

**XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia
Had- és Rendészettudományi Szekció
Budapest, 2013. április 16-18.
Nemzeti Közsolgálati Egyetem
Hadtudományi és Honvédtisztképző Kar**

**A ROBBANÓANYAGOK TÖMEGSPEKTROMETRIÁVAL
TÖRTÉNŐ FELDERÍTÉSE ÉS ANALÍZISE**

Jelige: *Musk Ambrette*

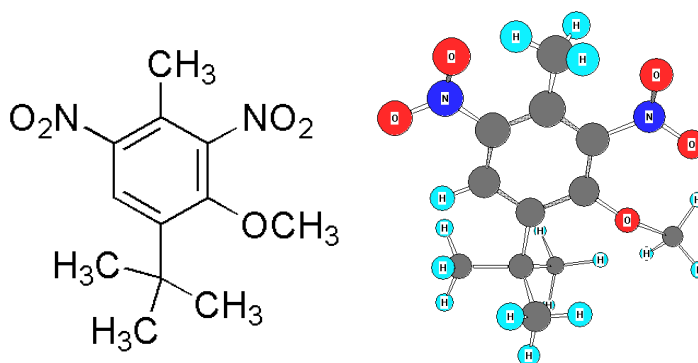
Dolgozat lezárásának időpontja: 2012, december

TARTALOMJEGYZÉK

Rezümé	3 oldal
1. Bevezetés	5 oldal
2. A robbanóanyagok analízise	13 oldal
2. 1. A robbanóanyagok GC/MS analízise	13 oldal
2. 1. 1. Gázkromatográfia – tömegspektrometria (GC-MS)	14 oldal
2. 1. 2. Gyakorlat leírása	15 oldal
2. 2. A robbanóanyagok LC/MS analízise	18 oldal
2. 2. 1. Az ESI- és az APCI-LC/MS elve	19 oldal
2. 2. 2. A robbanóanyagok ESI és APCI LC/MS analízise	21 oldal
3. A rejtett robbanóanyagok kimutatása	32 oldal
4. Következtetések	35 oldal
 Irodalom jegyzék	 37 oldal

REZÜMÉ

Dolgozatom tárgyát az ámbra (1-dimetil 2-metoxi 4-metil benzol nitrát) vizsgálata képezi, amely a TNT 2,4,6-trinitro-toluol (trotil, TNT) egyik izomerje. A kérdés, melyre írásomban keresem a választ, hogy elkövethető-e a szabotázs ezzel a vegyülettel.



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

A választ a tömegspektroszkópos vizsgálatok, és az ehhez kapcsolódó elválasztási eljárások adják. A kromatográfia elvén működő mérőberendezések alapvetően kémiai vegyületek elválasztására fejlesztettek ki, de a vizsgálandó komponensre specifikus detektálási rendszerrel kiegészítve hatékony azonosítási eljárás jöhet létre.

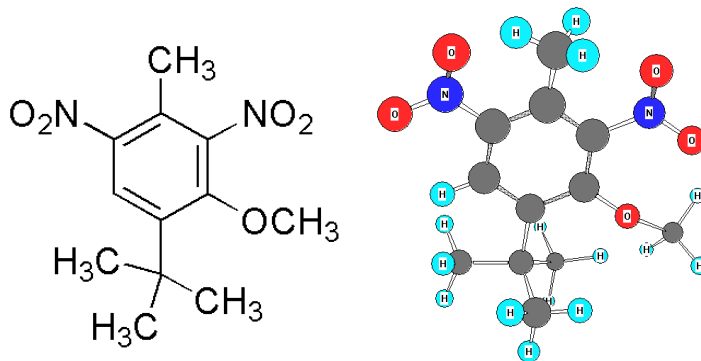
A spektrometriával több direkt információt kapunk a robbanóanyag molekula szerkezetéről, ezért szerkezetazonosító módszerként alkalmazható. A két rendszer gáz-tömeg- és folyadék-tömegspektrográf (GC-MS, LC-MS) kapcsolt alkalmazása azért fontos, mert így, a szennyezett minta tiszta szennyezőanyagtól mentes lesz és a kívánt koncentrációig dúsítható. A módszerek, melyekkel kérdésekre keresem a választ, a robbanóanyagok gáz-tömeg- és folyadék-tömegspektrometria (GC-MS és LC-MS) analízisén alapulnak.

A módszer előnye, hogy kis mennyiségű minta elegendő a vizsgálathoz, megbízható, gyorsan elvégezhető és alkalmazható a robbanóanyag felderítés mind a négy területén is.

Ezen módszeren alapuló vizsgálatok eredményeivel kívánom alátámasztani, esetleg megcáfolni a szabotázs kivitelezhetőségét.

