



Fenyeres Tamás¹

A ROBBANÓANYAGOK KOLORIMETRIKUS VIZSGÁLATA²

A kolorimetria a kémiai analízisben használatos szín-összehasonlításon alapuló eljárás. Ez a módszer összetett vagy még gyakrabban egy vegyület csoportot azonosít, amely az analitikai kémia egyik legrégebbi és legegyszerűbb módszere. Melynek alapja, hogy egy adott vegyület, vagy egy vegyületcsoport, ha megfelelő reagens oldattal lép kémiai reakcióba, akkor az előálló színből következtethetünk a vegyületre, vagy vegyület csoportra. Az eljárás gyors, robbanóanyagoknak helyszíni detektálását teszi lehetővé, illetve a robbanásveszélyes anyagok előzetes laboratóriumi vizsgálatára is alkalmas. Ezekkel a vizsgálatokkal diagnosztizálni lehet a robbanóanyagok bomlástermékeit, és az ott jelen lévő szennyeződések.

COLORIMETRIC DETECTION OF EXPLOSIVES

The colorimetric analysis of the chemical used to color-comparative method. This method is complex, or more commonly a group of compounds identified, the analytical chemistry is one of the oldest and simplest method. This is based on whether a particular compound, or a group of compounds, if appropriate reagent solution into chemical reaction, you may infer the colors of compounds or compound groups. The procedure is fast, on-site detection of explosives permits, and preliminary laboratory testing of explosive materials, too. These tests can diagnose the breakdown products of explosives and to the presence of impurities.

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi időben hatalmas fejlődésen ment keresztül a robbanóanyagokat detektáló eszközökkel, és az ebből felépíthető rendszerekkel foglalkozó tudomány.

Ez különösen azokra a vizsgálatokra igaz, amelyeknél a felderítés helye távol van az improvizatív robbanóeszközökkel elkövetett öngyilkos merénylet, vagy az útmentén végrehajtott robbantás területétől.

Határtalan a leleményesség és a kreativitás, amely a fejlett, civilizált társadalmakat fenyegeti. A veszélyeztetett országokban az ellenség motivációját nem, vagy csak kevésbé értik, de ennek ellenére a megfelelő védelmi rendszereket nagy kreativitással, innovációval kell kialakítani. Az utóbbi időben riasztó mértékben nőtt a terroristák által elkövetett merényletek száma, (hogy csak a legveszélyeztetettebb országokat, Irakot, Afganisztánt említsem, itt számos statisztikát lehetne bemutatni ennek szemléltetésére). A terroristák jelentős hatóerejű, és különböző vegyületekből álló robbanóanyagokat szereznek be, vagy állíthatnak elő, amelyeknek az érzékelése nagy feladatot jelent számunkra (terrorcselekmények csoportosítása).

Általános áttekintés, a legújabb eredmények

Az elmúlt 3 évben számos konferenciát, és Workshopot rendeztek, amelynek témája (sokad-szorra) a robbanóanyagok felderítésére alkalmas rendszerek bemutatása volt. A SPIE előadásain ismerhettük meg, mint legújabb módszerek egyikét, a Tetrahertz technológiát, amely a

¹tamas.fenyeres@gmail.com

²Lektorálta: Dr. Csurgai József mk. alezredes (PhD), Nemzeti Közszerelési Egyetem, csurgai.jozsef@uni-nke.hu

katonai és a civil szférában egyaránt alkalmazható rendszer. A 2004, 2005, 2006 SPIE szimpózium másik fontos témája a szenzorvezérelt, intelligens technológiák bemutatása volt.

Számos tanulmány áll rendelkezésünkre, amely egy-egy részterületet próbál összefoglalni [4-6], ilyen például Harper és kollegái által a kutyás felderítésről [2], vagy Lareau az újgenerációs detektorokról [3] szóló értekezése, vagy Nambayah és Quickenden által publikált dolgozat, amely az észlelési határok [4] alapján hasonlítja össze a detektálási módszereket. Az utóbbi esetben a probléma a referencia anyagok standardizálásával van. Erre ad hatékony választ a piezoelektromos NIST pára kalibrátor, amellyel még pontosabb észlelési határokat (LOD) érhetünk el.

Továbbá ismert még a mintavételezéskor, minta előkészítéskor alkalmazott tintasugaras technológia (ink jet technology) [7], és a pneumatikus porlasztás (pneumatically assisted nebulization) [8], és a nanométer átmérőjű RDX molekulák esetén alkalmazott aeroszolos jet technológia (aerosol jet techniques). [9]

Mindazonáltal nem létezik egyedüli megoldás, amellyel válaszolhatnánk az összes felderítési problémára, így ez megköveteli az adott területtel foglalkozó szakemberektől, hogy minden esetben komplex rendszert alakítsanak ki. Ellenkező esetben az a hamis képzet alakulhat ki, hogy az egyféle eszköz használata, és annak kimutatása, megfelelő eredményt nyújthat.

Azonban csak néhány tanulmány foglalja össze átfogó módon a detektálási technológiákat. Ilyen például a Délkelet Európában alkalmazott BIOSENS terv [1][10], vagy a svéd közreműködéssel megvalósult taposóakna és a fel nem robbant tűzészeti lövedékek (UXO) felderítésére szolgáló rendszer a „multi optical mine detection system” (MOMS). [11]

Bár ezek a tanulmányok nem kifejezetten az improvizált robbanóeszközök felderítéséről szólnak, de e projectek eredményei érdekes betekintést nyújtanak abban, hogy a különböző technikákból létrehozott rendszerek milyen körülmények között alkalmazhatók.

A kolorimetriás vizsgálatnak a detektálás folyamatában betöltött szerepe, melyben, mint önálló vizsgálat, és mint mintavételezési eljárás is szerepel.

A v i z s g á l l a t	Pára	A felületi mintavételezés						Pára
	Minta- gyűjtés	Mintavételezés						Minta- gyűjtés
		Van érintkezés			Nincs érintkezés			
		Komplett vizsgálá- latok	Helyben történő vizsgálat	Páráképzés	Közel a vizsgálat helyéhez	Távol a vizsgálat helyétől		
	Kolorimetriás vizsgálatok		Stroboszkóp lámpa	Ion mobilitás spektroszkópia	UV vagy NIR, IR spektroszkópia			
			Termikus páráké- pzés	Tömeg spektrosz- kópia (SIMS, DESI, DAPCI)	LIDAR technológia			
			Akusztikus időtü- k-rzés	Gázkromatográfia	Differenciális abszorpciós LIDAR technológia			
	Dúsítás	Dúsítás					Dúsítás	
	Elválasztás (TLC, GC, LC)	Elválasztás (TLC, GC, LC)		Folyadék kroma- tográfia	Lézerrel indukált plazma spektrosz- kópia		Elválasz- tás (TLC, GC, LC)	
	Eljárások	Kolorimetriás analízis		Kemiluminesz- cencia	Raman spektrosz- kópia		Eljárások	
				Immunkémiai analízis	Foto akusztikus vizsgálatok			
				Elektrokémiai vizsgálat	Kiképzett állatok	Tetrahertz techno- lógia		
				Kemiluminesz- cencia	MEMS (mikro- elektro- mechanikai rend- szerek)			
				Fourier- transzformációs infravörös spekt- roszkópia	Mirokonzol technológia			
				Optical	A robbanóanyag- ok kimutatása fluoreszcenciát erősítő polimerek- kel			
		A továbbfejlesz- tett FT- Raman spektroszkópia	A továbbfejlesz- tett FT- Raman spektroszkópia					

1. táblázat A felderítés során alkalmazott módszereket mutatja be a mintavételezési protokoll szempontjából.

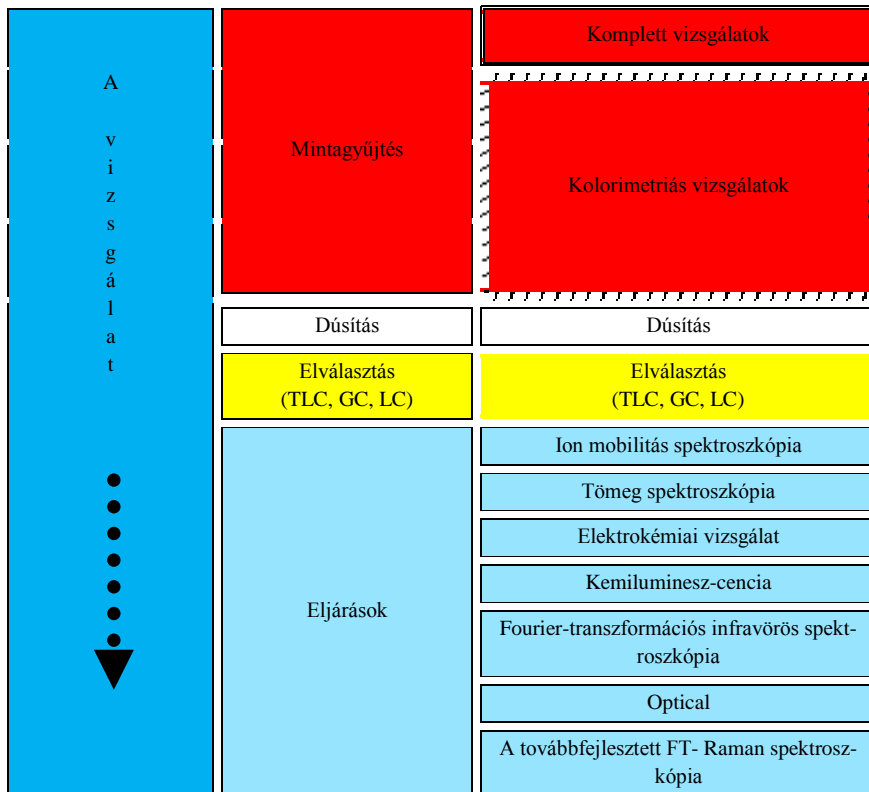
Az eljárás során alkalmazott mintavételezést (így magát az eljárást) két nagy csoportra oszthatjuk aszerint, hogy a vizsgálandó anyaggal a detektálás során érintkezésbe kerülünk-e vagy sem.

- Abban az esetben, amikor nincs közvetlen érintkezés az analízis során, a csoportosítást tovább folytathatjuk aszerint, hogy képesek vagyunk-e távoli vizsgálatra, vagy közeli

elemzésre lesz szükségünk. Az utóbbin nem értünk mást, mint azt hogy a mintának át kell haladnia egy detektoron.

- Az érintkezéssel történő vizsgálat esetében a felületről begyűjtött mintát, egy elővizsgálat után, további eljárásoknak vetjük alá, például a mintára reagenst fűjük, vagy a mintát elpárologtatjuk a felületről. Azokban az esetekben, amikor kontaktus jön létre a vizsgálatok során, az ekkor alkalmazott módszerek bizonyítottan többet jelentenek, mint egy mintavételi protokoll.

