

Testing av metoder for hurtigpåvisning av forurensning fra eksplosiver

Tove Engen Karsrud, Marthe Petrine Parmer, Arnt Johnsen,
Bjørn Henrik Aaserud og Silje Vasseng Nordås

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

20. august 2009

FFI-rapport 2009/01499

108902

P: ISBN 978-82-464- 1636-6

E: ISBN 978-82-464- 1637-3

Emneord

Eksplosiver

Forurensning

Deteksjon

Feltinstrumenter

Godkjent av

Kjetil Sager Longva

Prosjektleder

Jan Ivar Botnan

Avdelingssjef

Sammendrag

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) har de siste årene foretatt undersøkelser av eksplosivforurensning fra ammunisjon i skyte- og øvingsfelt. Dette er en tidkrevende og kostbar prosess som inkluderer prøvetaking i felt, prøveoppbeidelse i flere steg, og kjemisk analyse og resultatbearbeiding. Det er ønskelig å finne og evaluere ulike metoder som raskere kan identifisere rester av eksplosiver og eventuelt si noe om mengden. Dette vil være til stor hjelp ved prøvetaking i felt for å sikre at prøver blir tatt i de områdene der en kan forvente å finne mest rester av eksplosiver.

Flere metoder er testet ut og resultatene for disse blir presentert i denne rapporten. Metodene baserer seg på forskjellige teknikker for å identifisere eksplosiver.

E3500 er en håndholdt eksplosivdetektor som skal kunne detektere eksplosiver både i dampform og som partikler. Påvisningen baseres på termo-kjemiluminesens der termisk nedbrytning av eksplosivene fører til dannelse av NO_2 , som reagerer med det fluoriserende stoffet luminol og danner lys. E3500 viser seg å være lite anvendbar i sniffermodus da den ikke gir utslag på jordprøver med høye konsentrasjoner av eksplosiver eller rene eksplosiver. I partikkelmodus er E3500 godt egnet til å detektere selv lave konsentrasjoner av eksplosiver i jord.

Expray er en teknikk basert på kolorimetrisk deteksjon. Expray-settet består av tre typer spraybokser, med ulike reagenser som vil reagere med eksplosiver og gi ulike farger for de forskjellige eksplosivene. Expray fungerer bra ved identifisering av ukjente eksplosivbiter som en finner ute i felt. Settet egner seg mindre bra på jordprøver som inneholder eksplosiver på grunn av fargeforstyrrelser fra jorda. Analyse på ekstrakter fra forskjellige løsemidler, har heller ikke vist seg å være egnet.

zNose 4200 er en bærbar mini gasskromatograf (GC) designet for å detektere ulike forbindelser fra jord, luft og vann, og er i så måte ikke unik for eksplosiver. Men zNose beskrives som spesielt sensitiv overfor stoffer med lavt damptrykk, noe som korrelerer bra med eksplosiver siden de har lave damptrykk. På grunn av problemer med bruken av zNose, ble det i denne omgang kun gjennomført en overfladisk testing for deteksjon av eksplosiver. Ut fra de få testene som ble gjort, ser det ut til at dette instrumentet kan egne seg for deteksjon av f.eks TNT. En grundigere testing av dette instrumentet vil bli utført senere.

Det er også foretatt undersøkelser om eksplosiver kan detekteres med hyperspektrale kameraer. Resultater fra disse forsøkene vil bli redegjort for i en egen rapport.

Hunder er et redskap som kan benyttes til å finne eksplosiver. FFI holder seg oppdatert på dette fagområdet for å vurdere om hunder kan brukes til deteksjon av eksplosiver i skyte- og øvingsfelt.

English summary

The Norwegian Defence Research Establishment (FFI) has in recent years investigated the level of contamination from explosives and propellants in shooting ranges. This is a time-consuming and expensive procedure which includes sampling in field, several stages of sample preparation, chemical analysis and evaluation of the results. It is desirable to find and evaluate different methods which quickly can identify energetic materials from munition and possibly quantify them. This will be helpful to make sure that sampling will be performed in areas where most of the residues are located.

Several methods are tested and evaluated and the results are presented in this report. The methods are based on different techniques to identify and measure energetic materials from munitions.

E3500 is a hand held explosive detector capable of operating in vapour as well as in particle mode. The detection technology relies on thermal decomposition of explosives yielding to the formation of chemicals which specifically react with luminol to generate light. The E3500 has shown not to be applicable in the vapour mode. The instrument did not respond to either pure explosives or soil samples with high levels of explosives. When operating in particle mode the E3500 detects even low concentrations of explosives in the soil samples.

Expray is a technique based on colorimetric detection. The expray kit consists of three aerosol cans, each of which contains reagents that will react with explosive residues and give easily discernable color change. Expray is good at identifying unknown pure explosive residues found out in the field. The kit is less applicable at analyzing soil samples that contain explosive residues because of interference from the color of the soil. The Expray kit could not detect explosives in soil extracts from different solvents.

zNose 4200 is a portable mini gas chromatograph (GC) designed to detect various compounds from soil, air and water and is not specific for explosives. zNose is, however, particularly sensitive for compounds with low vapour pressure which complies well with explosives. The testing with zNose was limited due to technical problems with the instrument. But the few results indicate that the instrument can detect TNT in a vapour mode. A thorough testing of the instrument will be performed later.

Some testing has been conducted with hyperspectral cameras in order to investigate their ability to separate emissions from explosive particles from that of the surroundings. These results are presented in a separate report.

Dogs can be used for detection of explosives. FFI will continuously follow the development in this research area in order to evaluate the application of dogs for detection of explosives in shooting ranges.

Innhold

1	Innledning	7
1.1	Bakgrunn	7
1.2	Aktuelle metoder	8
2	Hurtigpåvisningsmetoder	10
2.1	Hyperspektralt kamera	10
2.2	E3500 håndholdt eksplosivdetektor	10
2.3	zNose 4200	11
2.4	Expray	12
3	Eksperimentelt	14
3.1	Hyperspektralt kamera	14
3.2	E3500	16
3.2.1	Sniffermodus	16
3.2.2	Partikkelmodus	17
3.3	zNose 4200	18
3.4	EXPRAY	19
3.4.1	Testing av rene eksplosiver	19
3.4.2	Testing av jordprøver med eksplosiver	19
3.4.3	Ekstraksjon av jordprøver med vann, metanol og aceton	19
3.4.4	Testing av eksplosivstandarder	19
4	Resultater og diskusjon	20
4.1	Hyperspektralt kamera	20
4.2	E3500	21
4.2.1	Sniffermodus	21
4.2.2	Partikkelmodus	23
4.2.3	Oppsummering av resultater for E3500	24
4.3	zNose 4200	24
4.4	Expray	25
4.4.1	Deteksjon av rene eksplosiver	25
4.4.2	Deteksjon av eksplosiver i jordprøver	26
4.4.3	Ekstraksjon av jordprøver med vann, metanol og aceton	28
4.4.4	Testing av eksplosivstandarder	29
4.4.5	Testing i felt	30
5	Oppsummering og videre arbeid	31

5.1	Hyperspektral avbilding	31
5.2	E3500	31
5.3	zNose 4300	32
5.4	Expray	32
	Referanser	33
	Forkortelser	34

1 Innledning

1.1 Bakgrunn

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) har i de siste årene arbeidet med karakterisering av eksplosivforurensning fra ammunisjon i Forsvarets skyte- og øvingsfelt [1;2]. Forurensning av eksplosiver er svært heterogent fordelt og forekommer i form av partikler med ulike størrelser [3]. Størrelsen og mengden av slike partikler er avhengig av type ammunisjon som er anvendt og graden av omsetning. Ufullstendige detonasjoner kan føre til at betydelige mengder av eksplosivene blir liggende på bakken (opptil 10 %), også som større klumper [4]. En fullstendig detonasjon gir derimot en omsetning på 99,9997 % av eksplosivene. Det blir derfor svært lite rester igjen ved slike tilfeller og eksplosivpartiklene er små ($< 50 \mu\text{m}$) [1;4]. Dette kan allikevel føre til mye rester på grunn av akkumulering fra intens bruk over flere år.

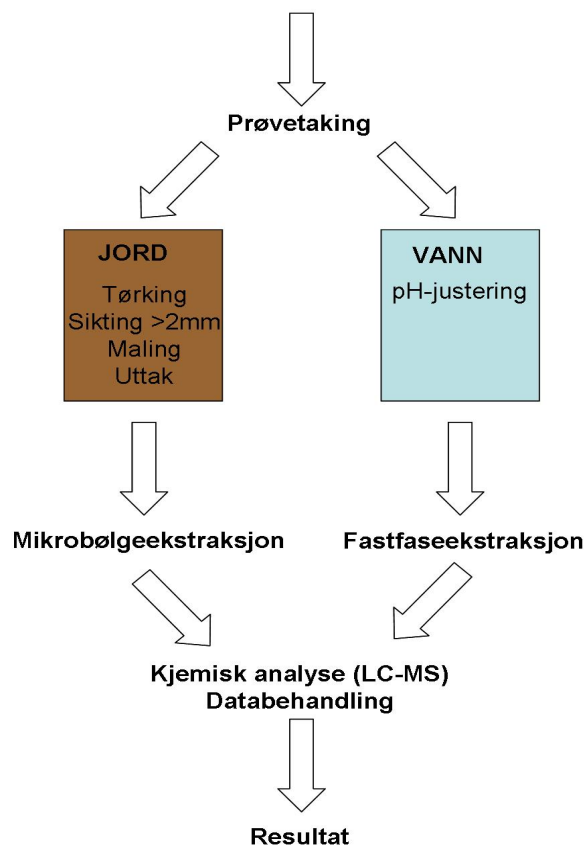
Forurensningen av eksplosiver er stort sett lokalisert til målområder og demoleringsplasser, men forekommer også i andre områder av skyte- og øvingsfelt slik som f.eks. standplasser. Gjennom mange års bruk av skyte- og øvingsfeltene kan målområder ha blitt flyttet på, slik at det potensielt kan finnes rester av eksplosiver i relativt store områder. Steder med mye rester eller store partikler kan kalles "hot spots".