Leendő had-és biztonságtechnikai mérnökként fontosnak találom, hogy a lehetséges veszélyforrásokat felfedjük, és a rendelkezésre álló módszerekkel ezeket kellő módon megelőzzük, észleljük, és elhárítsuk.

The subject of my thesis is the examination of the musk ambrette (1-dimethyl 2-methoxy 4-methyl benzene nitrate), which is one of the isomers of TNT 2,4,6-trinitro-toluene (tritol, TNT). The question which I intend to answer in my thesis is whether sabotage may be committed by using this compound.



“Musk Ambrette” 1-dimethyl 2-methoxy 4-methyl benzene nitrate

The answer is given by the mass spectroscopy examinations and the related separation procedures. The measuring devices operating based on the principle of chromatography are basically developed for the separation of chemical compounds however by supplementing with a detection system specific for the component to be examined an efficient identification procedure may be established.

By means of spectrometry, more direct information may be obtained from the structure of the explosive molecule. Therefore they need to be used as a structure identification method. The connected use of the two systems is needed because thus the contaminated sample will become contamination-free and it may be concentrated up to the proper concentration. The methods by which I look for the answer to my question are based on the GC-MS and LC-MS analysis of explosives. Its advantage is that a reliable, small amount of the sample is enough to the examination, it may be performed quickly, and the explosive detection may be used in all the four fields.

I intend to support or refute the feasibility of the sabotage by using the results of the examinations based on this method.

As a future Engineer of Military and Security Technique, I consider important to detect the possible hazard sources, as well as to prevent, perceive and eliminate these in the proper way by means of the available methods.

1. BEVEZETÉS

Robbanóanyagok kémiája című órán ültem és egy számomra érdekes dolog ütötte meg a fületem: az ámbával (1-dimetil 2-metoxi 4-metil benzol nitrát) szabotálni lehet a reptéri biztonsági rendszert.

Ha egy-egy repülőtéri kapun olyan kozmetikummal mennek keresztül, mely tartalmaz ámbát, azt a kapu robbanóanyagként detektálja. Ennek az az oka, hogy az ámba hasonló szerkezeti-, és összegképletű, mint a TNT. Ilyen kozmetikumoknak a többszöri használata a reptéri biztonsági személyzet figyelmét gyengíti, „szabotálja”, mely esetlegesen a tényleges robbanóanyag, TNT használatát, repülőgépre való feljuttatását eredményezheti. Ilyen szabotázs kísérletére volt példa 1986-ban Izraelben, ahol a repülőtéren ezzel a kozmetikummal próbálták a biztonsági személyzet figyelmét elterelni, és kizárólag a személyzet éberségén múlt, hogy nem következett el terrorcselekmény. Ezért kezdtem ezzel a témával foglalkozni, hogy milyen detektálási eszköz, beléptetési kapu alkalmas a két vegyület, ill. ilyen hasonló vegyület csoportok, biztonságos megkülönböztetésére.

Robbanóanyag felderítésre az élet különböző területein szükség van: napjainkban még létező, aláaknázott területek megtisztításakor, építkezések alkalmával a földmunkagépek által kifordított, háborús gránátok hatástalanításakor, vagy épp a tömegközlekedést szolgáló járművön (repülő, hajók, autóbuszok) az utazók védelme érdekében tett preventív eljárások alkalmával.

A robbanóanyag nem csak önmagában veszélyes, hanem ez a veszélyforrás kihat a közvetlen környezetére is: kémiai vonatkozásban, amíg előállítják, mint laboratóriumi veszélyforrás, előállítást követően, mint környezeti veszélyforrás.

- Környezetvédelmi szempontból, a régi fel nem használt robbanóanyagok, a próbarobbantásokkor, illetve a gyártás során a talajba, környező élővizekbe szennyeződésként bekerülnek. Ennek súlyos egészségkárosító hatása van, ezért fontos a folyamatos mérés, nyomon követés, felderítés.
- A régi, háború sújtotta övezetekben jelentős problémákat okoz a fel nem robbant aknák (taposóaknák), robbanóanyagok jelenléte. Ezen területek tehermentesítése kapcsán is komoly szerep jut a felderítésre.

- A fegyveres és rendvédelmi szervek, illetve a civil biztonságtechnikai cégek esetében fontos kiszűrni annak a lehetőségét, hogy esetleg egy tüntetés kapcsán a két ellentétben álló fél ezeket ne tudja egymás ellen felhasználni, sem mint megfélemlítő eszközt, sem mint pusztítót. Ehhez kapcsolódik a következő lehetséges felhasználási terület is:
- Kriminálisztikai vizsgálatok végzésekor a robbanóanyagokkal elkövetett különböző bűncselekmények kivizsgálásakor is szükség van analitikai mérésekre.