1. A kolorimetriás vizsgálat, mint mintavételezési eljárás



2. táblázat A kolorimetriás vizsgálat, mint mintavételezési eljárás

Mivel a legtöbb robbanóanyag párákoncentrációja alacsony, ezért a **mintavételezést** követően **dúsításra** van szükség. A dúsítás után a robbanóanyagot alkotórészeire bontjuk, azaz megkezdődik az **elválasztás** folyamata.

Az elválasztás egyik fajtája az **Extrakciós** folyamat:

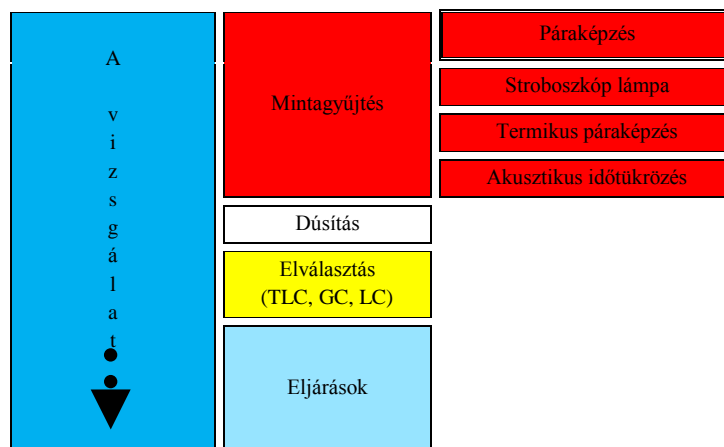
A molekulák eltérő oldhatóságán (azaz polaritásán) alapuló elválasztási (kioldási) módszer a extrakció. A mintákat ilyen folyamatok segítségével bontják alkotó elemeire, mint például a szuperkritikus extrakció [12], vagy például a szilárd-folyadék extrakció [13] (valamely szilárd fázis alkotórészét kioldással átvisszük folyadékfázisba).

A folyékony minták esetében Loknauth és Snow használta először a szilárd fázisú extrakció egyik változatát, amelyet keverőbabás extrakciónak nevezünk (Stir Bar Sorptive Extraction). A keverőbabás extrakció (Stir Bar Sorptive Extraction) egy egyensúlyi megoszláson alapuló technika (a szerves anyagok megoszlási hányadosuktól függő arányban kötődnek a talaj, az üledék, ill. a lebegőanyag szilárd fázisához, vagy oldódnak a vizes fázisban. A hányados

segítségével kiszámítható az adott szennyezőanyag megengedhető határkoncentrációja). Ezt az eszközt Twister néven forgalmazzák. A Twister tulajdonképpen egy keverőbabára felvitt polimer réteg, amely extrahálja (kivonja) a mérendő komponenseket a mintából. Az adszorbeált komponenseket egy speciális termodeszorber egységben fűtjük le (100-300 °C-on (alacsony hőmérsékletű) vagy 300-600 °C-on történik a víz és a szerves szennyezőanyagok elpárolgatása a szennyezett talajból, így a szennyezőanyag ledesztillálását végezzük a szilárd felületről.), mely a gázkromatográfiás injektor fölé van szerelve. (A kromatográfiás eljárások célja többkomponensű gáz, gőz vagy folyadékelegyek összetevőinek elválasztása. Az injektor feladata a minta elpárolgatása. . Ebből következik, hogy az injektor magas hőmérsékletre fűthető (max. 400 °C).) A gázkromatográf segítségével elválasztott komponensek detektálására tömeg spektrométert használhatunk.

2. Páragyűjtési módszerek

Ejtsünk néhány szót a páragyűjtésről is, amelyben nem beszélünk kolorimetriás vizsgálatról, de az érintkezési mintavételezésnek fontos része.



3. táblázat Páragyűjtési módszerek

Ennek az elemzésnek fontos része, amikor a nagy teljesítményű stroboszkóp lámpa hatására deszorbeálódik a felületen lévő robbanóanyag. [14]

Egy másik új módszert, amelyet a taposóaknak esetében lehet alkalmazni, az az akusztikus időtükrözés koncentráció.

Ezek és az ehhez hasonló technikák a robbanóanyagok azt a tulajdonságát használják fel, hogy azok rendkívül könnyen abszorbeálódnak a környezetükben, így például a mintavételezési egységben is. Ez a terület jelentős fejlesztést és kutatást igényel.

Számos robbanóanyag kimutatható azáltal, hogy az abszorbeálódik a levegőben.

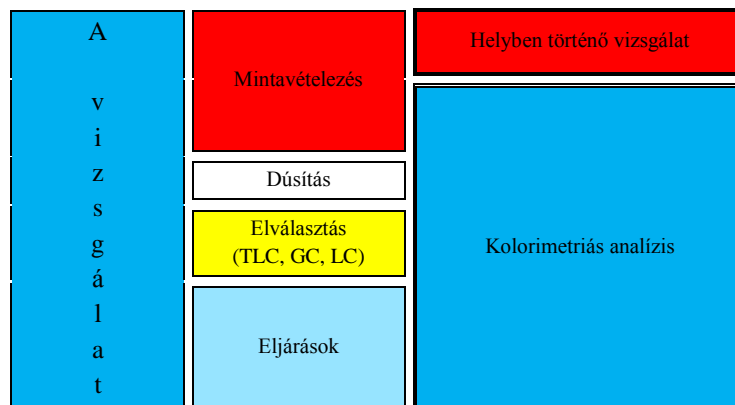
Cook és kollegái sok olyan rendszert mutattak be, beleértve az egyoldalú membránt tartalmazó tömegspektrométert, ahol az egyoldalú abszorbeáló membrán kerül kontaktusba a levegővel, (ezáltal az abban abszorbeálódott robbanóanyaggal), majd ezt követi a tömegspektrometriás analízis. Így elkerülhetjük az analitikus veszteséget, szemben a kétoldalú MIMS esetén bekövetkező idővesztéssel. [15]

Kannan és munkatársainak kutatásai olyan polimerekre vonatkozik, mint például a Carbowax és a poli-dimetil-sziloxán (PDMS), amely mint abszorbens a SAW detektálásnál használatos. [16]

Nem publikus, de nagyon jól felhasználható, amit Oxley és munkatársai publikáltak, hogy az emberi haj, de különösen a fekete haj, rendkívül jól nyeli el a robbanóanyag párát, így ez nagyon jól használható a felderítés során. [17]

Végül egy másik fejlesztés a reptereken használatos beszállókártyákra, mint mintavételi eszközre vonatkozik. A rövidhullámú infravörös sugárzás révén lehet elérni a deszorpciót, amelyet a tömegspektroszkópás vizsgálat követ. [18]

3. Az alábbiakban a kolorimetriás eljárásokat szeretném részletesen bemutatni.



4. táblázat A kolorimetria, mint önálló vizsgálat

A kolorimetria a kémiai anyagok felismerésére alkalmas szín-összehasonlításon alapuló eljárás, amely egy-egy vegyület, vagy összetett vegyület csoport azonosítását teszi lehetővé, amely az analitikai kémia egyik legrégebbi és legegyszerűbb módszere. Ennek az az alapja, hogy egy adott vegyület, ha megfelelő reagens oldattal lép kémiai reakcióba, akkor az előálló színből következtethetünk a vizsgált anyag összetételére. A kolorimetriát igen gyakran alkalmazzák a robbanóanyagok helyszíni detektálására [19][20][21], illetve a robbanásveszélyes anyagok előzetes laboratóriumi vizsgálatára. Ez egy könnyen kezelhető és viszonylag olcsó eszköz, és mellette szól még az is, hogy a vegyület analízisének pillanatok alatt bekövetkezik. A berendezés észlelési határa (LOD) 6-10 μ g tartományba esik. Ezekkel a vizsgálatokkal kimutathatóak a robbanóanyagok bomlástermékei, és az ott jelen lévő szennyeződések. Az egyik nagy hátránya a kolorimetriás elemzésnek, hogy alacsony a robbanóanyag specialitása. Bár ez attól is függ, hogy milyen típusú a reakció – néhány reakció meglehetősen sajátos – de általában nem lehet elég nagy biztonsággal azonosítani a robbanóanyagokat, ezért az anyagok azonosítása más laboratóriumi módszerek használatát is szükségessé teszik. Az elemzés során a legfontosabb kérdés az, hogy a vegyület vagy vegyületek, amelyek nem robbanóanyagok, képesek-e ugyanazt a színt azonos kísérleti körülmények között produkálni. Sajnos a válasz általában, igen, így a vizsgálat elemzése során ezeket figyelembe kell venni. Általánosan elfogadott, hogy a robbanóanyag analízist nem lehet csak és kizárólag kolorimetriás elemzéssel elvégezni.

Összefoglalva e vizsgálat két típusát érdemes megkülönböztetni.

1. Az első esetben egy redoxireakció eredményeként tapasztalhatjuk a színváltozást, nem atomi, hanem az e^- -k következtében jön létre. Az ilyen típusú reakcióra jó példa difenilamin (DPA) és a nitrát ionok NO_3^- reakciója, amely kék színű. [21][22] A reakció nem csak és ki-

zárólag a nitrát ionok reakciója, hanem más ionok és vegyületek oxidációs folyamataként is előállhat ugyanez a kék szín.

2. A másik esetben, amikor az analízisből származó atomok, vagy a molekula lesz maga a színes termék. Az ilyen típusú kolorimetriás reakcióra jó példa a Griess reakció [23], amelyet a továbbiakban részletesen mutatunk be. Ez a reakció sokkal pontosabb, mint az első típus (kivételek alól, a sav-bázis reakciók, amely az első típushoz hasonló). A Griess reakciónál, azonban a vizsgált anyag nitrogén atomja - a nitrit-ion - beépül a színes termékbe. Nyilvánvaló, hogy ha az nincs jelen, akkor a szín sem keletkezik. Ezért a Griess reakció nitrit ion specifikus. Amint az alább látható, ez nem jelenti azt, hogy kifejezetten csakis a robbanóanyagokat detektálhatjuk általa. A robbanóanyag megbízható azonosítása egy modern bűnügyi laborban főleg spektrometriás, amelyek gyakran kromatográfiás módszerekkel együtt használatos. A gázkromatográfia - tömegspektrometriát (GC/MS) kiváló és megbízható módszernek kell tekinteni a robbanóanyagok analízisének. Mégis, a kolorimetriás analízis nem tekinthető elavult technikának. Az egyszerűsége és viszonylagos olcsósága miatt eredményesen használhatjuk a robbanóanyag diagnosztikus tesztjei során.