Den heterogene fordelingen samt potensiell spredning over store arealer, skaper store utfordringer ved prøvetaking, og krever en tilpasset prøvetakingsstrategi for å oppnå representative prøver. FFI har i tidligere prosjekter utarbeidet en egen prøvetakingsmetode for hvordan prøver skal tas i de ulike delene av et skytefelt [1]. Det er også utviklet en metode for forbehandling av prøver som gir homogene prøver til kjemisk analyse. Dette innebærer tørking av jordprøver, nedmaling i en mølle og ekstraksjon i mikrobølgeovn [1]. Videre bestemmes konsentrasjonen av ulike eksplosiver og deres nedbrytningsprodukter ved hjelp av væskechromatografi kombinert med massespektrometri (LC-MS).

Som vist i Figur 1.1 er prosessen fra prøvetaking til ferdig analysert resultat lang, tidkrevende, og derfor kostbar. Gjennom tradisjonell kartlegging vil man kunne lokalisere "hot spots", men ettersom de områdene i skytefeltet som kan være forurenset er store, er det behov for et stort antall prøver for å påvise "hot spots". Det er derfor ønskelig å ha metoder eller instrumenter som raskt kan identifisere de stedene som inneholder "hot spots", slik at prøvetakingen blir mer effektiv og vurderingen av risiko blir mer sikker. Hurtigpåvisningsmetoder der en benytter instrumentering som raskt kan detektere eksplosiver ute i felt vil gi verdifull informasjon ved prøvetaking. Sammen med prøvetakingsstrategien vil slike hurtigpåvisningsmetoder gi et effektivt system for prøvetaking, der en sikrer at prøver tas på rett sted og at en klarer å lokalisere steder med høye eksplosivnivåer.

Det er også tenkt at en slik type instrumentering kan benyttes til å sile ut prøver som ankommer laboratoriet. Dette kan være prøver som inneholder mye eksplosiver slik at sikkerheten blir ivaretatt ved videre håndtering av disse prøvene. I tillegg vil det være av interesse å foreta målinger av bestemte fraksjoner av prøver som det ikke gjøres ordinær kjemisk analyse av. Dette kan for eksempel være i fraksjonen der partiklene er > 2 mm, og som normalt siktes fra resten av prøven og ikke blir homogenisert og analysert.

Studie av område og valg av prøvetaksstrategi



Figur 1.1 Flytskjema for analyse av jord- og vannprøver for bestemmelse av eksplosivinnhold.

1.2 Aktuelle metoder

Det finnes flere leverandører av instrumentering og kolorimetrisk tester som er beregnet til hurtigpåvisning av eksplosiver [5]. Nedenstående metoder er testet ut og grundigere beskrevet i Kapittel 2.

FFI har anskaffet to bærbare feltinstrumenter for å kunne påvise rester av eksplosiver. Det ene er en E3500 Hand Held Explosive Detector fra Scintrex Trace som er spesielt utviklet for å detektere eksplosiver. Det andre instrumentet er zNose 4200 fra Electronic Sensor Technology. zNose 4200 er en hurtiganalyserende GC som skal kunne detektere og analysere alle stoffer i dampform.

FFI har også anskaffet Expray fra Plexus Scientific, som er et aerosolbasert kolorimetrisk deteksjonssett for bruk i felt for å identifisere ulike typer eksplosiver. I USA er dette settet testet ut som en screeningmetode for å anslå konsentrasjoner av eksplosiver i ekstrakter for å avgjøre om ekstraktene må fortynnes før kjemisk analyse [6]. Hyperspektrale kameraer kan skille ulike materialer fra hverandre utfra stoffenes ulike refleksjon av elektromagnetisk stråling. Det er undersøkt muligheten for å utnytte dette til å lokalisere eksplosivrester som ligger på bakken. Resultatene fra dette arbeidet blir presentert i en egen FFI-rapport [7].

Det eksperimentelle arbeidet ved uttesting av metodene ble gjort somrene 2008 og 2009 av sommerstudenter ved FFI. Testing av hyperspektrale kameraer er utført hos prosjektgruppa på FFI som arbeider med måldeteksjon med spektral optisk avbildning. Gjennomføringen er en del av prosjektet 1089: Forsvarets ammunisjonsforbruk: forurensning, miljørisiko og tiltak, hvor deteksjon av ammunisjonsrester er en av oppgavene.

I tillegg til metodene som er testet her, er bruk av hund en aktuell teknikk. Hunder blir lært opp til å finne eksplosiver, blant annet med formål for å detektere miner. Vi er imidlertid usikre på hvordan en hund vil reagere ute i et skytefelt hvor det kan ligge mye rester av eksplosiver spredt omkring. Det er også viktig at hunden kan skille mellom høye og lave konsentrasjoner av eksplosiver. I Sverige er det observert at hunder som er lært opp til å lukte ren TNT, ikke klarer å lukte militær kvalitet av TNT [8]. Dette skyldes at TNT inneholder ulike restprodukter og urenheter fra produksjonsprosessen, og disse molekylene er en del av identiteten til stoffet som hunden lukter. Med andre restprodukter enn dem hunden er lært opp til å gjenkjenne, blir dette stoffet et nytt og ukjent stoff for hunden, og som den ikke kan identifisere.

Eksplosiver er generelt veldig stabile molekyler designet for å ha lang levetid. De har lave damptrykk noe som gir liten avdampning til luft. Løseligheten i vann er lav, mens eksplosivene løses godt i flere organiske løsemiddel. Tabell 1.1 gir en oversikt over fysikalske egenskaper for de eksplosivene som er brukt under testing av de nevnte påvisningsmetodene [1].

	TNT	RDX	HMX	NG
Smeltepunkt [°C]	80,8	204	275	13,2
Damptrykk ved 25 °C [mPa]	1,1	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	53
Løselighet i vann ved 25 °C [g/l]	0,15	0,060	0,005	1,5
Løselighet i aceton ved 25 °C [g/l]	1671	82	28	∞
Løselighet i acetonitril ved 25 °C [g/l]	~1500	55	20	

Tabell 1.1 Oversikt over fysikalske egenskaper for de eksplosivene som er brukt under testing av påvisningsmetodene.

2 Hurtigpåvisningsmetoder

2.1 Hyperspektralt kamera

I hyperspektral avbildning utnyttes det at ulike materialer reflekterer elektromagnetisk stråling forskjellig, og at bølgelengdeavhengigheten til refleksjonen er karakteristisk for det enkelte materialet. Mens et menneskeøye kan se tre primærfarger (rødt, grønt og blått), kan et hyperspektralt kamera typisk se hundrevis av "primærfarger", slik at kameraet registrerer et detaljert spektrum i hver piksel. Dette prinsippet er tenkt utnyttet for om mulig å påvise eksplosiver på bakken ved at de har et spektrum som skiller seg ut fra bakgrunnen. Ulike innledende tester er gjort med eksplosiver på ulike bakgrunner i laboratoriet og i felt. Det er skrevet en egen rapport fra disse testene [7], og det henvises til den for en detaljert beskrivelse av undersøkelsene og en grundig gjennomgang av metoden. I denne rapporten er det kun tatt med hovedkonklusjoner fra disse undersøkelsene for å sammenlikne med de andre hurtigmetodene som er evaluert.

2.2 E3500 håndholdt eksplosivdetektor

E3500, fra Scintrex Trace, er en lett håndholdt eksplosivdetektor med rask respons. Den skal kunne detektere eksplosiver både i dampform og som partikler [9]. En rekke eksplosivtyper er oppgitt å skulle kunne detekteres ved hjelp av instrumentet, blant annet HMX, RDX, TNT, NG, PETN, DNT, C-4, svartkrutt og dynamitt. Analysen skal være gjort i løpet av 20 sekunder. Bildet av instrumentet er vist i Figur 2.1.

E3500 påviser eksplosiver basert på såkalt termo-kjemiluminescens der termisk nedbrytning av eksplosivene fører til dannelsen av NO_2 som spesifikt reagerer med det fluoriserende stoffet luminol og danner lys. Mengde lys dannet er direkte proporsjonal med mengden eksplosiver analysert [10].

Deteksjonsprosessen i instrumentet er delt i tre faser. Det er oppsamling av prøvemateriale, analyseprosessen og resultatdelen. Oppsamling av prøvemateriale kan foregå på to måter, enten ved å suge inn prøven i dampform, eller ved å avsette prøven på et metallgitter. E3500 kan analysere både luftprøver og faste prøver [9].

Ved prøvetakning av luft suger instrumentet inn luft med en hastighet på 1,5 l/min i ca 5 – 15 sekunder. Luften passerer en dampoppsamlerenhet der eventuelle eksplosivmolekyler i dampform blir adsorbent. Dampoppsamlerenheten blir så raskt varmet opp slik at eksplosivmolekylene desorberer og overføres til pyrolyseovnen. Etter avsetning av prøve på metallgitter føres dette inn i instrumentet. Eksplosivene desorberes direkte fra metallgitteret til pyrolyseovnen.

I pyrolyseovnen omdannes eksplosivmolekylene blant annet til NO_2 som reagerer med det fluoriserende stoffet luminol som igjen detekteres av en kjemiluminescensdetektor. Resultatet er vanligvis klart innen 20 sekunder etter start av analysen.

Nærvær av eksplosiver blir verifisert når styrken på signalet overskrider en gitt terskelverdi forventet for eksplosiver. En ALARM-melding vil bli gitt i displayvinduet på instrumentet sammen med en kurve med gitte topper. Instrumentet vil ikke kunne identifisere type eksplosiv ei heller mengden. Man vil bare få bekreftet om det er eksplosiver til stede eller ikke. Produsenten oppgir at instrumentet kan detektere eksplosiver ned mot noen nanogram (10^{-9} gram). Batteriet gir mulighet for kjøring av opptil 200 prøver.