Manapság gyakran lehet hallani a médiában robbantásos bűncselekményekről, terrorizmusról, mely korunk sajátos bűnelkövetési eszközévé vált e bűnözői csoportok céljai eléréséhez (2001: New York, Ikertornyok, 2005: London, Metrós merénylet, 2010: Moszkva, terrortámadás a Metróban, 2011: Moszkva, Domogyedovo-i repülőtéri terrortámadás). Ezzel a ténnyel függ össze a robbanóanyaggal elkövetett bűncselekmények számának emelkedése.

Terrorcselekmény elkövetésének legfontosabb lépései:

- **A terrorcselekmény előkészítése, kitervelése.**
- **A robbantás helyszínének kiválasztása.**
(A biztonsági erők által kialakított protokollban szereplő biztonsági réseket használják ki. Ez történt 2011. január 24-én a domogyedovói repülőtéren történt véres merénylet alkalmával:
Három merénylet, a helyszínt biztosította, és a robbanószerkezetet szállította a repülőtér kevésbé ellenőrzött csomagszállító szalagjához. Az öngyilkos merénylet a repülőgépről szállt le robbanószer nélkül. A robbantás helye az a helyiség, ahol az utasok a poggyászaikat vették magukhoz. A terroristák célja nem az építmény károsítása, hanem a nagyobb tömeget vonzó helyiségben, nagyszámú személyi sérülés okozása volt.)
- **A robbanóeszköz elkészítése.**
(figyelembe véve, a robbanás helyét, ill. a célszemélyek számát, vagy objektum méreteit.)
- **A terrorcselekmény elkövetése.**
(Cél: A lehető legnagyobb pusztítás végrehajtása elsősorban a lehető legnagyobb számú személy megsemmisítése, ill. épületben anyagi kár okozása.)
- **A tettestársak a terrorcselekményt dokumentálják, majd elhagyják a helyszínt.**

Az utóbbi időben ezen okok miatt is vált szükségessé az eddigieknél hatékonyabb, kreatívabb ötleteken alapuló, robbanóanyagokat detektáló eszközök, és az ebből kialakított rendszerek létrehozása, alkalmazása. A tudomány folyamatos fejlődése révén jelenleg már rendelkezésre állnak olyan modern, nagy hatékonyságú eljárások és módszerek, amelyekkel a robbanóanyagból (maradványból) nyert minta alapján az azonosításuk megoldhatóvá válik. Ezek a módszerek folyamatosan bővülnek, javulnak az éppen felmerülő problémákhoz igazodva. (1. ábra)

Tanulmányomban olyan analitikai vizsgálati módszereket kívánok bemutatni, melyekkel, reményeim szerint a robbanóanyaggal érintkezett felületeken, a robbanóanyag nyomok azonosítása, a rejtett robbanóanyagok jelenléte kimutatható. Korábbi kémiai tanulmányaimat felelevenítve jutottam el az alábbi megállapításokig.