Az alábbiakban három példát szeretnénk bemutatni, ahol a szín-összehasonlításon alapuló eljárás hatékonyan alkalmazható:

1. A robbanóanyagok átfogó elemzésénél a kolorimetriás analízis hatékonyan előzi meg a laboratóriumi vizsgálatokat. Egy tipikus példa erre például egy busz robbantása, amikor rendkívül nagy mennyiségű törmelék keletkezik. Nyilvánvaló, hogy nem praktikus alkalmazni GC/MS analízist minden esetben a költségek miatt, de a repeszek elsődleges kolorimetriás vizsgálata, segítségünkre lehet a megfelelő, fejlettebb, analitikai vizsgálati módszerek alkalmazásánál.

2. A laboratóriumban rutinszerű és igen elterjedt, hogy a robbanóanyagok kolorimetriás analízisét együtt alkalmazzák a vékonyréteg-kromatográfiás (TLC) vizsgálattal. A TLC lemezeken a foltok, az anyagmaradványok, reagensekkel lepermetezve válnak láthatóvá. A megfelelő színű jeltől lehet következtetni a kémiai anyag típusára.

3. A kolorimetriás tesztek nagy részét a laboratóriumon kívül, a terepen végzik. Ilyen lehet például egy határállomáson is, amikor egy ismeretlen anyagot találnak. Létezik egy készlet (melyet a későbbiekben fogunk bemutatni), amely segítségével a kolorimetriás vizsgálatot el tudjuk végezni egy-egy ismeretlen anyag diagnosztizálása során. Ebben az esetben, csak a pozitív eredményű mintákat kell a laborba küldeni további elemzés céljából. Egy másik esetben a gyanúsított kezén levő anyagmaradványt analizálhatjuk először ily módon. Általában az őrizetbe vettek kezén található anyag maradvány detektálását végezhetjük ezzel a módszerrel. Erre lehet jó példa 1974-ben, az Egyesült Királyságban, két vendéglő ellen elkövetett merénylet. Az incidens „Birminghami hatok” néven híresült el. Helyszíni vizsgálatok alapján, amikor is kolorimetriás tesztet végeztek az elfogott személyek kezén, az ott talált anyagmaradványok alapján tudták beazonosítani az elkövetőket.

Összefoglalva, bár a kolorimetriás reakciók korlátozottan megbízhatóak, és nem lehet pusztán ezen az alapon a robbanóanyagok pozitív voltára következtetni, bizonyos helyzetekben a hatékonyan segíti a detektálási vizsgálatokat.

2. A ROBBANÓANYAGOK CSOPORTOSÍTÁSA KÉMIAI ÖSSZETÉTELÜK ALAPJÁN

A robbanóanyagokat többféle módon csoportosíthatjuk, ez az alábbiakban a kémiai összetételük alapján történik, amely fontos információ a további vizsgálatok használatánál. Mindenképpen ismernünk kell az anyagok detektálásánál, hogy milyen vegyületet keresünk.

Egynemű, vagy alap robbanóanyagok	
Szervetlen vegyületek	Szerves vegyületek
Salétromsav sói	Nitrovegyületek
Azidok	Nitrát-észterek
Fulminátok	Nitraminok
Klorátok	Peroxidok
Perklorátok	Szerves sók
	„Cage” vegyületek

5. táblázat A robbanóanyagok kémiai összetételük alapján történő csoportosítása

A vizsgált vegyület		reagens oldat	folyamat	színváltozás
Nitrovegyületek	2,4,6-trinitro-toluol (trotil, TNT)	KOH, vagy a NaOH vizes oldata	Janowski - reakció	Piros szín
	2,4-dinitro-toluol (DNT)			
	2,4,6-trinitro-fenol (pikrinsav)			

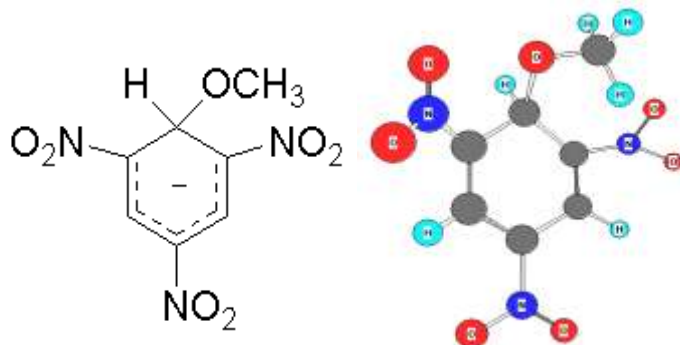
6. táblázat A nitrovegyületek kolorimetrikus vizsgálata

2. 1. Nitrovegyületek

A polinitro aromás vegyületeket nitrálással állíthatjuk elő. [19] A nitrálás olyan szubsztitúciós („atomcserélő”) reakció, amikor egy aromás szénhidrogén egy hidrogénatomja nitro csoportra (-NO₂) cserélődik. A kolorimetriás analízist széles körben használják a nitro aromás robbanóanyagok detektálására. Ezek a vizsgálatok egy úgynevezett **spot** teszt alapját képezik. A szó a vizsgálat egyszerűségére, és rövidségére utal.

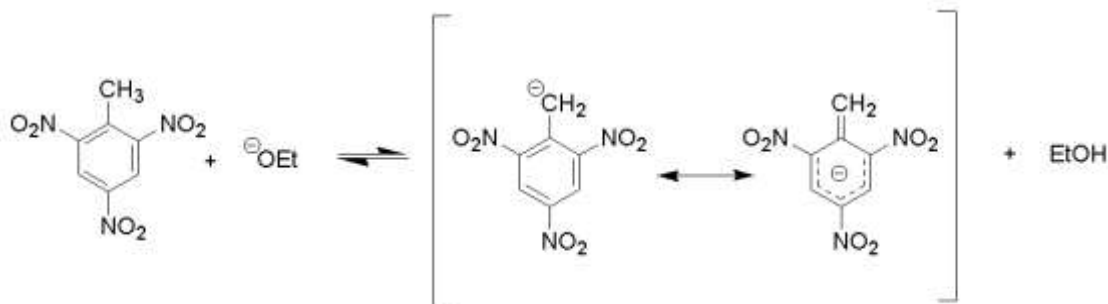
Ezt az analízist laboratóriumi körülmények között, például a TLC elemzés követhet. [26] Mindennek egyik kémiai alapja a Janowski reakció [24], amelyben a végtermék polinitro aromás vegyület (di- vagy trinitroaromás) lesz, amelyet acetonban kezelnek tömény KOH vizes oldatával. Ha a 1,3,5-trinitrobenzolt (TNB) vagy a 2,4,6-trinitro-toluolt (TNT) a KOH 30%-os vizes oldatával kezelik, akkor az lila-piros illetve vörös színű lesz. Sok változata ismert a Janowski reakciónak, amit már publikáltak. A KOH vagy NaOH vizes-, vagy etanolos oldatát gyakran használják, mint reagenst, mivel a robbanóanyag könnyen oldódik az acetonban, etanolban vagy az aceton-etanol keverékében. [21][25] A kolorimetriás reakcióban a polinitro aromás vegyületek, számos bázissal, mint például az ammónia metanolos oldatával [21] vagy a tetrametil-ammónium-hidroxid vizes oldatával léphetnek reakcióba. [27] Az Egyesült Államok katonai laboratóriumaiban igen gyakran használták az etilén-diamin (C₂H₄(NH₂)₂) és a dimetil-szulfoxid ((CH₃)₂SO) oldatot [28], mint reagenst.

A kolorimetriás analízisben szereplő bázis vegyület és a polinitro aromás vegyület reakcióját először Meisenheimer javasolta. [29] Ezért a reakció „rezonancia-stabil komplex”, vagy „Meisenheimer komplex” néven vált ismertté. Így a TNB (1,3,5-Trinitrobenzol) és a nátrium-metoxid reakciójának az eredménye piros színű lesz, és ezt a következő szerkezeti képlet mutatja:



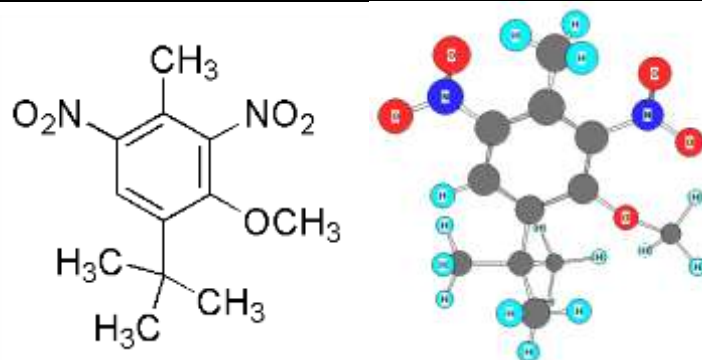
1. ábra A nátrium-metoxid reakciójának az eredménye

Úgy tűnik, hogy a polinitro aromás vegyületek és a bázisok közötti reakció következtében jelentkező szín több összetevőből áll. Megfigyelték, hogy a TNT és a nátrium-etoxid reakciójánál a kezdeti barna szín lassan lila színűvé válik. Azt is feltételezték, hogy a kezdeti barna szín oka leginkább a Meisenheimer komplex vagy a töltésátviteli komplex (lásd később). A lila szín akkor áll elő, amikor a TNT a nátrium-etoxiddal lép reakcióba, a TNT metilcsoportjától proton elvonással TNT karbaniont kapunk.