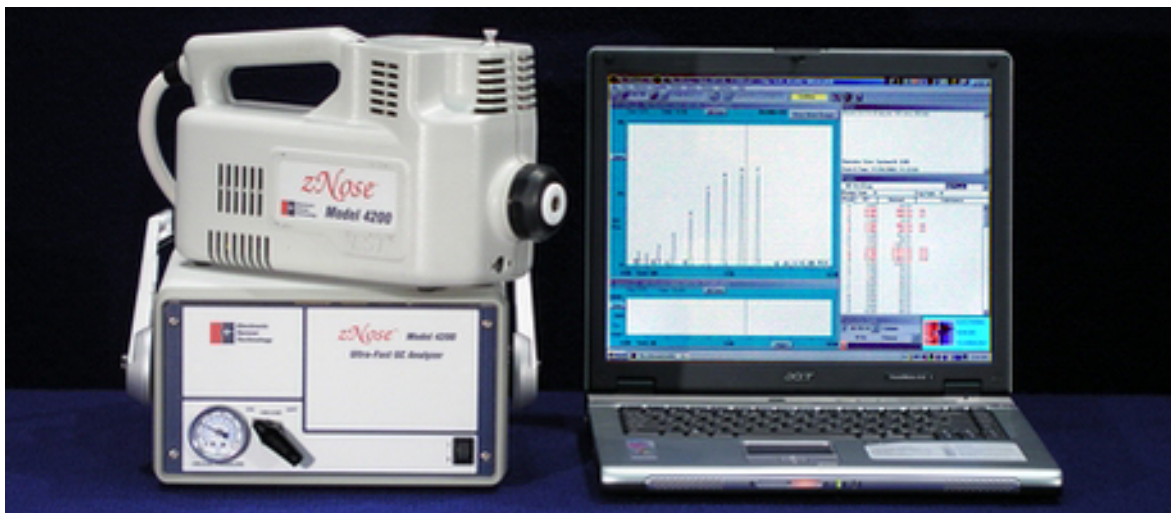


Figur 2.1 E3500 håndholdt eksplosivdetektor. Foto: Scintrex Trace

2.3 zNose 4200

zNose, fra Electronic Sensor Technology, er en bærbar mini gasskromatograf (GC) designet for å detektere forbindelser i dampform fra jord, luft og vann [11]. zNose skal kunne detektere og analysere stoffer i dampform og identifisere spor av forskjellige forbindelser raskt og effektivt. Den er dermed ikke spesifikk overfor eksplosiver, men virker som en universaldetektor og anvendes blant annet innenfor næringsmiddelindustri, kjemisk industri, og innen kriminalteknikk [10]. zNose beskrives som spesielt sensitiv overfor materialer med lavt damptrykk, noe som korrelerer bra med eksplosiver siden de har lave damptrykk [5].

zNose har en oppvarmet inngang, en prekonsentrerende felle, en kort GC-kolonne, og en "sensor acoustic wave" (SAW) detektor. Systemet kontrolleres ved hjelp av en bærbar PC med MicroSense programvare. Instrumentet og tilhørende PC vises i Figur 2.2.



Figur 2.2 zNose 4200. Foto: Electronic Sensor Technology.

Den kjemiske analysen foregår i tre faser: prøvetaking, injeksjon og analyse. Under prøvetakingen suges prøven inn i systemet gjennom en temperaturkontrollert inngang og oppkonsentreres på en adsorbent. Ved å varme opp adsorbenten overføres eksplosivene til bæregassen og injiseres på GC-kolonna. Her blir eksplosivene kondensert på grunn av kolonnens lave temperatur. GC-kolonna påsettes deretter en lineær temperaturgradient. Dette fører til at de forskjellige forbindelsene vil elueres til forskjellig tid, på bakgrunn av deres evne til å løses i en stasjonær væskefase bundet til innsiden av kolonna og deres kokepunkt [11]. Komponenter eluert fra kolonna påvises og kvantifiseres deretter av SAW-detektoren. Denne består av en kvartskrystall påsatt en bestemt oscillerende frekvens. Forbindelser i prøven absorberes på overflaten til kvartskrystallen, noe som fører til endringer i frekvensen. Ved å sammenlikne disse endringene med en referansefrekvens, kan en kvantifisere stoffet [10;11]. Deteksjonsgrensen for eksplosiver ligger på noen pikogram (10^{-12} gram).

2.4 Expray

Expray er en enkel påvisningsmetode for eksplosiver basert på kolorimetrisk deteksjon og blir produsert av Mistral Group. Metoden skal raskt kunne påvise om enten et nitramin, nitroestere eller nitroaromatiske forbindelser er tilstede i jord- eller vannprøver. Leverandøren reklamerer med at det i løpet av 15 minutter skal kunne undersøkes 50 prøver. I henhold til leverandøren er deteksjonsgrensen ca 20 nanogram (10^{-9} gram) for RDX og 5 nanogram (10^{-9} gram) for TNT.

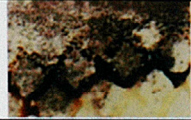
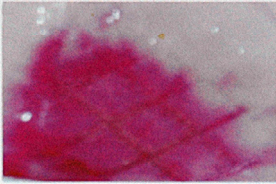
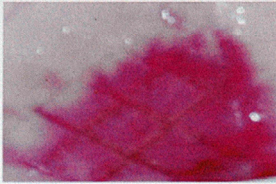
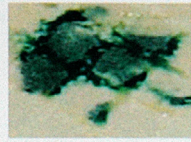
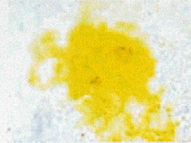
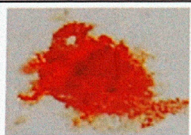
Expray-settet består av tre typer spraybokser, med ulike reagenser som vil reagere med eksplosivrestene og gi en gjenkjennelig fargeforandring, se Figur 2.3. Den første boksen, Expray 1, er for kolorimetrisk deteksjon av polynitroaromater slik som TNT, DNT og tetryl. Den inneholder tetra-butylammoniumhydroksid som reagerer med polynitroaromatene og danner sterkt fargede forbindelser, såkalte Meisenheimer-komplekser. Fargene går fra mørk brun for TNT til oransje for tetryl. En blågrønn farge indikerer nærvær av DNT. I Figur 2.4 er det vist hvilke fargeutslag de ulike eksplosivene vil gi ved bruk av Expray-settet.



Figur 2.3 Bilde av Expray-settet.

Den andre boksen, Expray 2, er beregnet for nitraminer og nitratesterer slik som RDX, HMX, NG og NC. Denne boksen inneholder forbindelser som ved en Griess-reaksjon reagerer med nitrattioner fra reaksjonen med Expray 1. Dette gir en azoforbindelse som fører til en fargeforandring til rosa. For nitraminene (HMX og RDX) er det sulfanilamid og n-ethylendiamin som reagerer og gir fargeforandringen. I tillegg tilsettes også dimetylsulfoksid for å akselerere reaksjonen. For nitratesterne (NG, NC og PETN) gir en tilsats av sulfanilsyre diazoniumioner, som deretter danner et kompleks med en aromatisk nukleofil med en fargeforandring som resultat.

Expray 3 brukes for deteksjon av uorganiske nitrater, det vil si nitratbaserte eksplosiver, ammoniumnitrat, fuel oil (ANFO) og svartkrutt. Sinkpulver benyttes for å redusere nitratene til nitrattioner, som igjen reagerer med Griess-reagenten. Her vil det også bli en rosa farge hvis det er nitrater til stede. Sprayen vil ikke kunne skille nitratbaserte gjødselsstoffer og nitratbaserte eksplosiver.

Group A (Nitro aromatics)		Group B - Nitro - esters Nitro amines	Inorganic Nitrates
	T.N.T.		
	D.N.T.		
	Styphnic or Picric Acids	EXPRAY™ Explosives Detection Kit www.mistralgroup.com	
	Tetryl		

Figur 2.4 Fargeutslag for ulike eksplosiver etter påføring av spray fra Expray-settet.

3 Eksperimentelt

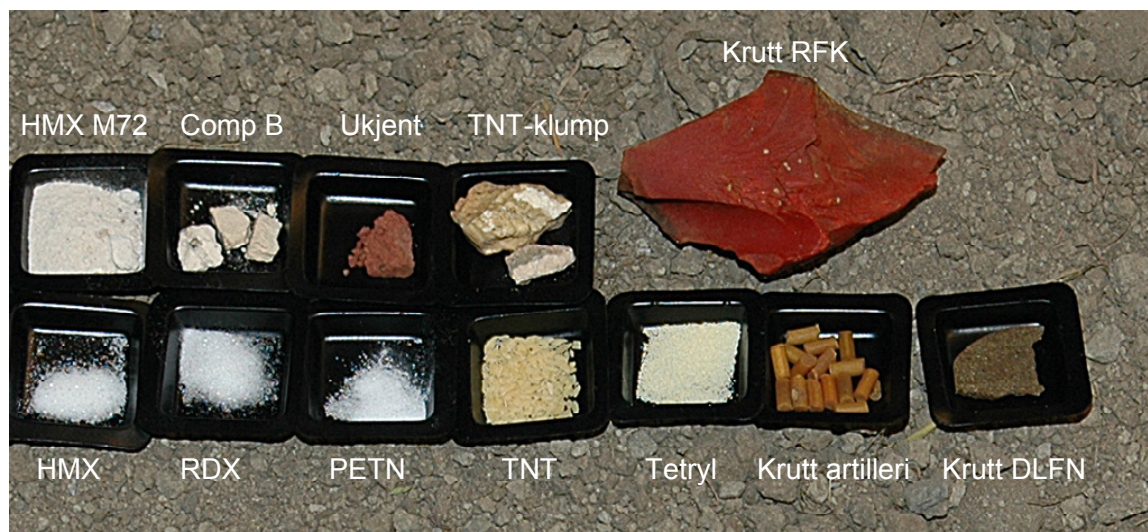
3.1 Hyperspektralt kamera

Det er utført tre tester med eksplosiver og hyperspektrale kameraer. Den første var en type screeningtest for å se om eksplosivene kunne ses med denne typen kamera, og deretter ble testene utvidet for å undersøke konseptet videre. Tabell 3.1 viser en oversikt over alle eksplosiver som er avbildet med hyperspektrale kameraer i disse testene.

Alle prøver ble plassert på matte svartlakkerte petri- eller veieskåler, dette for å hindre refleksjon fra underlaget/skålene. To typer kameraer ble benyttet. Det første var et HYSPEX VNIR-1600 kamera som kan se i VNIR-bølgelengdeområdet 0,4 – 1 mikrometer, med en romlig oppløsning på 1600 piksler over en 17 graders vinkel. Det andre kameraet var et SWIR-320 kamera som kan se 239 bølgelengder i SWIR-båndet fra 1,3 – 2,5 mikrometer, med en romlig oppløsning på 320 piksler fordelt på en 14 graders vinkel. Begge kameraene er linjescannere, hvilket vil si at de tar imot lys fra én linje i scenen av gangen og splitter den opp i ulike bølgelengdekomponenter. Kameraene ble derfor montert på et stativ som beveget seg slik at kameraene kunne lese av én vertikal linje av gangen. Det henvises til FFI-rapport 2009/01426 [7] for ytterligere tekniske detaljer om de gjennomførte testene.

