUS högst prestanda, vilket resulterat i utbyten på upp till 100% för alla föreningar utom för de två diaminonitrotoluen i olika jordmatriser. De lägre utbytena av diaminonitrotoluen beror på att de är mer polära än de övriga substanserna och därigenom mer vattenlösliga varvid SPE adsorbentet ej kan retardera dessa föreningar vid upprening. De olika jordmatriser som utvärderats är sand, morän, magnetit, laterit samt lera. Efter koncentrerings placeras proverna i en autoinjektor för automatisk analys med GC. Den nitrospecifika GC-detektorn ger möjligheter till ökad känslighet

p.g.a. att dess selektivitet för nitroföreningar exkluderar bakgrundsdetektion av ämnen som uppvisar liknande kemiska egenskaper som de sökta föreningarna och som därför ej har sållats bort vid uppreningen av provet. Känsligheten vid analys ligger generellt på pg-nivå/g jord för TNT och relaterade föreningar (**Tab. 2**). Utförlig beskrivning av upparbetning av jordprov Se FOI-R-0585-SE.

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

Tab. 2 Analysmetodens minsta detekterbara halt

8.1 Användning av metoden

Metoden är väl lämpad för preparering och analys av ett stort antal prover och används nu rutinmässigt för en månad jordprover. Extraktion och upparbetning sker dagtid och analys med GC utföres påföljande natt, metoden har en kapacitet på 30 prover/dygn. Metod för beredning av prov som efter analys med GC överlämnas för verifieringsanalys med LC-MS är utarbetad (*se LC-MS*). Lösningemedlet från GC-analysen byts ut p.g.a. att det interfererar i separationen av föreningarna vid LC-MS analysen. Metoden har använts för analys av prover som inkommit från Räddningsverkets testfält i Kroatien och för jordprover från Afghanistan och Bosnien inom GICHDs Mine Detection Dod Study. Vidare har prover analyserats från APOPOs testfält i Tanzania och testfält i Kambodja.

8.2 Vidareutveckling av analysmetoden

Arbete pågår med att öka känsligheten vid detektion av explosivämnen i olika provmatriser, att förkorta analysstiden samt att erhålla en robustare analysmetodik. För detta ändamål har en ny Agilent gaskromatograf införskaffats eftersom befintlig utrustning används för fortlöpande kemiska analyser av jordprov. Även en utvärdering av nya SPE adsorbent pågår för att öka utbytet av diaminonitrotoluen.

Genom att använda sig av en speciell injektor till GC med benämningen PTV "Programmed-Temperature Vaporizer", kan avsevärt större provvolymmer injiceras i GC:n. Med en GC utrustad med standard injektor injiceras normalt 1 µl, att jämföra med en GC utrustad med PTV där volymer på upp till 800 µl kan injiceras. Det innebär att känsligheten kan ökas med upp till 800 ggr. Analystiden kan förkortas genom att använda sig av "high-speed chromatography". Det innebär att man använder korta kapillärkolonner med liten innerdiameter och tunn fastjocklek. Detta är av intresse för rutinanalyser av explosivämnen i jordprover. Den ökande känsligheten är av yttersta vikt vid analys av luftprover i minerade områden. Genom att använda sig av Agilent-GC:n behöver man inte montera en förkolonn mellan injektorn och analyskolonnen, vilket undelrättar den manuella hanteringen av analysarbetet och man erhåller ett robustare system. Detta utvecklingsarbete utföres under hösten 2003 av en examensarbetare på institutionen för analytisk kemi vid Stockholm Universitet.

9 Migration av TNT i olika jordarter

I FOI testfält har nedgrävda "lådor" med sju olika jordarter placerats för att bedriva migrationsstudier av TNT som läcker ut från minor. Två truppminor har placerats på två olika djup i varje låda (3 och 10 cm). Minorerna är försedda med stödpropp i tändarhålet. En väderstation som kontinuerligt mäter väderdata har placerats i området. De väderdata som mäts är nederbörd, luftfuktighet, vindstyrka och riktning samt luft och marktemperaturer. Tyvärr har stationen varit ur funktion vid olika tillfällen på grund av åsknedslag.

Lådorna avgränsas mot omgivande mark med fiberduk. Runt lådorna har diken grävts för att föra undan regnvatten. Inga åtgärder har gjorts med att avlägsna ogräs o dyl som har kommit upp i lådorna. De jordarter som har utplacerats är lera, magnetit, laterit, fin och grov sand samt fin och grov morän.