2. ábra TNT karbanion protont von el a TNT metil-csoportjától

Egy másik fontos mechanizmus, a nitro aromás vegyületek és az aromás aminok (mint bázis reagens) közötti reakció esetében is jól ismert töltésátviteli mechanizmus. [30] Az aromás amin úgy működik, mint egy π -donor, mivel a nitro aromás vegyület π -akceptorként szolgál. A 3,3'-triammónium-citrát ($C_6H_{17}N_3$) használatos, mint reagens 29 fajta nitro aromás robbanóanyag és 5 féle cellulóz-nitrát alapú lőpor TLC elemzése során. [31] Biztonságtechnikai szempontból fontos tudni, hogy a cellulóz-nitrát alapú szintetikus vegyületeket széles körben használják a kozmetikai termékekben is. Miután a nitro aromás vegyületekről van szó, ezért meglehetősen könnyű összetéveszteni a robbanóanyagok kolorimetrikus helyszíni vizsgálata során. Így az ámbra („Musk Ambrette”, azaz a 1-dimetil 2-metoxi 4-metil benzol nitrát) ami különböző kozmetikumok illat- és alapanyaga – a KOH alkoholos oldatával vett reakciója is ugyanúgy lila színű lesz. [32]

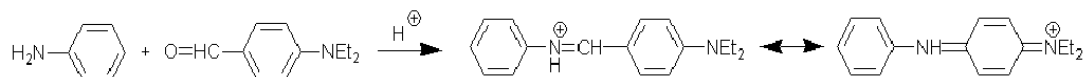


3. ábra „Musk Ambrette” 1-dimetil 2-metoxi 4-metil benzol nitrát

Léteznek olyan cellulóz-nitrát alapú lőporok is, amelyeknél nem színeződik el a 3,3'-triammónium-citrát, így a „hamis negatív” választ el kell kerülni. Néhány policiklikus szénhidrogén (mint π -donor) hasonló szint produkál (lila szín), és jól ismert a töltésátviteli mechanizmusa. [33]

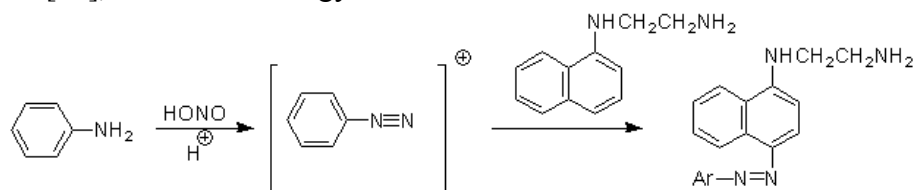
Bár a legtöbb kolorimetriás teszt a polinitroaromás robbanóanyag reakciója bázisokkal, egy teljesen más megközelítést foglal magában a nitro aromás vegyület redukciója a megfelelő aromás aminná. A Zn, SnCl₂ és TiCl₃ a savas közegben redukálószerként használatosak. [34][35][36] Az aromás amin azonosítására két módszer használatos:

1. Az amin p-dimetilaminobenzaldehyddel ((CH₃)₂NC₆H₄CHO) (más néven Ehrlich reagens), vagy a p-dietilaminobenzaldehyddel vett reakciójaként létrejövő vegyület lesz színes. [34][35] A szín kialakulásának az oka a protonált Schiff bázis és a rezonancia hibrid közötti reakció:



4. ábra A szín alakulásának egyenlete

2. Míg a második esetben az aromás diazónium, (mint például a butil-nitrit), amely aktív aromás aminnal, (mint például a N-(1-naftil) etiléndiaminnal (Bratton - Marsall reagenssel)) kapcsolódik össze [37], és színes azo vegyület keletkezik. [37]



5. ábra A színes azo vegyület

Érdeemes megjegyezni, hogy az utóbbi módszert használták a klóramfenikol (2,2-diklór-N-[(α R, β R)- β -hidroxi- α -hidroxi-metil-4-nitro-fenil]acetamid) nevű antibiotikum analizálására kezdetekben, amely szintén tartalmaz nitro aromás csoportot. [38]

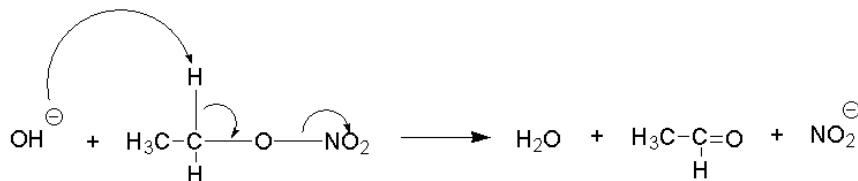
A nitro aromás robbanóanyagok fő bomlástermékei aromás aminok. [20] A humanitárius aknamentesítés TLC segítségével végezhető el [36], és az N-(1-naftil) etiléndiamin reakciójával lehet láthatóvá tenni, amelynek során pirosas lila elszíneződést tapasztalhatunk.

2. 2. Nitrát-észterek és a nitraminok

A vizsgált vegyület		reagens oldat	folyamat	színváltozás
Nitrát-észterek	glicerin-trinitrát (nitroglicerin, NG)	ecetsav	Griess - reakció	Rózsaszín
	pentaeritrit-tetranitrát (nitropenta, PETN)			
	etilén-glikol-dinitrát (nitroglikol, EDGN)			
	cellulóz-nitrát (nitrocellulóz, NC)			
Nitraminok	1,3,5-trinitro-1,3,5-triaza-ciklohexán (hexogén, RDX)	ecetsav	Griess - reakció	Rózsaszín
	1,3,5,- tetranitro-1,4,5,7-tetraza-ciklooktán (oktogén, HMX)			
	trinitro-2,4,6-fenil-metil-nitramin (tetril)			

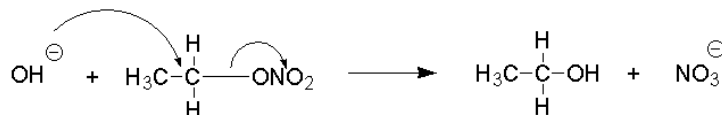
7. táblázat A nitrát-észterek és a nitraminok kolorimetrius vizsgálata

A nitrát-észterek és a nitraminok kolorimetriás vizsgálata esetén a nitrit ionok (NO_2^-) képződése, azaz a lúgokkal vett reakciója szolgálhat kiindulópontul. [39] A nitrit ionokat a klasszikus Griess reakcióval lehet kimutatni. [23] Több folyamat is végbemehet a nitrát-észterek és lúgok között. A nitrát-észter „ α -eliminációja” (szénatomról lehasadó atomcsoport) vezet ebben a folyamatban az α -hidrogén atom absztrakciójához, melynek végeredménye a nitrit ion és a karbonilvegyület létrejötte. [39]



6. ábra nitrát észter eliminációja

A következő folyamat a nitrát-észterek és lúgok közötti reakció, amely egyszerű hidrolízis.



7. ábra A nitrát-észterek és lúgok közötti reakció

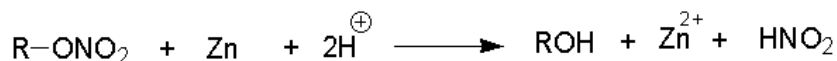
A „ β elimináció” a β -hidrogén atom eliminációja:



8. ábra A β -hidrogén eliminációja

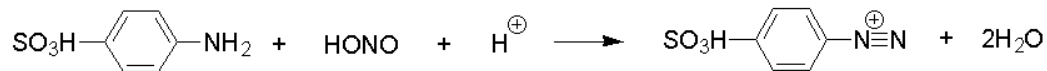
Mindkét folyamat a nitrát ion (NO_3^-) kialakulásához vezet.

A nitrit ion (NO_2^-) előállítható nitrát-észter redukálásával, például cink savas oldatában történhet [40]



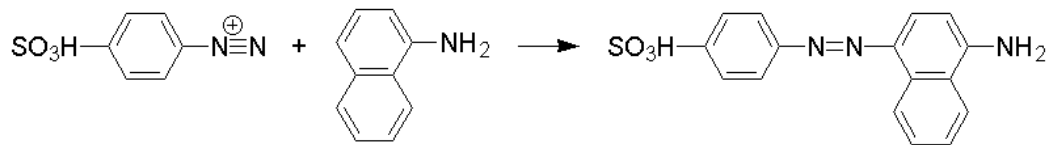
9. ábra A nitrit ion előállítása

A nitraminok alkalikus hidrolízise is a nitrit ionok kialakulásához vezet [19][40]. A nitrit ion Griess reakcióval mutatható ki, a reakciót egy anilin származékkal (például a szulfanilsav $C_6H_7NO_3S$, vagy a szulfanilamid ($C_6H_8N_2O_2S$) kezdjük. A reakció savas közegben (pl. ecetsav) hajtjuk végre, ami egy diazónium ion kialakulásához vezet:



10. ábra A nitraminok alkalikus hidrolízise

A diazónium ion a reagenssel lép reakcióba. Ez a reagens általában egy aromás vegyület, elektron többlettel rendelkező mag, amely így könnyen hajlamos az elektrofil reakcióra a diazónium ionnal. A reagens lehet például az 1-naftil-amin (α -naftil), és a következő reakció játszódik le:



11. ábra A diazónium ion a reagenssel lép reakcióba

A termék egy azo vegyület [22][41], amelynek a színe jellegzetes rózsaszín. A publikációk szerint a nitrit ionok a Griess reakció segítségével történő kimutatási határa a fent említett reagenssel, [22] 0,05 mg (ez az érték az NO_2^- ionra vonatkozik és nem a robbanóanyagra, amelyből származik). Egy tipikus eljárás a feltételezett robbanóanyag először etanolos KOH -val kezelik. Ilyen körülmények között, nitrát-észterek (például a glicerín-trinitrát (nitroglicerín, NG), a cellulóz nitrát (nitrocellulóz, NC), etilén-glikol-dinitrát (EGDN), és a pentaeritrit-tetranitrát (PETN)), valamint a nitraminok, (mint például RDX (1,3, 5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexán), és a HMX (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraza-ciklooktán)), nitrit iont fognak termelni.

A Griess reakciónak eredményeként egyrészt egy anilin-származékot, másrészt a reakció szempontjából semleges hordozó anyagot kapunk. [19][21] Ha a vizsgát vegyület valóban nitrát-észter vagy nitramin, akkor az analízis eredménye rózsaszínű lesz. Alkalikus hidrolízist követően, a szulfanilsavval és 1-naftil-ammal a nitrát-észterek és nitraminok helyszíni vizsgálatát elvégezhetjük. [42]

A Franchimont teszt [43] során a nitramin nitrit ionná redukálódik cink és az ecetsav által, majd ezután végezzük el a Griess reakciót. Ennek a tesztnek a módosítása hasznos az RDX-ben lévő nitramin szennyeződések azonosítására. [44] A Griess reagens egyéb kialakításai N, N-dimetil-1-naftilamint [44] vagy N-1-naftil – etilén- diamint [45][46] tartalmaznak, mint a kötőanyagot. Feltételezik, hogy ezek a reagensek stabilabb azo színekhez vezetnek. Továbbá arról is beszámoltak, hogy az 1-naftilamin esetleg rákkeltő tulajdonsággal rendelkezhet. A nitro származékok különböző kombinációival és a csatlakozó reagensekkel J. B. Fox foglalkozik még részletesebben. [41]

Egyes, újabb készítmények, a foszforsavat ecetsavval helyettesítik. [46] A sósav, mint oldószer használhatóságáról a Griess reagensek esetében szintén beszámoltak. [45]

A „Birminghami hatok” esete után a Griess teszt erősen vitatottá vált. A kriminalisztikában elfoglalt fontossága miatt ezzel az esettel részletesen kell foglalkozni. Az Egyesült Királyságban, Birminghamben 1974. november. 21.-én este bombát robbantottak két vendéglőben. Huszonegy em-

ber meghalt és 162 megsebesült. A rendőrségre óriási nyomás nehezedett a lakosság részéről, az elkövetők kézre kerítése érdekében. A robbantások után több embert őrizetbe vettek, akiket ezek után „Birmingham hatoknak” neveztek. A rutin eljárás részeként a bűnügyi helyszínelők a gyanúsítottak kezén anyagmaradványokat kerestek. Törlőkendővel történő mintavételezéssel hajtották végre a helyszíni Griess tesztet. Az ötből kettőnél pozitív eredményre jutottak. A kihallgatás után többen részletes beismerő vallomást tettek. A nyilvános bírósági tárgyalásra 1975 júniusában került sor, ahol a vádat a beismerő vallomásokra, és a kisszámú közvetlen bizonyítékra alapozták. Nyilvánvalóvá vált a kriminalisztikai vizsgálatok fontossága, mivel a vallomásokat erőszakkal is megszerezhették, de elég nehéz meggyőző magyarázatot adni, hogyan került a gyanúsítottak kezére a NG néhány órával a robbantás után? Az igazságügyi szakértő a szakértői véleményében azt állította, hogy azok a nyomok, amelyeket a Griess teszttel végeztek, és amelyek NG jelenlétére utaltak, a gyanúsítottakkal hozhatóak közvetlen kapcsolatba. A tárgyalás végén a „Birminghami hatokat” bűnösnek találták, és életfogytiglani börtönbüntetésre ítélték.