I første test ble fire rene eksplosiver og en drivstoffbit plassert på svartlakkerte petriskåler på en gressplen og VNIR-kameraet ble benyttet. I test 2 ble flere eksplosivtyper og -blandinger testet ut på bakgrunner av gress og jord i et laboratorium, se Figur 3.1 for bilde av prøveoppsettet. I laboratoriet ble det tatt bilder med begge kameraene, et VNIR-kamera og et SWIR-kamera. Den

siste testen ble gjennomført ute i Dampa (FFI) for å ta bilder med en mer realistisk bakgrunn. Her ble de samme prøvene fra tidligere tester plassert på en blanding av gress, jord og grå singel. Bildeoptak ble gjort med SWIR-kameraet.



Figur 3.1 Materialprøver på underlag av jord for bildeoptak i laboratorium.

Prøve	Forsøk 1	Forsøk 2	Forsøk 3
TNT	X	X	X
HMX	X	X	X
RDX	X	X	X
Tetryl	X	X	X
Ukjent materiale fra Hjerkin	X	X	X
PETN		X	X
TNT-klump etter delvis detonasjon		X	X
Comp B (60 % RDX og 40 % TNT)		X	X
HMX fra M72		X	X
Krutt fra artilleri		X	X
Krutt fra RFK		X	X
Krutt DLFN-blanding		X	X
Krutt RMS-07			X

Tabell 3.1 De forskjellige eksplosivene som er fotografert med hyperspektrale kameraer.

3.2 E3500

E3500s evne til å detektere eksplosiver ble testet ut både i partikkel - og sniffermodus på rene eksplosiver og eksplosivforurensede jordprøver. I jordprøvene var eksplosivinnholdet kjent fra tidligere analyse med LC-MS der resultatene er presentert i FFI-rapport 2008/00535 [1]. Prøvene fikk forskjellig grad av forbehandling tilpasset type prøve og de to analysemodiene. Tabell 3.2 viser en oversikt over jordprøvene testet med E3500, hvor disse prøvene er tatt, og hvordan de er analysert. Videre er det i Tabell 3.3 oppgitt hvor mye eksplosiver som tidligere er målt i de samme prøvene.

3.2.1 Sniffermodus

E3500s respons på eksplosiver i sniffermodus ble testet ved å suge luft fra de aktuelle beholderene med prøve. Det ble ikke gjort noen endringer fra standardinnstillinger, der det suges inn prøve i 5 - 15 sekunder.

Rene eksplosiver

- E3500s snifferrespons ble testet på luften over de rene eksplosivene HMX, RDX og TNT, som var oppbevart i plastbeholdere/poser.
- De rene eksplosivene (HMX, RDX og TNT) ble deretter varmet opp i hver sin flaske på 1 liter i varmeskap ved 70 °C i 24 timer før måling med E3500.
- Det ble også sniffet over en løsning av 5 mg/ml NG i etanol.

Forskjellige løsemidler

- Det ble sniffet på vann, metanol, aceton og acetonitril.

Jordprøver med eksplosiver

- E3500 ble testet på 14 jordprøver, hvorav 12 med kjent innhold av eksplosiver, ved å suge inn luft over jordprøvene. Tabell 3.2 viser hvilke jordprøver som ble testet med snifferen, mens Tabell 3.3 viser konsentrasjonen av eksplosiver i disse prøvene.
- 20 g av de samme jordprøvene ble løst i 5 ml vann før sniffing med E3500.

Eksplosivrester fra ufullstendig detonasjon av ammunisjon

- Det ble sniffet i poser som inneholdt frosne eksplosivrester av HMX, TNT og Comp B etter ufullstendig detonasjon av henholdsvis sprengladningen i M72 og 155 mm artillerigranater.
- Prøvene ble deretter romtemperert og senere varmet opp i en 1 liters flaske i varmeskap ved 70 °C i 24 timer før måling med E3500.

3.2.2 Partikkelmodus

I partikkelmodus ble de aktuelle prøvene avsatt på et metallgitter som deretter ble satt inn i E3500 for analyse. Det ble ikke gjort noen endringer fra standardmetode.

Jordprøver med eksplosiver

- Litt jord fra aktuell prøve ble overført til prøvegitteret ved hjelp av en bomullshanske som først ble dyppet ned i prøven og som deretter ble strøket over gitteret slik at prøven festet seg.
- Se Tabell 3.2 for hvilke jordprøver som ble testet direkte på metallgitteret.

Ekstraherte prøver

- 10 g av jordprøvene, noen med kjent innhold av eksplosiver, ble løst i henholdsvis 10 ml aceton og vann. Prøvene ble ristet for hånd i ca 1 minutt og deretter filtrert gjennom et 0,45 µm filter. En dråpe av ekstraktet ble avsatt på gitteret, tørket, og deretter satt inn i E3500 for analyse.
- Se Tabell 3.2 for hvilke jordprøver som ble ekstrahert og testet på metallgitteret.

Prøvenr	Prøveplass	Sniffermodus		Partikkelmodus	
		Jord	Vannekstrakt	Jord	Ekstrakt (vann eller aceton)
05-190	Demoleringsplass Hjerkinn	X	X	-	Vann
05-193	Demoleringsplass Hjerkinn	X	X	X	-
05-198	Demoleringsplass Hjerkinn	X	X	X	-
05-200	Demoleringsplass Hjerkinn	X	X	X	Aceton og vann
05-201	Demoleringsplass Hjerkinn	X	X	X	Aceton og vann
05-215	Demoleringsplass Hjerkinn	X	X	-	Aceton og vann
05-780	Målområde M72 Setermoen	X	X	X	Aceton og vann
05-781	Målområde M72 Setermoen	X	X	X	-
05-788	Målområde M72 Setermoen	X	X	X	-
05-894	Kruttbrenning artilleri Setermoen	X	X	X	-
06-1110	Gammelt TNT-støperi Østøya	X	X	X	-
06-1129	Standplass stridsvogn Rødsmoen	X	X	-	Aceton
06-1130	Standplass stridsvogn Rødsmoen	X	X	-	Aceton
Ren jord	Jorde, Kitterød, Halden kommune	-	-	X	Aceton og vann

Tabell 3.2 Oversikt over jordprøver testet med E3500 både i sniffer- og partikkelmodus.

Prøve	HMX	RDX	TNB	DNB	NG	Tetryl	TNT	DNT	ADNT	PETN
05-190	0,31	30	0,51	0,12	< 2,5	< 2,5	34	0,044	0,66	< 0,025
05-193	0,44	23	1,1	< 0,025	< 2,5	> 2,5	> 50	0,15	3,9	< 0,025
05-198	2,8	29	3,0	< 0,025	< 2,5	< 2,5	> 50	0,27	10	< 0,025
05-200	0,086	26	9,4	0,18	3,1	< 2,5	> 50	0,074	6,0	< 0,025
05-201	15	> 50	1,1	0,24	< 2,5	< 2,5	> 50	0,24	4,5	< 0,025
05-215	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia
05-780	22	< 0,025	0,034	< 0,025	< 2,5	< 2,5	0,76	< 0,025	0,068	< 0,025
05-781	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia
05-788	> 50	0,048	0,24	< 0,025	< 2,5	< 2,5	15	< 0,025	0,47	< 0,025
05-894	< 0,025	0,62	< 0,025	4,6	< 2,5	< 2,5	3,0	> 50	0,034	0,13
06-1110	0,30	0,13	0,15	< 0,025	< 2,5	< 2,5	> 50	0,068	1,5	0,61
06-1129	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 2,5	< 2,5	0,070	< 0,025	< 0,025	< 0,025
06-1130	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 2,5	< 2,5	1,5	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Ren jord	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 2,5	< 2,5	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Tabell 3.3 Oversikt over eksplosivinnhold (mg/kg) i jordprøver testet med E3500. Prøvene 05-215 og 05-781 er ikke analysert (ia) på LC-MS, og eksplosivinnholdet er ikke kjent.

3.3 zNose 4200

Standardmetoden for analyse med zNose 4200 ble modifisert noe for å tilpasse denne bedre til analyse av eksplosiver. Sensortemperaturen ble senket for økt sensitivitet, og pumpetiden ble økt. Metodeparameterne for instrumentet er vist i Tabell 3.4.

Sensortemperatur	20 °C
Kolonnetemperatur	40 °C
Ventiltemperatur	165 °C
Inngangstemperatur	200 °C
Desorpsjonstemperatur	300 (250) °C
Pumpetid	30 sek

Tabell 3.4 Metodeparametere benyttet på zNose 4200 for analyse av eksplosiver.

Eksplosivenes retensjonstider ble funnet ved å injisere ulike volum (maks 0,2 µl) av eksplosivstandarder med forskjellige konsentrasjoner. Følgende standarder ble benyttet: NG, DNT, TNT, PETN, RDX og tetryl.

Etter kalibrering ble det sniffet på luften i beholdere med HMX, RDX, TNT samt en løsning av NG i etanol med en konsentrasjon på 5 mg/ml.

3.4 EXPRAY

Expray-settet ble testet ut på følgende rene eksplosiver: TNT, HMX, RDX, NG og tetryl. Det ble også gjort tester på jord som inneholdt ulike mengder av eksplosivene HMX, RDX, TNT og DNT. Følgende jordprøver ble testet: 05-198, 05-200, 05-781, 05-788, 05-984, 06-1129 og 06-1130. Tabell 3.3 viser hvor mye eksplosiver det er målt i prøvene og Tabell 3.2 viser hvor disse er tatt i ulike skytefelt. Noen av disse jordprøvene er ekstrahert med både vann, metanol og aceton for å undersøke om dette kan gi en bedre deteksjon. Det er også foretatt tester på standarder av HMX, RDX og TNT løst i aceton for å undersøke deteksjonsgrensen for løsninger. For å påvise disse eksplosivene ble Expray 1 og 2 benyttet. Expray 3 ble ikke benyttet ettersom den påviser eksplosiver som ikke var tilstede i prøvene som ble undersøkt.

3.4.1 Testing av rene eksplosiver

Partikler eller små biter av eksplosiver ble lagt utover et hvitt prøvepapir som fulgte med Expray-settet. Papiret inneholder lim for at prøvematerialet skal feste seg. Eksplosivbitene ble påsprøytet Expray 1 og fargeforandringene ble notert. Deretter ble Expray 2 påført, og en eventuell fargeforandring ble registrert.