Minorerna placerades ut under september 2000. De första proverna togs i oktober 2001, nästa provtagning var september 2002. Under 2003 har prover tagits under april och juli.

Jordproven är tagna över minorerna och i fyra punkter på en cirkel 10 cm från minans mittpunkt samt i en del fall fyra prover 20 cm från minans mittpunkt. Jordprov från olika jordarter har upparbetats med hjälp av metoden som är framtagen för extraktion av jordprov. Analys har skett med GC och resultaten har verifierats med LC-MS.

9.1 Resultat

Analyser utförda på jordprov tagna efter ett år visar att det finns TNT, 2,4-DNT och aminoföreningar i samtliga jordarter. Amino- och diaminoföreningarna bildas vid biologisk nedbrytning av TNT i jord. Dessa föreningar är vattenlösliga varvid de kan transporteras bort vid regn och med smältvatten. Denna parameter försvårar kartläggningen av TNT:s omvandling till aminoföreningar i olika jordarter, vilket innebär att slutsatser vid komparativa studier mellan olika jordarter är högst begränsat.

Vid analyser av jordprover tagna efter ett år var halterna av TNT högst i lera (10-3000 ng/g) och magnetit (10-1200 ng/g), motsvarande halter för DNT var i lera (10-600 ng/g) och i magnetit (40-1200 ng/g). Dessa värden har uppmätts i prov tagna direkt över minorna.

Efter två år har halten minskat för TNT i lera till (10-110 ng/g) och för DNT (16-56 ng/g) och halten TNT i magnetit är (16-30 ng/g) och DNT är (7-47 ng/g). Halten av aminoföreningar är ca 430 ng/g över minan i lera men inga aminoföreningar har nu hittats i magnetiten.

Efter 2,5 år i lera har halten TNT sjunkit drastiskt till 10 ng/g 10 cm från minan och DNT ligger på ca 7 ng/g 10 cm från minan. Inga substanser har hittats 20 cm från minan.

I magnetiten hittas efter 2,5 år inga substanser över minan men 10 cm från minan i en riktning finns 14 ng/g TNT, 50 ng/g DNT och 250 ng/g aminoförening. 20 cm från minan finns 40 ng/g DNT och 8 ng/g TNT.

I stort sätt bildas 4-a-2,6-DNT och 2-a-4,6-DNT i alla jordarter. I laterit bildas även 2,6-dia-4-NT i större mängd än i övriga jordarter. Efter vinterperioden har dock halterna av samtliga aminoföreningarna sjunkigt.

För samtliga jordarter gäller också att den högsta halten av någon förening som hittats 20 cm från minorna ligger på ca 30 ng/g.

Enda slutsatsen som hittills kan dras av detta är att TNT omvandlas till amino- och diaminoföreningar vilka spolas bort och kan därför inte kvantitativt analyseras. DNT som är flyktigare än TNT (100 ggr) avdunstar till gasfas, därför minskar halterna av denna förening i jordfasen. DNT är stabilare än TNT och omvandlas inte till amino-föreningar.

Referenser

1. Trace analysis of Explosives in Air Samples by Automated Thermal Desorption-gas chromatography.
Ana de Diego, Examensarbete
2. Enhanced Detection of Nitro aromatic Explosive Vapours Combining Solid Phase Extraction Air Sampling, Supercritical Fluid Extraction, and Large-Volume Injection-GC
Ramón Batlle, Håkan Carlsson, Petter Tollbäck, Anders Colmsjö, Carlo Crescenzi
Analytical Chemistry, 2003, 75, 3137-3144
3. Determination of nitroaromatic compounds in air samples at femtogram level by using C₁₈ membrane extraction online with LC-MS.
C. Sánchez, H. Carlsson, A. Colmsjö, C. Crescenzi, R. Batlle
Analytical Chemistry, 2003, 75, 4639-4645
4. Analysis of Explosive-Related Chemical Signatures in Soil Samples Collected near Buried Land mines
V. George et.al. U.S Army Engineer Research and Development Center. ERDC TR-00-5, 2000
5. Analysis of nitroaromatics explosives and related compounds in water.
Juan Albiñana, Examensarbete

Tack

Detta projekt har bedrivits i samarbete med institutionen för analytisk kemi vid Stockholm Universitet. Följande personer har deltagit: Juan Albiñana, Ramón Batlle, Anders Colmsjö, Carlo Crescenzi, Ana de Diego, Rolf Johansson, Rune Jansson, Cristina. Sánchez och Petter Tollbäck