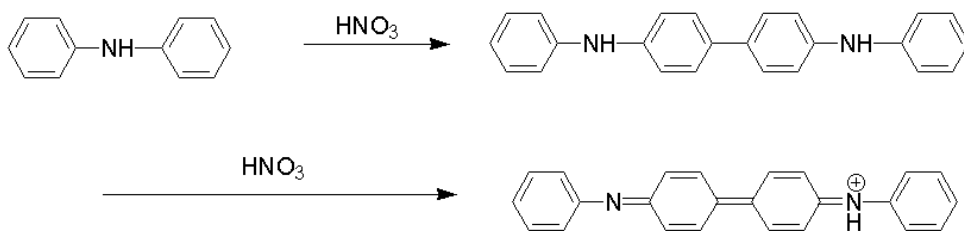
1976 márciusában az első fellebbezést elutasították. Azóta, részben IRA-tól való kiszivárogtatás alapján felmerült annak a lehetősége, hogy az elítéltek ártatlanok. Az írott, és az elektronikus médiában kampányt folytattak a felmentésért, Chris Mullin munkáspárti képviselő lett a kampány vezetője, aki könyvet adott ki e témában, és a Granada Television „World in Action” oknyomozó riportműsorában foglalkozott az esettel. A műsorban eléggé alaposan megvizsgálták az esetet kriminalisztikai szempontból. 1987-ben az ügyet visszaküldték az Egyesült Királyság Fellebbviteli Bíróságára. Ekkor a helyt adtak annak, hogy 1974-ben, az akkor alkalmazott vizsgálati módszer nem volt NG specifikus, de annak ellenére, hogy a bíróság számára is maradt kétely, 1987-ben a fellebbezést elutasította. Azonban az eset nem tűnt el a nyilvánosság elől, és napirenden tartották azt. Bizottságot állítottak fel, amelybe öt igazságügyi és robbanóanyag szakértőt delegáltak, az ügyet újra vizsgálták. Ezúttal a fellebbezés sikeres volt, és 1991. március 14.-én a „Birminghami hatok” elhagyták a börtönt, 16 év után. Mint már említettük, a nitrát-észterekben (például a NG vagy a PETN) és a nitraminokban (például az RDX vagy a HMX), lévő nitrit ionok lúgos körülmények között a Griess reakció segítségével könnyen kimutathatóak. Ugyanakkor a Griess teszt önmagában nem alkalmas a robbanóanyagok megkülönböztetésére. Sőt, a nitrát-észterek, mint például a NC, amelyet a lakkokban és a festékekben is felhasználnak, ugyanazt a rózsaszín színt fogja produkálni. A Griess reakcióval történő robbanóanyag detektálásakor „hamis pozitív” eredményt kaphatunk a nitrát ionok lehetséges jelenléte miatt, valamint néhány véletlenszerű redukáló anyagtól. Ebben a helyzetben a nitrát ionok (NO_3^-) nitrit ionokká (NO_2^-) redukálódhatnak, ami pozitív eredményt adhat az adott reakcióban. Azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a Griess tesztre csak, mint egy előzetes vizsgálati módra lehet tekinteni. Az eredményeket meg kell erősíteni a laboratóriumban, mielőtt a bíróságon felhasználhatnánk.

A „Birminghami hatok” esete miatt ez az eljárás hitelét veszítette, mint bizonyítási eljárás. Hangsúlyozni kell azonban, hogy ha megfelelően használják, ez egy kiváló eljárás, amely a helyszíni vizsgálat alapjául szolgálhat. Ilyen robbanóanyag felderítő készlet például az ETK (Explosive Testing Kit), amely részben a Griess teszten alapul, és például Izraelben is sikerrel alkalmazzák többféle terrorgyanús vizsgálat során [47] (lásd alább). A Griess nagyobb fokú specifikussághoz vezet, szemben a redoxi reakcióval, ahol csak az elektron (ok) átvitele történik. Azonban nem lehet eléggé hangsúlyozni, hogy ez a teszt egy előzetes vizsgálat, és annak eredményeit egy általánosan elfogadott laboratóriumi módszerrel is alá kell támasztani.

A lényeg, hogy amikor megfelelő módon használják, a kolorimetriás tesztet, akkor valóban jelentősen segíti a vizsgálatot, és nem kell csak azért elvetni, mert létezik jobb és pontosabb laboratóriumi technika.

Ezek közül az elemzések közül a legmeghatározóbb, és legelterjedtebb a Griess reakció, de ennek ellenére ismernünk kell, ezekkel a paraméterekkel működő hasonló vizsgálatokat, és azoknak végtermékeként megjelenő színeket.

A legújabb kifejlesztett technológiák egyike a DPA teszt, ami szintén a nitrát-észterek és nitraminok terepen történő észlelésére szolgáló technika. [19][21][22][48] A reagens (1% DPA tömény kénsav) oxidálódik a robbanóanyagok jelenlétében és a folyamat eredménye mélykék szín lesz. Ez a reakció, egy klasszikus nitrát ionokra vonatkozó teszt [22], nem specifikus, csak az oxidáció - redukciót foglalja magában, és nem az atomok szerepelnek a „színes” végtermékben. Ezért ezt a kék színt más redoxi folyamattal is produkálhatjuk:



12. ábra Egy példa a más redoxi folyamattal előállított kék színre

Ismernünk kell még a difenil-benzidin [42][48] és a nitro-difenil-amin reakciója. Ennél az esetenél az alkaloid brucin és a tömény kénsav oldatának segítségével [22][42][48], szintén a nitrát-észterek és a nitraminok azonosíthatók narancs-piros szín alapján, ami valószínűleg brucin oxidációjának a következménye.

Számos kolorimetriás reakcióról számoltak be a heterociklikus nitraminok RDX és HMX esetében is. [44] Ezeket a nitraminokat formaldehidben oldják fel, közben tömény kénsavval kezelik, [22] ennek a reakciónak az eredményeként lila-rózsaszín szín lesz látható. Egy másik, nem specifikus színes reagens az RDX és a HMX kimutatására a timol tömény kénsavas oldata [21,54]. Ennek a reakciónak a végterméke piros színű lesz.

2. 3. Rögtönzött robbanóanyagok, amelyek nem tartalmaznak nitro csoportot

A vizsgált vegyület		reagens	folymat	színváltozás
Peroxidok	triaceton-triperoxid (TATP)			zöld színű
	hexametilén-triperoxid-diamin (HMTD)			
Salétromsav sói	Karbamid-nitrát	<i>p</i> -DMAC		vörös színű
		<i>p</i> -DMAB		sárga színű
		brómfenol		sárga színű

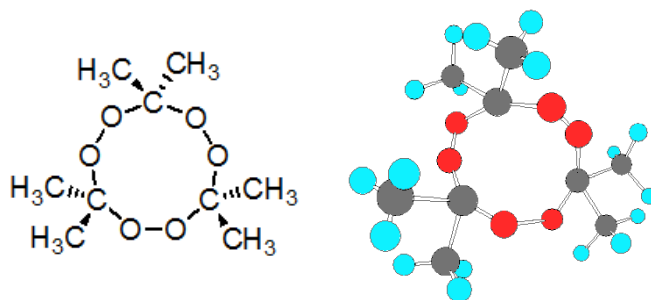
8. táblázat A peroxidok és a salétromsav sóinak kolorimetrikus vizsgálata

Az 1970-es évektől kezdődően bukkannak fel az olyan improvizált robbanóanyagok, amelyek nem tartalmaznak nitro csoportot. Ebből a szempontból különösen fontos az olyan vegyület, amely szerves peroxidot tartalmaz, és amely nem tartalmaz nitro csoportot, például a karbamid-

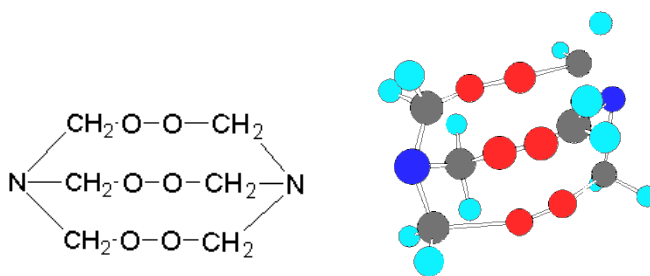
nitrát. A szokásos kolorimetriás vizsgálat, amellyel a nitro csoportot tartalmazó vegyületeket detektálhatjuk, nem alkalmas ebben az esetben. Ezért új típusú vizsgálatokat kellett kidolgozni.