3.4.2 Testing av jordprøver med eksplosiver

Jordprøvene ble påført det hvite prøvepapiret som fulgte med Expray-settet. Først ble Expray 1 påført, deretter Expray 2 og fargeutslaget ble notert etter hver påføring. Fargeforandring ble skalert fra 0 – 4 hvor 4 var høyeste utslag.

3.4.3 Ekstraksjon av jordprøver med vann, metanol og aceton

Det ble brukt ultrarent vann, metanol og aceton til ekstraksjon av eksplosivforurensede jordprøver. Bortsett fra to prøver var dette prøver som tidligere var blitt testet med Expray-settet og det henvises til Tabell 3.2 og Tabell 3.3 for mer informasjon om disse prøvene. I tillegg ble prøve 05-784 fra målområdet til M72 og prøve 07-013 som var tilsatt en kjent mengde eksplosiver (250 mg/kg) benyttet i denne testen.

Det ble veid ut 10 g prøve som så ble blandet med 10 ml ekstraksjonsmiddel i en flaske og ristet for hånd i ett minutt. Etter henstand i ca 5 minutter (noe lenger ved bruk av ultrarent vann som ekstraksjonsmiddel), ble noen ml av ekstraktet sugd opp i en sprøyte og filtrert gjennom et 0,45 µm sprøytefilter. Noen dråper av det filtrerte ekstraktet ble dryppet på prøvepapiret i Expray-settet. Papiret ble så sprayet med Expray 1 og fargeforandring ble notert før Expray 2 ble påført og fargeforandring ble notert. Fargeforandring ble skalert fra 0 – 5 hvor 5 var høyeste utslag.

3.4.4 Testing av eksplosivstandarder

For å teste deteksjonsgrensen for Expray-settet på løsninger, ble det valgt å lage standarder av HMX, RDX og TNT ved å løse 10 mg i 10 ml aceton. Dette gav da en konsentrasjon på 1 mg/ml. Tre dråper av denne ble så dryppet på prøvepapiret og så sprayet med Expray 1 og 2. Hvis det ble deteksjon med denne konsentrasjonen, ble det gjort en fortykning på ti ganger og så testet igjen. Det ble gjort en ti ganger fortykning av løsningene helt til ingen deteksjon ble observert. Ble det

ikke observert deteksjon ved testing av løsningen på 1 mg/ml, ble det laget en ti ganger sterkere konsentrasjon helt til deteksjon ble observert.

4 Resultater og diskusjon

4.1 Hyperspektralt kamera

Resultater fra den første og andre testen viste at VNIR-kameraet ikke var i stand til å gi deteksjon av eksplosiver. Det var ikke mulig å skille eksplosivprøvene fra bakgrunnen. De første resultatene oppnådd med SWIR-kameraet under test 2, viser at eksplosivprøvene stort sett skiller seg bra bakgrunnen. Ved behandling av dataene er det mulig å detektere samtlige eksplosivprøver. Det observeres at biter av rene eksplosiver er lettere å detektere enn blandinger der eksplosivet er en bestanddel, slik som i krutt og drivladninger.

Resultater fra den siste testen viser at det er mulig å detektere alle eksplosivprøvene også etter at prøvene blir plassert i et mer realistisk miljø, og Tabell 4.1 viser en oppsummering av disse resultatene. Som i test 2 er det også nå vanskelig å detektere ukjent materiale fra Hjerkin og de to drivstoffbitene DLFN og RMS-07. Rene eksplosiver detekteres best og dernest kommer ulike blandinger som inneholder eksplosiver i ulike mengder. Dette viser at det er spektrene til de rene stoffene som gjør at stoffene detekteres.

I eksplosivblandinger opptrer de rene eksplosivene sammen med andre ingredienser og oftest en type voks eller polymer som herdes. Tilsetningsstoffene vil omslutte og dekke eksplosivpartiklene, noe som vil virke negativt inn når partiklene skal detekteres med kameraet (fordi det er tilsetningsstoffene som ligger ytterst og kan sees av kameraet). Dette kan være en ulempe om metoden skal brukes til å detektere eksplosivresten som ligger på bakken i skyte- og øvingsfelt, fordi restene sjelden opptrer som eksplosiver i ren tilstand. Oftest opptrer eksplosivene i en eller annen blanding. TNT er imidlertid et stoff som typisk vil kunne forekomme i ganske ren form, og da på den måten den er testet på i dette forsøket, nemlig som TNT-klump.

Prøve	Deteksjon	Prøve	Deteksjon
TNT	Bra	Comp B	Middels
HMX	Veldig bra	HMX fra M72	Dårlig
RDX	Ekstremt bra	Krutt fra artillerifelt	Veldig bra
Tetryl	Bra	Krutt fra RFK	Veldig bra
Krutt fra Hjerkin	Middels	Krutt DLFN-blanding	Dårlig
PETN	Bra	Krutt RMS-07	Veldig dårlig
TNT-klump	Bra		

Tabell 4.1 Oversikt over deteksjonsresultater oppnådd med SWIR-kamera.

I FFI-rapport 2009/01426 [7] blir det diskutert praktisk anvendbarhet av denne metoden. Noen av de viktigste momentene er oppsummert nedenfor. Det er ønskelig å undersøke flere av disse momentene nærmere i videre studier og dette utdypes nærmere i FFI-rapport 2009/01426. Det er også ønskelig å teste ut kameraene i et realistisk scenario som et skytefelt.

Boks 1. Momenter som må vurderes ved anvendelse av hyperspektralkamera for deteksjon av eksplosiver i skyte- og øvingsfelt.

- Det er tenkelig at signaturen til materialene vil kunne endres over tid på grunn av påvirkninger fra miljøet der restene ligger.
- For å detektere en partikkel med hyperspektralt kamera er kameraet avhengig av fri sikt til partiklene, og partiklene kan ikke ligge under vegetasjon eller være tildekket av jord eller annet.
- Innvirkning av vann er viktig å ta i betraktning. Hva slags spektre vil fuktige partikler ha? Vil dette hindre prøvedeteksjon ved og etter regn?
- Belysning er viktig. Direkte sollys er foretrukket, overskyet vær vil påvirke resultatene.
- For å bli detektert bør eksplosivpartiklene ha en viss minimumsstørrelse i forhold til pikselstørrelsen, og helst fylle en til to piksler helt. Pikselstørrelsen er imidlertid avhengig av kameraets avstand til bakken da antall piksler i synsfeltet er konstant. Avstanden fra kamera til bakken er også avgjørende for hvor stort kameraets dekningsområde på bakken er.
- Til sist er det viktig å vurdere hvordan man praktisk skal gjennomgå arealer i skyte- og øvingsfeltene med de spektrale kameraene og hvordan det er gjennomførbart. Monteres utstyret på en bil, kan terrenget sette begrensninger for hvor en kan komme til. På den annen side er utstyret på dette stadiet for stort til at noen kan bære det med seg over de aktuelle avstandene.

4.2 E3500

4.2.1 Sniffermodus

Rene eksplosiver

Som vist i Tabell 4.2 gav E3500 kun ett positivt utslag i sniffermodus, over en løsning av NG i etanol. Sniffing på luften i beholdere med romtempererte eksplosiver gav ingen utslag. Det ble derfor undersøkt om oppvarming ville øke konsentrasjonen av eksplosivmolekyler i luften tilstrekkelig til at E3500 kunne detektere disse. Heller ikke oppvarming ved 70 °C i 24 timer førte til at E3500 kunne påvise ren HMX, TNT og RDX.

Prøve	Pose romtemperatur	1 l flaske romtemperatur	1 l flaske 70 °C 24 timer	Etanolløsning romtemperatur
HMX	–	–	–	Ikke testet
RDX	–	–	–	Ikke testet
TNT	–	–	–	Ikke testet
NG*	Ikke testet	Ikke testet	Ikke testet	+

Tabell 4.2 Resultater fra sniffing på rene eksplosiver. + indikerer positivt utslag, – indikerer negativt utslag. *Testen av NG ble gjort med en medisinsk løsning som inneholdt 5 mg/ml i etanol.

Respons på forskjellige løsemidler

En enkel ekstraksjon av jordprøver med et løsemiddel, vil kunne være en metode for å oppkonsentrere og frigjøre flere eksplosivmolekyler for analyse med E3500. Ved ekstraksjon løses eksplosiver bra i f eks acetonitril og relativt dårlig i vann [1]. E3500 detekterer eksplosiver på bakgrunn av en termo-kjemiluminescensreaksjon der stoffer med NO₂- og NO-grupper detekteres. Da slike grupper forekommer hyppig også blant andre stoffer enn eksplosiver, vil instrumentet kunne gi falske positive utslag. Det ble derfor undersøkt om E3500 gav utslag på vann, metanol, aceton og acetonitril for å se om disse er egnet til ekstraksjon. Av løsemidlene var det bare acetonitril som gav utslag. Dette var noe uventet da acetonitril ikke inneholder NO-grupper. Acetonitril vil dermed ikke være egnet som løsemiddel til ekstraksjon, mens aceton, metanol og vann vil være godt egnet til en slik ekstraksjon.

Jordprøver med eksplosiver og ekstraherte prøver

E3500 ble testet ut på jordprøver med både høye og lave nivåer av eksplosiver. Konsentrasjonene i jorda var kjent fra tidligere analyse med LC-MS. Det ble valgt ut prøver fra lokaliteter der jorda inneholdt både høye konsentrasjoner og forskjellige typer av eksplosiver. Sniffing på disse jordprøvene gav ingen utslag. En oversikt over resultater og analyserte prøver finnes i Tabell 4.3. De analyserte prøvene var forbehandlet i form av tørking, sikting og nedmaling i mølle for å homogenisere prøven. Sniffemodus ble også testet på en umalt prøve, men heller ikke denne prøven gav noe utslag.

Enkelte av jordprøvene ble deretter ekstrahert ved å riste 10 g jord i 20 mL vann i ca 1 minutt. Som vist i Tabell 4.3 gav heller ikke sniffing over disse ekstraktene noe utslag. Det ble ikke testet å sniffe på ekstrakter fra jordprøver som var ekstrahert med metanol eller aceton. Dette er noe som kanskje bør testes videre. E3500 gav utslag på 5 mg/ml nitroglyserin i etanol.

Eksplosivrester fra ufullstendig detonasjon av ammunisjon

Det var kun prøven med Comp B som gav positivt utslag ved sniffing i frosne poser med eksplosivrester. Det samme var tilfelle når prøvene var ved romtemperatur og når de var varmet i varmeskap 24 timer ved 70 °C.

Prøve	Utslag på E3500				
	Sniffermodus		Partikkelmodus		
	Jord	Vannekstrakt	Jord	Acetonekstrakt	Vannekstrakt
05-190					+
05-193	–	–	–		
05-198	–	–	+		
05-200	–	–	+	+	+
05-201	–	–	–	+	+
05-215				+	+
05-780	–	–	–	+	–
05-781	–	–	–		
05-788	–	–	+		
05-894	–	–	+		
06-1110	–	–	+		
06-1129				+	
06-1130				+	
Ren jord	–	–	–	–	–

Tabell 4.3 Resultater for jordprøver analysert med E3500 i sniffermodus og partikkelmodus. + indikerer positivt utslag og – indikerer negativt utslag. Prøvene 05-215 og 05-781 er umalte og ikke analysert med LC-MS. Åpne ruter viser en kombinasjon som ikke er testet.

4.2.2 Partikkelmodus

Jordprøver med eksplosiver

Ved analyse av jordprøver i partikkelmodus gav E3500 positivt utslag på flere av prøvene som inneholdt høye konsentrasjoner av eksplosiver (Tabell 4.3). I prøver som var dominert av enten TNT, DNT og HMX ble det positivt utslag. Det er vanskelig å si noe om hva som er deteksjonsgrensen for E3500, men konsentrasjonen må sannsynligvis være en god del høyere enn 50 mg/kg før at den skal gi positivt utslag.

Deteksjonsgrensen vil være avhengig av hvor mye jord som kan feste seg på metallgitteret. Jord med grove partikler vil i mindre grad feste seg på metallgitteret med 0,25 mm x 0,1 mm pore-åpninger, enn jord med mye fine partikler. Selv på malte prøver er det ikke mulig å applisere så mye som 10 mg jord på metallgitteret. Typisk vil det ligge ned mot 5 mg jord. Det ser også ut til at det kun er deler av dette metallgitteret som blir varmet opp. Instrumentet gir positivt utslag på teststrimler påført 1 µg PETN som fulgte med instrumentet. Hvis en antar at deteksjonen skal være positiv om 1 µg eksplosiver er tilstede i prøven, vil deteksjonsgrensen i jord være rundt 200 mg/kg om 5 mg jord blir applisert på metallgitteret og alt dette blir analysert.

Å tilføre jord direkte til gitteret ble gjort på siktede og malte prøver. Ute i felt vil forurensningen i jorda være mer heterogen fordelt med større partikler, og det er mulig en vil få et noe annet resultat på slike prøver.

Ekstraherte prøver

Ved analyse av jord ekstrahert i vann, gav E3500 også positivt utslag på flere av prøvene med høye konsentrasjoner av eksplosiver (Tabell 4.3). Ekstraksjon med vann ser ut til å gi en lavere deteksjonsgrense enn for direkte analyse av jord. E3500 gav ikke utslag på prøve 05-780 som hadde en totalkonsentrasjon av eksplosiver på 22 mg/kg. Før gitteret kunne settes inn i E3500, måtte gitteret tørke, noe som tok lang tid. Ved bruk i felt vil det kanskje være mer praktisk å bruke et løsemiddel som fordamper noe raskere.

Ved analyse av jord ekstrahert i aceton, gav E3500 positivt utslag på alle prøvene som inneholdt eksplosiver (Tabell 4.3). Prøve 06-1129 inneholdt bare 0,070 mg/kg TNT, men gav likevel respons som lå over alarmnivå. Deteksjonen nærmer seg da deteksjonsgrensene for LC-MS-analyse.

4.2.3 Oppsummering av resultater for E3500

Som nevnt ble det ingen positive utslag på jord- og eksplosivprøver ved bruk av E3500 i sniffermodus. Dette gjelder både faste prøver og prøver ekstrahert med vann. De eneste prøvene som kunne detekteres med E3500 i sniffermodus er en prøve av Comp B fra en ufullstendig detonasjon av en granat, samt en løsning av nitroglyserin i etanol.

I partikkelmodus gir tørre jordprøver med et høyt innhold av eksplosiver utslag. Ved å ekstrahere jordprøvene i vann eller aceton, øker deteksjonsgrensen. Ekstraksjon med aceton gir den klart beste deteksjonen og det anbefales derfor at prøver som skal undersøkes med E3500, ekstraheres i aceton før ekstraktet analyseres på metallgitteret i partikkelmodus.

I sniffermodus ble prøvene ekstrahert med vann analysert uten at dette gav utslag. Her burde prøvene også testes ved å ekstrahere dem i aceton. Det anbefales derfor at forsøket gjentas med bruk av aceton.

4.3 zNose 4200

Tabell 4.4 viser hvilke retensjonstider som ble funnet for eksplosivene og hvilke konsentrasjoner det var på standardene som ble benyttet ved identifisering av retensjonstider. For PETN, RDX og tetryl var det vanskelig å bestemme riktig retensjonstid, da de gav flere topper som ikke samsvarte med standardtabeller i instrumentet. Resultatene for disse kan derfor regnes som noe usikre.

Eksplisiv	Retensjonstid (sekund)	Konsentrasjon ($\mu\text{g/ml}$)
NG	6,52	5000
DNT	8,22	1
TNT	9,88	1
PETN*	11,06	1000
RDX*	12,58	1000
Tetryl*	13,50	1

Tabell 4.4 Retensjonstider for eksplosivene og konsentrasjoner på standardene. For eksplosiver merket med * var det vanskelig å finne retensjonstiden. Analysen regnes derfor som noe usikre for disse eksplosivene.

Det var mulig å detektere TNT og DNT ved å suge inn luft fra en beholder med TNT. NG ble også detektert ved å ved å suge inn luft fra en beholder med NG løst i etanol (konsentrasjon 5 mg/ml). Det var ikke mulig detektere HMX eller RDX ved å suge luft fra beholdere med disse eksplosivene. Det er ikke oppgitt av leverandøren at HMX skal detekteres av zNose 4200, sannsynligvis på grunn av lavt damptrykk.

zNose 4200 er en god del mer komplisert å bruke enn E3500. Den krever en viss opplæring før bruk og det anbefales at analysen utføres av fagpersoner. zNose 4200 er i mindre grad egnet til bruk ute i felt. Den er bærbar, men bør brukes innendørs. zNose 4200 kan derimot vise seg å være meget god til f eks å sniffe på prøver etter at de har ankommet laboratoriet. En kan da få en tidlig indikasjon på hvilke eksplosiver som finnes i prøven, og også konsentrasjonen av disse. Dette vil kunne være meget nyttig informasjon før ekstraksjon og kjemisk analyse.

Forsøkene gjort med zNose 4200 var svært begrenset og noen av resultatene er usikre grunnet problemer med kalibreringen. Det anbefales at det gjøres flere og mer omfattende studier, slik at zNose's evne til å detektere eksplosiver i felt kan vurderes på et bedre grunnlag. Det anbefales også at det byttes til en nyere programvare som er mer fleksibel og bedre egnet for analyse. Det må påberegnes en del tid for å sette seg inn i bruken av instrumentet.

4.4 Expray

4.4.1 Deteksjon av rene eksplosiver

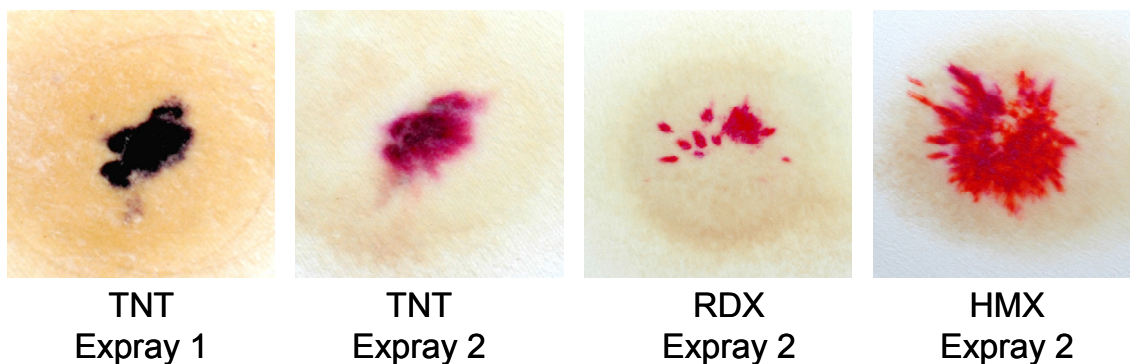
Resultatene fra testen utført med Expray på rene eksplosivpartikler er vist i Tabell 4.5, mens fargeutslag etter spraying med Expray 1 og 2 for HMX, TNT og RDX er vist i Figur 4.1. Som forventet ble det fargeforandringer ved bruk av Expray 1 på TNT og Tetryl. For HMX, RDX og NG ble det ikke observert at Expray 1 gav noen farge. Fargeendringene ble litt annerledes enn de var oppgitt til å bli. For tetryl er det størst forskjell, da det er observert en mørkerød farge istedenfor oransje. Fargeangivelsene er vurdert subjektivt, og observasjonene vil kanskje variere litt etter hvem som har foretatt vurderingene. Avviket i fargene kan skyldes at stoffene som er

undersøkt ikke er helt rene eller inneholder forurensninger som påvirker fargen og kan gi en litt annen farge enn det som er oppgitt.

Det var vanskelig å se forskjell på HMX, RDX og TNT i fargeutslaget etter påføring av Expray 2, selv om TNT ble noe mer lilla enn rosa (Figur 4.1).

	HMX	RDX	TNT	NG	Tetryl
Expray 1	Ingen farge	Ingen farge	Brun	Ingen farge	Mørkerød
Expray 2	Sterk rosa	Sterk rosa	Svak rosa	Sterk rosa	Ingen endring

Tabell 4.5 Fargeutslag på rene eksplosivpartikler etter spraying med Expray 1 og Expray 2 fra Expray-settet.



Figur 4.1 Bilde av fargeutslag på TNT, RDX og HMX etter påføring av Expray 1 og Expray 2 fra Expray-settet.