2. 3. 1. Peroxid-alapú robbanóanyagok

20 évvel ezelőtt vált ismertté a bűnöző szervek számára két olyan improvizatív robbanóanyag, amely peroxid csoportot tartalmaz. Mindkettő, a triaceton-triperoxid (TATP) és a hexametilén-triperoxid-diamin (HMTD) alapanyagai is szabadon beszerezhetőek, és előállításuk is nagyon egyszerű. Mindkét vegyülettel először az izraeli rendőrség találkozott a 70-es évek végén [51], de a TATP-vel kapcsolatos terrorcselekmény az Egyesült Államokban is, valamint Európában is előfordult. [52]



13. ábra A TATP



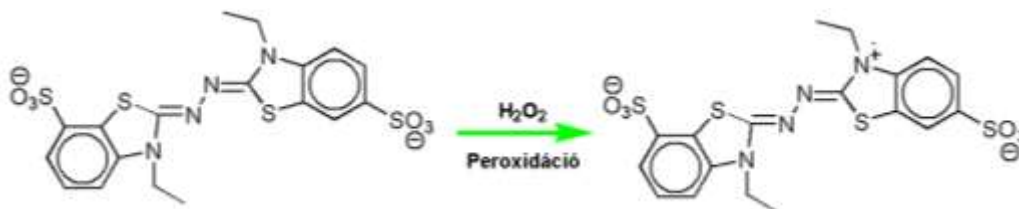
14. ábra A HMTD

A könnyű elkészíthetősége, és a magas érzékenysége miatt mindkét két peroxid nagy veszélyt jelent. Az optimális védelmi intézkedések kialakításáért, számos kutatás folyik e robbanóanyagok fizikai tulajdonságainak megismeréséért. [53][54][55] A HMTD-vel 1979-ben következett el először terrorcselekmény. Az izraeli rendőrség laboratóriumában sikerült első ízben a robbanóeszközből kivont fehér port analizálni. Az ismeretlen anyagot egy műanyagból, és nem fémből készült szerkezetben, egy a Jordán folyón átkelő nőnél találták meg. Ezt a vegyületet normál TLC eljárással próbálták meg analizálni, így az infravörös spektroszkópiával (IR) nem tapasztaltak sem a nitro csoportnak sem az aromás vegyületeknek megfelelő abszorpciós sávot. De miután a tömegspektroszkópiát IR spektroszkópiával kombinálva használták, akkor tudták meghatározni a szerves peroxid szerkezetét. [51]

A TATP-vel 1980-ban találkoztak először Izraelben. A vegyületet szerkezetét tömegspektroszkópiás, vagy NMR spektroszkópiával határozhatjuk meg. [51] Mivel mindkét peroxidnak a fizikai tulajdonságai, megjelenése (fehér színű, kristályos por) nem specifikus, ezért égető szükség volt arra, hogy egy gyors és egyszerű kolorimetriás eljárást dolgozzanak ki azok pontos azonosítására. 1999-ben szabadalmaztatta Keinan és Itzhaky a Peroxid Explosive Tester-t (PET™) [56], amely lehetővé teszi a TATP gyors helyszíni kimutatását. A peroxid tartalmú

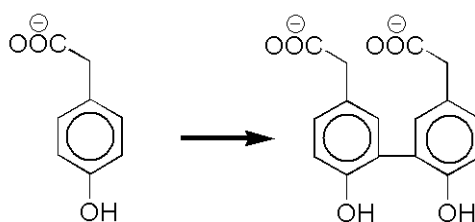
robbanóanyagot savas közegben hidrogén-peroxiddal hidrolizálják, amely oxidálja a vegyületet, és ez a folyamat színváltozással jár. Ez a reakció egy általuk szabadalmaztatott enzim jelenlétében játszódik le, amely katalizálja a hidrogén-peroxiddal lejátszódó oxidációs folyamatot. A szerves peroxidok esetében az eredmény zöldes-kék színű lesz, és a kimutatási határ mikro gramm alatti tartományba esik. Az eszköz leginkább egy tollra hasonlít, amelyhez egy három részből álló, cserélhető fejlet lehet csatlakoztatni (szubsztrátum, savas közeg és enzim).

Egy másik, hasonló elven működő eszközt, néhány évvel később Schulte - Ladbeck, Kolla, és Karst mutatott be. Itt először az ismeretlen mintát katalizálják, hogy eltávolítsák a hidrogén peroxid nyomokat, így szelektálva a peroxid alapú fehérítőket, amelyet például a kereskedelmi forgalomban kapható mosószerek is tartalmazhatnak. [57] Itt azonban a savas bomlástermékek helyett, a „PET™”-el [45] ellentétben, most az UV sugárzás hatására a maradék bomlik a hidrogén-peroxiddá. A szubsztrátumot szórjuk a 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolin)-6-szulfonátra (ABTS), az oxidáció eredménye zöld színű ABTS kation lesz. Az ABTS oxidációja a hidrogén-peroxiddal peroxidáz [58] jelenlétében a következő:



15. ábra Szubsztrátumot szórunk az ABTS-re. és az eredmény ABTS*⁺Zöld kation lesz

Az észlelési határok a TATP estében 8×10^{-6} mol/dm³ és a HMTD esetében 8×10^{-7} mol/dm³. Ha *p*-hidroxi-fenilacetil savat (*p*-HPAA) használnak oxidációs szubsztrátumként (hordozóként) ABTS helyett, akkor fluoreszcens dimer alakul ki. Bár az érzékenység csökken, ez a dimer kimutatható spektrofotometriával. Mindkét módszer lehetővé teszi az TATP és a HMTD koncentráció fél kvantitatív becslését [46] is. A *p*-HPAA dimerizációja a hidrogén-peroxid a peroxidáz jelenlétében a következő:



16. ábra A *p*-HPAA dimerizációja

A TATP és más szerves peroxidok nem enzimátikus színreakcióját publikálta A.W. Apblett. [58][59] A sötétkék színű hidrogén molybdénium bronz (H_xMoO₃) szuszpenziója a TATP-vel való oxidációjának hatására sárga színű lesz. Ugyanezzel a reagenssel semlegesíthetjük az érzékeny robbanóanyagot, és a kék szín jelzi a teljes semlegesítést. A TATP reakcióját mutatja be a következő egyenlet:

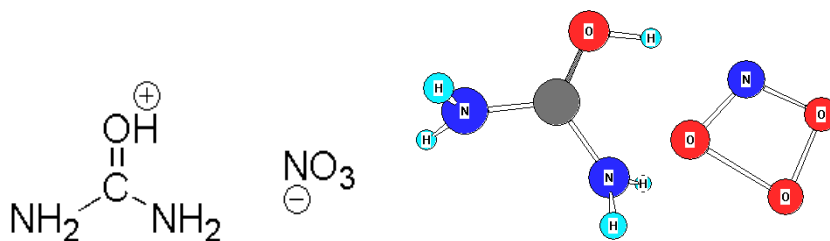


17. ábra A TATP semlegesítése

2. 3. 2. Karbamid-nitrát

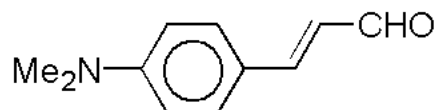
A karbamid-nitrát egy hatékony, és házilag is előállítható robbanóanyag, amelyet előszeretettel készítenek, és alkalmaznak a terroristák.

Gyorsan és egyszerűen elkészíthető, ha a salétromsavhoz a karbamid hűtött vizes oldatát adjuk. Az így keletkező fehér csapadékot leszűrjük, majd hideg vízben mossuk, utána levegőn kiszárítjuk. Még egy laikus is el tudja készíteni ezt a vegyületet otthoni körülmények között nagy mennyiségben. [60] A karbamid-nitrát tiszta formában fehér színű kristályos por, amely ránézésre alig különböztethető meg bármely más „közönséges fehér színű portól” (pl. a cukortól). Azt feltételezik, hogy 1993 februárjában a World Trade Center ellen elkövetett első terrorcselekmény alkalmával közel fél tonna ilyen típusú robbanóanyagot használtak fel [60]. Izraelben az egyik legelterjedtebb robbanóanyag, a karbamid-nitrát, amelyet a palesztin terroristák használnak, és ez oka számos ember halálának, illetve a bekövetkezett káreseményeknek. A karbamid-nitrát, mint robbanóanyag, nagymennyiségű előállításáról számol be a Defense Evaluation and Research Agency (DERA, UK) és az FBI. [61]



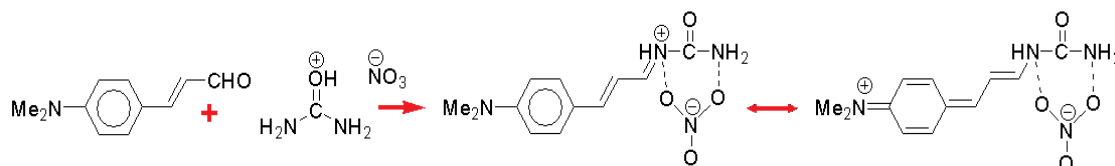
18. ábra Karbamid-nitrát

J. Almog egy egyszerű és gyors módszert dolgozott ki a karbamid-nitrát kolorimetriás analízisére. Itt a karbamid-nitrát és *p*-dimetilamino-cinnamaldehyd (*p*-DMAC) (dimetil-amino fahéjaldehyd) etanolos oldata lép egymással reakcióba. [34] A kölcsönhatás kezdetétől számított egy percen belül vörös színű pigment képződik, ugyanakkor a vegyület szerkezete röntgensugaras krisztallográfiával is meghatározható. [63] Láthatóvá válik a rezonancia hibrid a protonált Schiff bázis és egy quinoid rendszer között. Az észlelési határ filter papíron ~0,1 mg/cm².



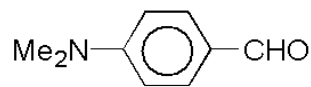
19. ábra *p*-DMAC

A *p*-DMAC és a karbamid-nitrát reakciója, mikor is vörös színű pigment keletkezik [62][63] a következő:



20. ábra A *p*-DMAC és a karbamid-nitrát reakciója, mikor is vörös színű pigment keletkezik

Azonban a karbamid (amely a karbamid-nitrát kiindulási anyaga) és azok a vegyületek, mint például a műtrágya, és az a gyógyszer, amely karbamid molekulát és különböző aminokat tartalmaz nem reagál a *p*-DMAC-vel.



21. ábra *p*-DMAB

A *p*-dimetil amino benzaldehyd (*p*-DMAB), amely egy vinillel rövidebb, mint a *p*-DMAC, hasonló feltételek mellett reagál a karbamid-nitráttal, és sárga színt láthatunk a vizsgálat végén. [62][63] Ennél az eljárásnál, a karbamid-nitrát, szemben a karbamiddal, erősen savas (pH 1-2) és a salétomsav jelenléte miatt fele akkora. Így, bár a semleges karbamid nem lép reakcióba a *p*-DMAC-vel, a karbamid-nitrát biztosítja a szükséges savasságot, hogy a reakció bekövetkezzen. Valójában a *p*-DMAC nem mutatja ki a karbamidot, de uronium ion igen („Uronium”, mint „ammónium” a helyes kifejezés a pozitív ionra, amely karbamidhoz egy proton vagy más pozitív ion hozzáadásával származik. [62][63] Ezért a helyes név karbamid-nitrátra uronium nitrát lenne).