4.4.2 Deteksjon av eksplosiver i jordprøver

Tabell 4.6 viser en oversikt over resultatene fra testing av Expray på eksplosivforurensede jordprøver. Fargeintensiteten er angitt på en skala fra 0 – 4, hvor 4 er høyest utslag. Det var vanskelig å registrere fargen som jordprøven gir, på grunn av at prøvene i seg selv er så mørke. Det var lettest å se den rosa fargen etter påføring av Expray 2. Jorda festet seg godt på prøvepapirene. Figur 4.2 viser bilder av prøvepapir med jordprøver etter påføring av Expray 1 og 2, mens Figur 4.3 viser nærbilde av prøvepapir med jordprøver etter påføring av Expray 1 og 2.

Etter påføring av Expray 1 var det kun de to jordprøvene som hadde høy konsentrasjon av TNT (05-198 og 05-200) som gav positivt utslag. Etter påføring av Expray 2 var det jordprøve 05-788 som gav sterkest fargeutslag. Dette stemmer med at denne prøven inneholder mye HMX. Det blir også positivt utslag på de to prøvene med mye TNT og på 05-781 som sannsynligvis inneholder HMX ettersom prøven er tatt i målområdet til M72. Det var ikke mulig å se noe fargeutslag på den prøven som inneholdt mye DNT (05-894), men det ble et svakt utslag på prøve 06-1130 som inneholder relativt lite forurensning av TNT.

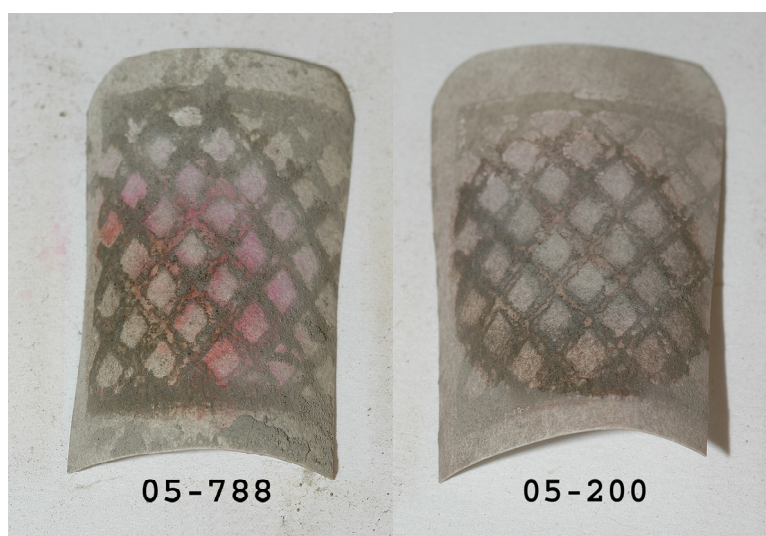
Prøve	HMX mg/kg	RDX mg/kg	TNT mg/kg	DNT mg/kg	Utslag Expray 1	Utslag Expray 2
05-198	2,8	29	> 50	0,27	1	1
05-200	0,086	26	> 50	0,074	4	2
05-781	ia	ia	ia	ia	0	1
05-788	> 50	0,048	15	< 0,025	0	4
05-894	< 0,025	0,62	3,0	> 50	0	0
06-1129	< 0,025	< 0,025	0,070	< 0,025	0	0
06-1130	< 0,025	< 0,025	1,5	< 0,025	0	1

Tabell 4.6 Oversikt over jordprøvene og fargeutslag etter bruk av Expray 1 og Expray 2. Fargeutslaget er skalert fra 0 – 4, hvor 4 er høyest utslag. Prøve 05-781 er ikke analysert (ia) på LC-MS og er derfor uten kjente konsentrasjoner av eksplosiver.



Figur 4.2 Fargeutslag på ulike jordprøver testet med Expray 1 og Expray 2.

På grunn av at jorda også gir en brun/grå farge til papiret, var det vanskelig å detektere TNT som gir en brunaktig farge etter at Expray 1 er påført. Den rosa fargen som dannes etter at Expray 2 er påført er lettere å detektere, og det kan derfor være lettere å detektere TNT etter at Expray 2 er påført. Jordtypene vil variere og vil medvirke ulikt i å farge prøvepapirene. Ren sandjord vil antageligvis være lettere å detektere eksplosivrester i ved bruk av Expray-settet enn finpartikulær svart jord.



Figur 4.3 Prøvepapir med jordprøvene 05-788 og 05-200 etter testing med Expray 1 og 2.

4.4.3 Ekstraksjon av jordprøver med vann, metanol og aceton

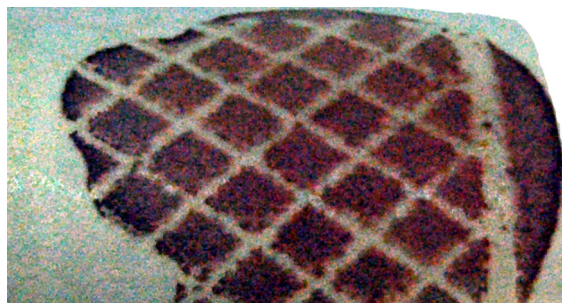
Ekstraktet med de ulike ekstraksjonsmidlene var relativt blanke etter ekstraksjon av jordprøvene, og det var derfor liten fargeavsetning fra selve ekstraktet ved påføring på testpapiret. Ved bruk av vann som ekstraksjonsmiddel var det nødvendig med en noe lenger henstand for sedimentering før uttak til testing, men likevel var det ikke mulig å få filtrert vannekstraktene da partiklene i liten grad ville sedimentere. I Tabell 4.7 er det vist en oversikt over resultatene ved ekstraksjon av jordprøver med de ulike ekstraksjonsmidlene.

Resultatene viser at bruk av vann som ekstraksjonsmiddel gir en dårligere deteksjon av eksplosiver enn metanol og aceton. For prøve 05-200 som inneholder mye TNT ble det et sterkt utslag ved bruk av aceton som ekstraksjonsmiddel (Figur 4.4) og et noe lavere utslag ved bruk av metanol. Det ble bare et svakt utslag ved bruk av vann som ekstraksjonsmiddel. I prøve 05-201 var det mindre fargeutslag og vanskelig å detektere et positivt utslag, selv om konsentrasjonen av både TNT og RDX i denne prøven var høyere enn 50 mg/kg. I prøve 05-784 som inneholder mye HMX (> 50 mg/kg) og noe TNT ble det et klart positivt rosa utslag etter påføring av Expray 2. I prøve 05-788 som også inneholdt mye HMX (> 50 mg/kg) var det også et positivt rosa utslag (Figur 4.4) etter påføring av Expray 2. Det var ikke mulig å påvise noe positivt utslag i prøve 05-894 som inneholdt mye DNT. I prøve 07-013 var det et klart positivt utslag både etter påføring av Expray 1 og 2, noe som stemmer med at denne prøven inneholder både TNT, RDX, HMX, tetryl, og PETN.

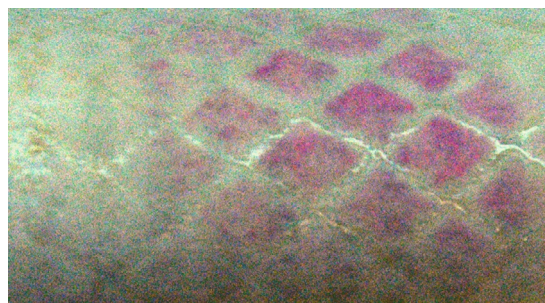
Ved sammenligning av resultatene som ble oppnådd for testing direkte på jordprøvene, ser det ikke ut til at en ekstraksjon av jordprøvene med ekstraksjonsmidler gir en bedre deteksjon av eksplosiver. Det har derfor ingen hensikt å foreta en ekstraksjon da dette også er tidkrevende i forhold til å gjøre en direkte test på jorden.

Prøvenummer	Ekstraksjonsmiddel	Utslag Expray 1	Intensitet	Utslag Expray 2	Intensitet
05-200	Aceton	Sterk brun	5	Rosa skjær	0,5
"	Vann	Brun i kant	1	Svak rosa i kant	1
"	Metanol	Sterk brun	4	Svak rosa	1
05-201	Aceton	Svak rosa	1	Ingen farge	0
"	Vann	Svak brun	1	Meget svak rosa	0,5
"	Metanol	Brun	2	Ingen farge	0
05-784	Aceton	Ingen farge	0	Rosa	2-3
"	Vann	Ingen farge	0	Rosa i kant	1
"	Metanol	Ingen farge	0	Ingen farge	0
05-788	Aceton	Svak brun	1	Svak rosa	2
"	Vann	Ingen farge	0	Svak rosa i kanter	1
"	Metanol	Svak brun	1	Ingen farge	0
05-894 ^a	Aceton	Ingen farge	0	Ingen farge	0
"	Vann	Ingen farge	0	Ingen farge	0
"	Metanol	Ingen farge	0	Ingen farge	0
07-013	Aceton	Brun/Oransje	2-3	Klar rosa farge	4
"	Vann	Svak brun	1	Ingen farge	0
"	Metanol	Klar brunfarge	3	Ingen farge	0

Tabell 4.7 Observert fargeforandring og intensitet ved testing av ulike ekstraksjonsmidler på jordprøver. ^aPå grunn av lite prøve ble kun ett gram brukt til ekstraksjon.



Utslag på prøve 05-200 etter Expray 1



Utslag på prøve 05-788 etter Expray 2

Figur 4.4 Fargeutslag på acetonekstrakt av prøve 05-200 etter påføring av Expray 1 til venstre og fargeutslag på acetonekstrakt av prøve 05-788 etter påføring av Expray 1 og Expray 2 til høyre.

4.4.4 Testing av eksplosivstandarder

TNT og RDX gav sterkt utslag på løsningen av 1000 µg/ml, mens det ikke ble noe utslag for HMX (se Tabell 4.8). Ved økning av konsentrasjonen til 10000 µg/ml ble det et sterkt utslag for HMX. For TNT ble det et tydelig utslag når konsentrasjonen ble senket til 100 µg/ml (Figur 4.5), mens det nesten ikke var mulig å påvise RDX ved denne konsentrasjonen. Det var ikke mulig å påvise et positivt utslag for noen eksplosiver når konsentrasjonen ble senket til 10 µg/ml. Disse

resultatene er noenlunde i overensstemmelse med det som ble funnet av ERDC-CRREL [6], bortsett at de fikk noe bedre utslag på HMX enn det som ble oppnådd i denne testen.