Izraelben A. Bornstein fejlesztett ki a karbamid-nitrátra egy másik kolorimetriás tesztet, ami kevésbé specifikus, de a használata gyors és egyszerű. Ez azon a tényen alapul, hogy a karbamid-nitrát erősen savas, így a kék színű brómfenol (2-Brómo-1-hidroxibenzén, C₆H₅BrO) sárgára változik a reakció hatására, ha már nyomokban karbamid-nitrát [64] van jelen

3. A TEREPEEN ELVÉGEZHETŐ VIZSGÁLATOK

Az előzőekben a robbanó anyagok analizálásáról írtam aszerint, hogy melyik kémiai vegyület milyen módszerekkel azonosítható. Ebben a fejezetben szeretnék kitérni a tesztek terepen való használhatóságára, illetve automatizálhatóságára. A mai fenyegetett világban sokszor szükséges a terepen végzett vizsgálat, például a gyanúsítottokról származó anyagmaradványok, vagy az el nem robbant robbanóanyagok elemzése, vagy a határállomások, és repülőterek ellenőrzése. Természetesen ezek a vizsgálatok csak a robbanóanyag jelenlétét igazolják, amelyek csak laboratóriumi tesztekkel együtt lehetnek bizonyító erejűek. Mivel a helyszíni tesztek nem csak olyan személy végezheti, aki tudományos ismeretekkel rendelkezik a kémiai, fizikai analitika területén, másrészt a körülmények sem a fejlett laboratóriumi környezetet biztosítják, ezért az eszköz használatának, és az eredmények analizálásának, egyszerűnek és gyorsnak kell lennie. Ez alapján csoportosítom a kolorimetriás tesztek.

Az első csoportba a **teljesen manuális vizsgálatok** tartoznak.

1. Ilyen eszköz például az „Explosives Handling Detection Kit”, amelyet Newhouser és Dougherty fejlesztett ki 1972-ben. [65] Ezzel az eszközzel három fajta robbanóanyag mutatható ki, melyek a következők: „TNT alapú”, „RDX alapú” és a „NG alapú” vegyület. Egy speciális poliészter szalag segítségével gyűjtik össze a gyanúsított kezéről illetve ruházatáról az első két csoportba tartozó robbanóanyag nyomokat. Az NG-ből származó párát pedig polietilén zsákba gyűjtik, amit ezek után átpréselnek a reagenssel megfelelő módon előkezelt üvegyöngyökön. A reagens oldat a következő lesz: nitrovegyületek („TNT alapú”) estén az

etanolos NaOH, a nitramin alapú („RDX alapú”) robbanóanyagok esetén timol koncentrált sósavban, és a nitrát-észter alapú („NG alapú”) robbanóanyagok esetén pedig N, N-di (naftalén-1-il)-N, N-difenil-benzidin. Newhouser és Dougherty tanulmánya [65] útmutatást ad a mintavételezési eljárás szabályairól, arról, hogy hogyan kell a gyanúsítottat átvizsgálni, a nyomokat honnan gyűjtsék be, a valamint a gyanúsított ruházatáról (zsebéből), illetve a kezéről (pl. a körmök alatt, a gyűrűk alatt) a nyomot hogyan rögzítsék.

2. Az „ETK” (Explosives Testing Kit) első változatát 1986-ban Izraelben hozták forgalomba, amely a szerves robbanóanyagok analízisét két lépésben végzi el. Az első lépés tulajdonképpen egy módosított Janowski reakció [24]: A KOH etanolos, vagy dimetil-szulfidoxidos oldatát teszik a mintához. Ha nitro bázisú szerves vegyület van jelen, akkor egy jellemző színt (pl. a TNT esetén lila) kapunk. Ha a vizsgált anyag nem nitro bázisú vegyület, akkor a nitrát-észterek vagy a nitraminok esetében nitrit ionok képződnek (lásd fent). A második lépés, a nitrit ionok (NO_2^-) detektálása, a Griess reakció által, alkalmazva a N-1-naftiletilén-diamint, és a szulfanil-amidot, mint reagenst. Mivel a lúgos oldat hatására a nitrát-észterek is nitrát ionokhoz (NO_3^-) vezetnek, amelynek a következménye, hogy nem jön létre kolorimetrikus reakció (lásd fent), ezért a fenti készítmény redukálószerrel, például aszkorbinsavat tartalmaz. Így a nitrát ionok a nitrit ionokká redukálódnak, ezáltal növelve az észlelési határt (LOD). Az eszköz érzékenységét a TNT esetében 10^{-7} g-ban, a NG estében, és 10^{-8} g-ban határozták meg. Az eredeti ETK-t módosították a magasabb érzékenység és a stabilitás érdekében [66], amelyet Expray™ [67] néven hoztak forgalomba, a készlet ugyanezeket a reagenseket használja csak nem szóró palackos, hanem cseppentős kivitelben.

3. Egy másik technika ezen a területen a talajban előforduló TNT, 2,4-dinitro (2,4-DNT) és RDX kimutatására a következő [50]. A talajban lévő RDX szűrésével kezdődik a folyamat, majd az esetleges szennyeződéseket el kell távolítani cink por segítségével. A cink hatására az RDX mennyisége csökken, ezért a keletkező ionok a Griess reakció által észlelhetőek. Az észlelési határ, a becslések szerint, 1 kg talajban 1 mg a TNT vagy RDX és 2 mg 2,4-DNT. A reagens oldat: a TNT esetében a KOH (piros színű lesz), és a 2,4-DNT esetében pedig a nátrium-szulfid lesz (kék-lila színű lesz).

4. A nitro bázisú szerves robbanóanyagok kolorimetriás kimutatásának egy új változatát James Arbutnot mutatja be. Ennek alapja az a kolorimetriás reakció, amikor a nitro bázisú szerves robbanóanyag, a Jeffamine T-403 –t tartalmazó, polivinil kloriddal lép reakcióba. Ezt a technológiát a TNT és a DNT pára észlelésekor tesztelték, és különböző abszorpciós spektrum jött létre. [51]

A következő csoportba a **félautomata vizsgálati eszközök** tartoznak.

A legújabb ilyen típusú készüléket a Lawrence Livermore National Laboratory fejlesztette ki, és „ELITE™” néven hozta forgalomba. Ez az eszköz az ETK-hoz hasonlóan észleli a katonai, valamint a házi készítésű robbanóanyagokat, a Meisenheimer - Griess reakció segítségével. Mivel a mintavételezést egy fűtőszál segíti, ezért így az ELITE™ észlelési határa 20-50-szer magasabb, mint a többi kereskedelemben beszerezhető ilyen típusú eszköz. [69] Így a TNT esetében 50ng, a 2,4-DNT esetében 100 ng, míg a tetril esetében 50 ng. Az alsó küszöb érték 25-50 ng között mozog a PETN, az RDX, a HMX és a NC estén. [69]

A harmadik csoportba a teljesen automatizált eszközök tartoznak.

1. V.K. Pamula, 2004-ben publikált egy olyan detektálásáról, amit a terepen teljesen automatizált módon hajthatnak végre. A mikro liternyi (10^{-6} l) mennyiségben előforduló TNT és a dimetil-szulfoxid vagy a KOH vizes oldatának reakciója egy programozott chipen megy végbe, így hozva létre a jellegzetes színt. A TNT észlelési határa a lineáris tartományban 12,5-50 mg/ml. [68]
2. A peroxid alapú robbanóanyagok kolorimetriás vizsgálata, amely például a TATP-re, és a HMTD –re vonatkozik az előzőekben már bemutattam. Az ilyen típusú robbanóanyagok kolorimetriás vizsgálatáról publikált E. Keinan 2006 februárjában. Az általa kifejlesztett eszközt a Schulte-Ladbeck forgalmazza „PET™” néven[56]. Ez magában foglal egy olyan elővizsgálati részt, amely által elkerülhető a hamis-pozitív válasz a nem robbanásveszélyes peroxidok esetében. [57]
3. A molibdén hidrogén bronz oldat és a TATP kolorimetrikus reakciója szintén ajánlott, mint helyszíni tesztvizsgálat. A tesztcsíkot az előbbi oldattal átítatják, majd a TATP, vagy a hidrogén-peroxid jelenléte miatt látható kék szín a butanol hatására kifehéredik. [58][59]
4. A karbamid-nitrát és *p*-DMAC [62] kolorimetriás reakciója is elfogadott helyszíni vizsgálat, amely a kereskedelmi forgalomban, mint „UN-1™” néven lehet beszerezni. A mintát vagy a gyanús területet a reagenssel (0,4%-os etanosol oldat) permetezzük, majd az egy percen belül megjelenő piros szín a karbamid-nitrátra jelenlétére utal. [70]

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] JERICIC, A., & NEHORAI, A. (2000). Landmine detection and localization using chemical sensor array processing. IEEE Transactions on Signal Processing, 48, 1295
- [2] HARPER, R. J., ALMIRALL, J. R., & FURTON, K. G. (2005). Identification of dominant odor chemicals emanating from explosives for use in developing optimal training aid combinations and mimics for canine detection.
- [3] Lareau, R. T. (2004). In Proceedings of the NATO advanced research workshop on electronic noses and sensors for the detection of explosives, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry – v. 159 (pp. 289-299). Dordrecht: Kluwer
- [4] NAMBAYAH, M., & QUICKENDEN, T. I. (2004). A quantitative assessment of chemical techniques for detecting traces of explosives at counter-terrorist portals. Talanta, 63, 461-467
- [5] KUZNETSOV, A. V., & OSETROV, O. I. (2006). Detection of improvised explosives (IE) and explosive devices (IED) - Overview. In H. Schubert & A. Kuznetsov (Eds.), Proceedings of the NATO advanced workshop on detection and disposal of improvised explosives, NATO Security through Science Series – B: Physics and Biophysics. (pp. 7-26) Dordrecht: Springer
- [6] BOBROVNIKOV, S. (2006). Development of methods and equipment for detection of explosives vapors in the atmosphere with laser. In H. Schubert & A. Kuznetsov (Eds.), Proceedings of the NATO advanced workshop on detection and disposal of improvised explosives, NATO Security through Science Series – B: Physics and Biophysics. (pp. 51-68). Dordrecht: Springer
- [7] PRIMERA-PEDROZO, O. M., PACHECO-LONDONO, L., RUIZ, O., RAMIREZ, M., SOTO-FELICIANO, Y. M., DE LA TORRE-QUINTANA, L. F., & HERNANDEZ-RIVERA, S. P. (2004). Sensors, and command, control, communications, and intelligence (C3I) technologies for homeland security and homeland defense IV. In: Edward M. Carapezza (Ed.), Proceedings of the SPIE (Vol. 5778, p. 543). Bellingham, WA: SPIE
- [8] BARRETO-CABAN, M. A., PACHECO-LONDONO, L., RAMIREZ, M. L., & HERNANDEZ-RIVERA, S. P. (2006). Sensors, and command, control, communications, and intelligence (C3I) technologies for homeland security and homeland defense V. In Edward M. Carapezza (Ed.), Proceedings of the SPIE (Vol. 6201, p. 620129). Bellingham, WA: SPIE

- [9] MERCADO, L., TORRES, P. M., GOMEZ, L. M., MINA, N., HERNANDEZ, S. P., LAREAU, R. T., CHAMBERLAIN, R. T. & CASTRO-ROSARIO, M. E. (2004). Synthesis and characterization of high-energy nano particles. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 12314-12317
- [10] CRABBE, S., ENG, L., GARDHAGEN, P., & BERG, A., (2005). Detection and remediation technologies for mines and minelike targets X. In Russell S. Harmon, J. Thomas Broach, John H. Holloway, Jr. (eds.), *Proceedings of the SPIE* (Vol. 5794, p. 762). Bellingham, WA: SPIE
- [11] SJOKVIST, S., UPPSALL, M., & LETALICK, D. (2006). Detection and remediation technologies for mines and minelike targets XI. In J. THOMAS BROACH, RUSSELL S. HARMON, JOHN H. HOLLOWAY, JR., (Eds.), *Proceedings of the SPIE* (Vol. 6217, p. 62170J). Bellingham, WA: SPIE
- [12] BATLLE, R., NERIN, C., CRESCENZI, C., & CARLSSON, H. (2005). Supercritical fluid extraction of energetic nitroaromatic compounds and their degradation products in soil samples. *Analytical Chemistry*, 77, 4241-4247
- [13] BAEZ, B., FLORIAN, V., HERNANDEZ-RIVERA, S. P., CABANZO, A., CORREA, S., IRRAZABAL, M., BRIANO, J. G., & CASTRO, M. E. (2006). DETECTION AND REMEDIATION TECHNOLOGIES FOR MINES AND MINELIKE TARGETS XI. IN J. THOMAS BROACH, RUSSELL S. HARMON, & JOHN H. HOLLOWAY, JR. (EDS.), PROCEEDINGS OF THE SPIE (VOL. 6217, P. 62171M).
- [14] LOVELL, J. S., & FRENCH, P. D. (2004) Detection and remediation technologies for mines and minelike targets IX. In Russell S. Harmon, John H. Broach, & John H. Holloway, Jr. (Eds.), *Proceedings of the SPIE* (Vol. 5415, p. 494). Bellingham, WA: SPIE
- [15] COTTE-RODRIGUEZ, I., HANDBERG, E., NOLL, R. J., KILGOUR, D. P. A., & COOKS, R. G. (2005). Improved detection of low vapor pressure compounds in air by serial combination of singlesided membrane introduction with fiber introduction mass spectrometry (SS-MIMS-FIMS). *Analyst*, 150, 679-686
- [16] KANNAN, G. K., NIMAL, A. T., MITTAL, U., YADAVA, R. D. S., & KAPOOR, J. C. (2004). Adsorption studies of carbowax coated surface acoustic wave (SAW) sensor for 2,4 dinitrotoluene (DNT) vapour detection.
- [17] OXLEY, J. C., SMITH, J. L., KIRSCHENBAUM, L., SHINDE, K. P., & MARIMGANTI, S. (2004). Sensors, and command, control, communications, and intelligence (C3I) technologies for homeland security and homeland defense III. In Edward M. Carapezza (Ed.), *Proceedings of the SPIE* (Vol. 5403, p. 246). Bellingham, WA: SPIE
- [18] Sleeman, R., Richards, S. L., Fletcher, I., Burton, A., Luke, J. G., et al (2004). In *Proceedings of the NATO advanced research workshop on vapour and trace detection of explosives for anti-terrorism purposes*. NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry (V. 167, p. 133-142). Dordrecht: Kluwer
- [19] J. YINON AND S. ZITRIN, *The Analysis of Explosives*, Pergamon Press, Oxford, Chapter 2, 1981, pp. 29–46 and references cited within.
- [20] J. YINON AND S. ZITRIN, *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives*, John Wiley, Chichester, 1993, Chapter 2, pp. 33–41 and references cited within.
- [21] E. F. REESE, IN B.T. FEDOROFF AND D.E. SHEFFIELD (eds), *Encyclopedia of Explosives and Related Items*, Vol. 3, Picatinny Arsenal, Dover, NJ, 1966, p. C405.
- [22] F. FEIGEL AND V. ANGER, *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1972.
- [23] J. P. GRIESS, *PHILOS. TRANS. R. SOC. (Lond.)*, 154 (1864) 667–73.
- [24] J. V. JANOWSKI AND L. ERB, *BER.*, 19 (1886) 2156.
- [25] F. L. English, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 745.
- [26] O. BÖHM, *Explosivstoffe*, 14 (1966) 97.
- [27] S.A.H. AMAS AND H.J. YALLOP, *Analyst*, 91 (1966) 336.
- [28] D.J. GLOVER AND E.G. KAYSER, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 2055.
- [29] J. MEISENHEIMER, *Ann.*, 323 (1902) 205.
- [30] J. M. F. DOUSE AND R.N. SMITH, *J. Energetic Mater.*, 4 (1986) 169.
- [31] Y. BAMBERGER, S. LEVY, T. TAMIRI AND S. ZITRIN, in *Proc. 3rd Int. Symp. on Analysis and Detection of Explosives*, Mannheim-Neuostheim, Germany, 1989, p. 4.1.
- [32] M. FRANCK-NEWMANN AND P. JÖSSANG, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 280.
- [33] V. ETTTEL, J. POSPISIL AND Z. DEYEL, *Chem. Listy*, 52 (1958) 623.
- [34] S. K. YASUDA, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 78.
- [35] R. JENKINS AND H.J. YALLOP, *Explosivstoffe*, 18 (1970) 139.
- [36] A. C. BRATTON AND E.K. MARSHAL, *J. Biol. Chem.*, 128 (1939) 537.
- [37] A. J. GLAZKO, L.M. WOLF AND W.A. DILL, *Arch. Biochem.*, 23 (1949) 411.
- [38] R. BOSCHAN, R.T. MERROW AND R.W. VAN DOLAH, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 485.
- [39] E. SCHULEK, K. BURGER AND M. FEHER, *Z. Anal. Chem.*, 177 (1960) 81.
- [40] T. URBANSKI, *Chemistry and Technology of Explosives*, The Macmillan Co., New York, Vol. 3, 1964, p. 82.



- [41] M. L. ILOSVAY, *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1889) 388.
- [42] M. I. FAUTH AND G.W. ROECKER, *J. Chromatogr.*, 18 (1965) 608
- [43] E. W. MALMBERG, K.N. TRUEBLOOD AND T.D. WAUGH, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 901.
- [44] D. M. COLMAN, Rapid Identification of Some Explosives by the Use of Spot Tests, TID-4500 UC-45, Monsanto Research Corporation, Mound Laboratory, Miamisburg, OH, 1973.
- [45] A. BASCH, Y. MARGALIT, S. ABRAMOVICH-BAR, Y. BAMBERGER, D. DAPHNA, T. TAMIRI AND S. ZITRIN, *J. Energetic Mater.*, 4 (1986) 77.
- [46] Code of Federal Regulations, 29 CFR 1910.1011, Ch. XVII (7-1-90 Edition), published by the Office of the Federal Register, National Archives and Records Administration, US Government Printing Office, Washington,
- [47] T. M. FINNIE AND H.J. Yallop, *Analyst*, 82 (1957) 653.
- [48] K. R. K. RAO, A.K. BHALLA AND S.K. SINHA, *Curr. Sci. (India)*, 33 (1964) 12.
- [49] R. G. PARKER, *J. Forensic Sci.*, 20 (1975) 257.
- [50] S. ZITRIN, S. KRAUS AND B. GLATTSTEIN, *Proc. Int. Symp. Anal. Det. Explosives*, Quantico, VA,
- [51] D. J. REUTTER, E.C. BENDER AND T.L. RUDOLPH, *Proc. Int. Symp. Anal. Det. Explosives*, Quantico, VA, FBI,
- [52] M.L. FULTZ, *Detection and Characterization of Explosives and Explosive Residues, A Review 2001–2004*,
- [53] F. DUBNIKOVA, R. KOSLOFF, Y. ZEIRI AND Z. KARPAS, *J. Phys. Chem.*, 106 (2002) 4951.
- [54] R. SCHULTE-LADBECK, P. KOLA AND U. KARST., *Anal. Chem.*, 75 (2003) 731.
- [55] E. KEINAN AND H. ITZHAKY, *US Pat. Appl.* 09/914,268 (1999).
- [56] R. SCHULTE-LADBECK, P. KOLLA AND U. KARST, *ANALYST*, 127 (2002) 1152.
- [57] A. W. APBLETT, B.P. KIRAN, S. MALKA, N.F. MATERER AND A. PIQUETTE, *CERAM. TRANS.*, 172 (2006) 29.
- [58] A.W. APBLETT AND N.F. MATERER, *Abstracts of Papers*, 231st ACS National Meeting, Atlanta, GA, USA
- [59] FREDERIC WHITEHURST, FBI Lab Whistleblower, testifying in the World Trade Center Bombing Trial, 14 August 1995 (<http://www.usdoj.gov/oig/fbilab/04wtc97.htm>).
- [60] S.A. PHILLIPS, A. LOWE, M. MARSHALL, P. HUBBARD, S.G. BURMEISTER AND D.R. WILLIAMS, *J. Forensic Sci.*
- [61] J. ALMOG, A. KLEIN, T. TAMIRI, Y. SHLOOSH AND S. ABRAMOVICH-BAR, *J. FORENSIC. SCI.*, 50 (2005) 582.
- [62] N. LEMBERGER AND J. ALMOG, *J. FORENSIC SCI.*, 52 (2007) 1107.
- [63] J.E. WORSHAM AND W.R. BUSING, *ACTA CRYSTALLOGR. B*25 (1969) 572.
- [64] C.R. NEWHOUSER AND P.M. DOUGHERTY, *Explosive Handling Kit Technical Bulletin* 33–72,
- [65] National Bomb Data Center, US Department of Justice, Gaithersburg, MD, USA, 1972.
- [66] Y. Margalit, *US Pat.* 5,480,612 (2 January 1996).
- [67] M. ROTHWELL AND D. SGOFF, *Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule*, 53 (2004) 21.
- [68] V. K. PAMULA IN J. GARDNER AND J. Yinon (eds), *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives*, Warwick, Coventry, UK, 30 September–3 October 2003, *NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry*, 159 (2004), 279–288, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [69] J. G. REYNOLDS *Abstracts of Papers*, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, AN 2005:736340.
- [70] J. ALMOG, *Detection of uronium salts*, *US Pat. Appl. Publ.*, US 2006084176 (2006).