Eksplisiv	Konsentrasjon	Utslag	Intensitet
TNT	1000 µg/ml	Sterk brun	5
"	100 µg/ml	Svakere brun	3
"	10 µg/ml	Ingen farge	0
RDX	1000 µg/ml	Sterk rosa	5
"	100 µg/ml	Veldig svak rosa	1
"	10 µg/ml	Ingen farge	0
HMX	1000 µg/ml	Ingen farge	0
"	10000 µg/ml	Sterk rosa	5

Tabell 4.8 Fargeutslag og intensitet etter testing av eksplosivstandarder med Expray-settet.



100 µg/l TNT detektert med Expray



100 µg/ml RDX detektert med Expray

Figur 4.5 Fargeutslag for 100 µg/ml TNT til venstre og 100 µg/ml RDX til høyre etter deteksjon med Expray-settet..

4.4.5 Testing i felt

Expray-settet har ved et par anledninger vært benyttet i felt for å påvise eksplosiver. Ved påføring i målområdet på en panservernbane ble det et positivt rosa utslag som indikerer at det er rester av sprengladning i området. Expray-settet har også vært brukt for å undersøke om partikler i et demoleringsfelt var eksplosiver. Her ble det positivt resultat som viste at partiklene bestod av TNT. Expray-settet kan derfor være nyttig i felt for å undersøke partikler/klumper en mistenker kan være eksplosiver.

En bør ikke foreta kjemisk analyse i samme jordprøve som det er påført Expray 1 og 2, da de kjemiske forbindelsene som finnes i disse vil bryte ned eksplosivene. Jordprøve for kjemisk analyse bør derfor tas ett stykke fra der Expray 1 og 2 er påført. Ved påføring i felt bør en spraye fra seg og med vinden slik at en ikke blir eksponert for de kjemikalierne som finnes i Expray 1 og Expray 2.

5 Oppsummering og videre arbeid

Flere ulike metoder er testet ut for om mulig raskt å kunne påvise ”hot spots” av eksplosiver. Prinsippene for deteksjon i disse metodene er forskjellige, og dette gjør at anvendelsen av metodene også blir forskjellig. Bortsett fra instrumentet E3500 og Expray-settet, vil de andre to metodene kreve noe mer uttesting for å avklare om de er nyttige til å detektere eksplosiver på en rask måte.

5.1 Hyperspektral avbildning

Hyperspektral avbildning ser ut til å kunne benyttes til å lokalisere ”hot spots”, men det er en rekke forutsetninger for at dette skal la seg gjøre i felt. Det gjenstår imidlertid uttesting i felt under reelle forhold for å avgjøre om metoden kan benyttes. Det er også litt usikkerhet om hvor godt kameraene ser eksplosivpartiklene når de er bundet i voks eller en polymermatrise, noe som er tilfelle med flere eksplosivblandinger. Prosessen for behandling av dataene vil være avgjørende for hvor lang tid det tar før en får resultater fra avbildningen.

5.2 E3500

Den håndholdte eksplosivdetektoren E3500 har vist seg å være lite anvendbar i sniffermodus. E3500 gav ikke utslag på jordprøver med høye nivåer av eksplosiver som ble oppvarmet i en flaske ved 70 °C over 24 timer, og den gav heller ikke utslag på ren TNT, RDX og HMX behandlet på samme måte. Det er dermed usannsynlig at dette instrumentet i sniffermodus vil kunne detektere ”hot spots” av eksplosiver i felt, der temperaturen er mye lavere og eventuelle eksplosivmolekyler raskt vil bli fortynnet i lufta.

Med riktig prøveopparbeiding er analyse i partikkelmodus med E3500 godt egnet til å lokalisere lave konsentrasjoner av eksplosiver i jord. Den kan derfor brukes i felt for å lokalisere ”hot spots” ved at prøver av jorda en mistenker kan være en ”hot spot”, blir påført metallgitteret og så analysert. Bruken av E3500 i partikkelmodus er enkel og relativt rask. Den vil også kunne benyttes for å selektere ut jordprøver som inneholder eksplosiver. Ved ekstraksjon med aceton er E3500 ned på samme deteksjonsnivå som ved LC-MS-analyse. Det er derfor også mulig å foreta enkle ekstraksjoner av jordprøver fra områder en mistenker kan være ”hot spots” som så analyseres på E3500.

E3500 er ingen spesifikk detektor og vil bare gi en pekepinn på om det finnes eksplosiver tilstede eller ikke. Den kan ikke si noe om hvilke eksplosiver som finnes i jorda, eller hvor mye det finnes av de forskjellige eksplosivene. Den gir kun informasjon om den totale mengden av eksplosiver i jorda. E3500 vil påvise alle stoffer som inneholder NO-grupper, og kan dermed gi falske positive hvis for eksempel jorda inneholder kunstgjødsel. Et annet problem er at detektoren kan gå i metning ved høye konsentrasjoner, og det vil da kunne ta flere timer før den igjen er klar for analyse. Det bør derfor ikke påføres det en mistenker kan være rene eksplosiver på metallgitteret. Metoden med ekstraksjon vil kreve noe prøveopparbeidelse ved anvendelse.

5.3 zNose 4300

På grunn av problemer med bruken av zNose 4200, ble denne i liten grad testet for deteksjon av eksplosiver. Det anbefales derfor at en grundig testing blir gjennomført på et senere tidspunkt. zNose 4200 gav utslag ved sniffing på prøver som E3500 ikke gav utslag på, så det ser ut til at zNose 4200 er mer sensitiv i sniffermodus enn det som er tilfelle med E3500. Bruk av zNose 4200 vil kunne være en meget nyttig metode, da den er den eneste av hurtigpåvisningsteknikkene som både kan identifisere og kvantifisere eksplosiver.

5.4 Expray

Expray-settet vil kunne brukes i felt for å påvise "hot spots", spesielt om det er partikler av eksplosiver tilstede. Det vil være lettest å påvise nitroaminer (RDX, HMX) eller nitroestere (NG, PETN) da disse gir en klar rosa farge som skiller seg ut fra fargen på jorda. Etter påføring av Expray 2, vil også TNT som er en nitroaromat, gå over fra en brunlig farge til en mer lilla farge som er lettere å observere i jorda. Fargen på jorda vil kunne forstyrre fargeutslaget fra eksplosivene, og det vil kunne være vanskelig å fastslå fargen. Det vil ikke bli noe bedre deteksjon om en foretar en ekstraksjon av jordprøven og så tester med Expray-settet.

Jordprøvene testet ut i denne rapporten er klargjort for ekstraksjon og LC-MS analyse. Prøvene er tørket, siktet til fraksjoner under 2 mm og deretter malt. Det er derfor av interesse å få testet ut de forskjellige hurtigpåvisningsmetodene på mer reelle prøver som ikke er malt, tørket og homogenisert.

Referanser

- [1] Johnsen A., Karsrud T.K., Rossland H.K., Larsen A., Myran A., and Longva K., "Forurensninger av eksplosiver i Forsvarets skyte- og øvingsfelt - forundersøkelse av ulike baner med vekt på prøvetakingsmetoder," 2008.
- [2] Johnsen A., Strømseng A.E., Karsrud T.E., Ljønes M., Parmer M.P., John S., Lunder H., Larsen A., and Myran A., "Bestemmelse av utlekkingspotensialet i masser fra Haukberget I og II i Hjerkinnskyte- og øvingsfelt," FFI/RAPPORT 2008/00110, 2008.
- [3] Pennington J.C., Jenkins T.F., Ampleman G., Thiboutot S., Brannon J.M., Hewitt A.D., Lewis J., Brochu S., Diaz E., Walsh M.E., Taylor S., Lynch J.C., Clausen J., Ranney T.A., Hayes C.A., Grant C.L., Collins C.M., Bigl S.R., Yost S., and Dontsova K., "Distribution and fate of energetics on DoD test and training ranges: final report," USA Engineer Research and Development Center, Technical Report 06-13, 2006.
- [4] Hewitt A.D., Jenkins T.F., Ranney T.A., Stark J.A., Walsh M.E., Taylor S., Walsh M.R., Lambert D.J., Perron N.M., Collins C.M., and Karn R., "Estimates of explosives residue from the detonation of Army munitions," U.S. Army Engineer Research and Development Center, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, New Hampshire, ERDC/CRREL TR-03-16, 2003.
- [5] Gardner J.W. and Yinon J., *Electronic noses & sensors for the detection of explosives. NATO science series. II. Mathematics, Physics and Chemistry - Vol. 159.* 2003.
- [6] Bjella K.L., "Pre-screening for explosives residues in soil prior to HPLC analysis utilizing Expray," 2005.
- [7] Lie L.A. and Skauli T., "Deteksjon av eksplosivresten i felt ved hjelp av hyperspektral avbildning. FFI-rapport 2009/01426," 2009.
- [8] Mona Brantlind, "Försök med nya träningsmetoder för minhundar utvecklade på FHTE - enligt konsept från GICHD och OSP projektet. Presentasjon på seminaret "Doftbildprojektet - hur bidrar det till detektion av explosiva objekt?". FOI, 15. desember 2008, Stockholm," 2008.
- [9] Scintrex Trace, *The E3500 Hand Held Explosive Detector* 2006.
- [10] Jehuda Yinon, "Vapor detection methods (sniffers)," in *Forensic and environmental detection of explosives* 1999, pp. 29-78.
- [11] Electronic sensor technology, *4200 Ultra fast GC analyzer operation manual* 2005.

Forkortelser

Akronym	Forklaring
ADNT	2-amino-4,6-dinitrotoluen + 4-amino-2,6-dinitrotoluen
C-4	Composition 4 som hovedsakelig består av RDX
Comp B	Composition B som består av 60 % RDX og 40 % TNT
CRREL	US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory
DNT	2,4-dinitrotoluen + 2,6-dinitrotoluen
ERDC	Engineer Research and Development Center
FFI	Forsvarets forskningsinstitutt
GC	Gasskromatograf
HMX	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin
LC-MS	Væskekromatografi-massespektrometri
M72	Panservernvåpen modell 72
NC	Nitrocellulose
NG	Nitroglyserin
PETN	Pentaeritryltetranitrat
RDX	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
RFK	Rekylfri kanon
SAW	Surface Acoustic Wave
SWIR	Short-wave infrared
Tetryl	2,4,6-trinitrofenylmetylnitramin
TNT	2,4,6-trinitrotoluen
VNIR	Visible and near-infrared