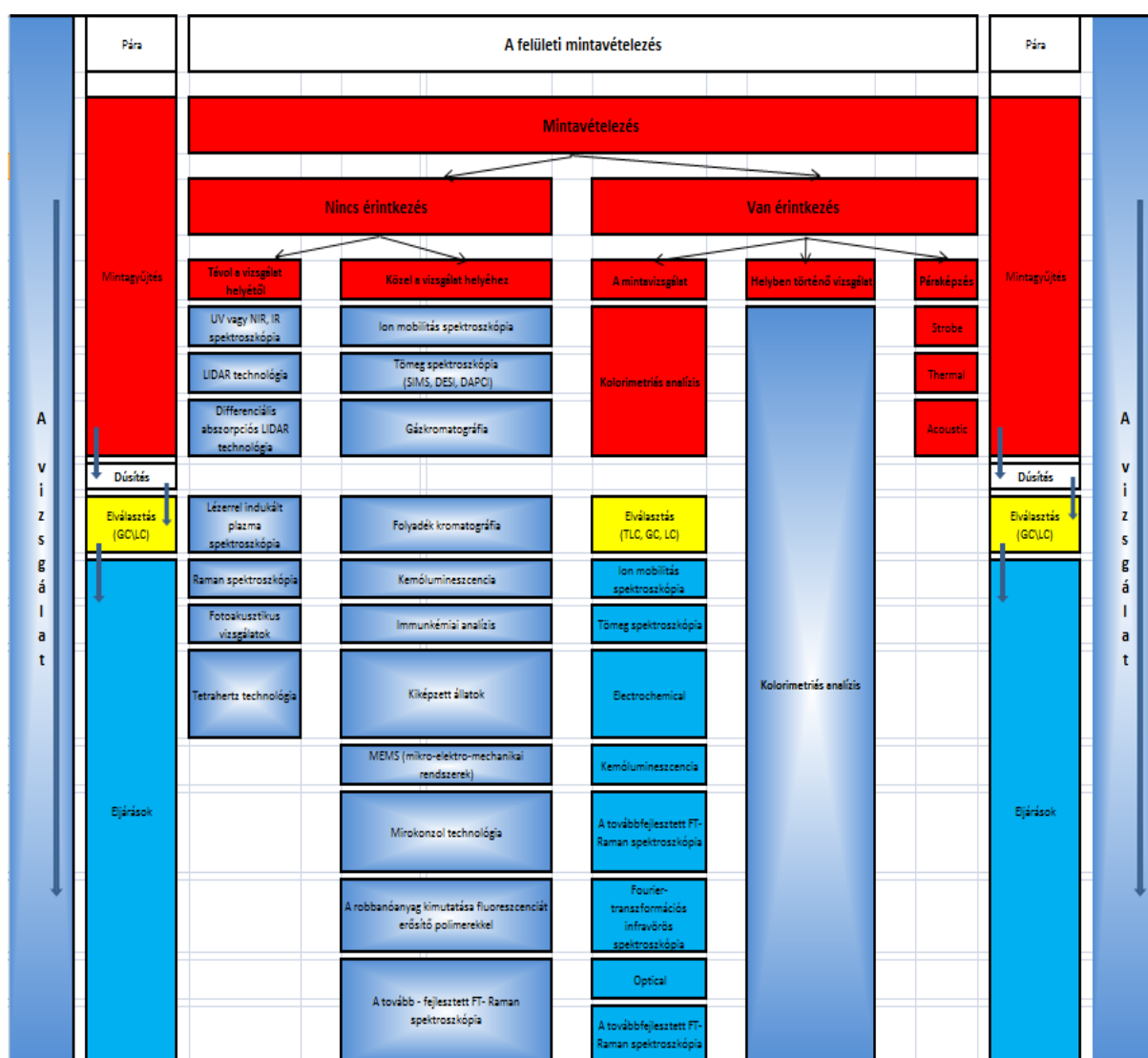
- A kromatográfia elvén működő mérőberendezések használata a laboratóriumi módszerrel végzett szerves vegyület azonosítás terén ma már hétköznapi eljárásnak számít. Alapvetően kémiai vegyületek elválasztására lett kifejlesztve, de a vizsgálandó komponensre specifikus detektálási rendszerrel kiegészítve hatékony azonosítási módszer jöhet létre. Pl.: gázkromatográf (GC), nagynyomású-kromatográf (HPLC), vékonyréteg-kromatográf (TLC).
- Spektrometriás eljárással közvetlenebb információkat kapunk a robbanóanyag molekula szerkezetéről. Emiatt szükségszerű szerkezetazonosító módszerként történő alkalmazásuk. Pl.: tömegspektroszkóp (MS). Ennek a módszernek az előnye, a kevésbé korszerű röntgentechnológiával (RTG) szemben, hogy nincs sugárzás a minta vizsgálata közben. Negatívumként az árat emelném ki, mely igen meghatározó az eszközhasználatnál.

A két fentebb említett technika esetén kivédhetetlen, hogy a vizsgálati anyagok ne legyenek szennyezettek. A gyakorlatban, mintavételezéskor a robbanóanyagok, és egyéb szennyezők keverékével kell a vizsgálatot elvégezni, ezért a komponensek szétválasztása még a spektroszkópiás analízis előtt szükséges. Erre leghatékonyabb, a GC-MS analízis.

A rejtett robbanóanyagok helyszíni felderítése nem laboratóriumi körülmények között, hanem a felderített helyen történik. Komoly elvárás, hogy olyan érzékeny, mobilis eszközök álljanak rendelkezésre, amelyekkel a helyi adottságok mellett is elvégezhetőek legyenek a mérések. Robbantás utáni, helyszínen alkalmazható mobil detektorokkal felderíthetőek az el nem robbantott robbanóanyag maradványok, így az anyagmaradványból közvetlenül gyűjthető

minta. Az így nyert mintából, további laboratóriumi vizsgálatok alkalmazásával meghatározható az eredeti robbanóanyag kémiai szerkezete.

A robbanóanyag detektorokat legfőképpen a terrorista cselekményeknek leginkább kitett területek ellenőrzésére fejlesztették ki, és alkalmazzák repülőterek beléptető-, poggyászellenőrző-, illetve országhatárokon, kormányépületek adott pontjain. Ezek a detektorok a laboratóriumi gyakorlatban elterjedt eszközök és módszerek (gázkromatográfia, ionmobilitás-spektrometria) kicsinyített, hordozható változatai, melyek elterjedt alkalmazásával megakadályozható, visszaszorítható az elkövethető bűncselekmények száma. Ezekben az esetekben a robbanóanyag jelenléte, vagy nyomainak érzékelése a legfőbb szempont!

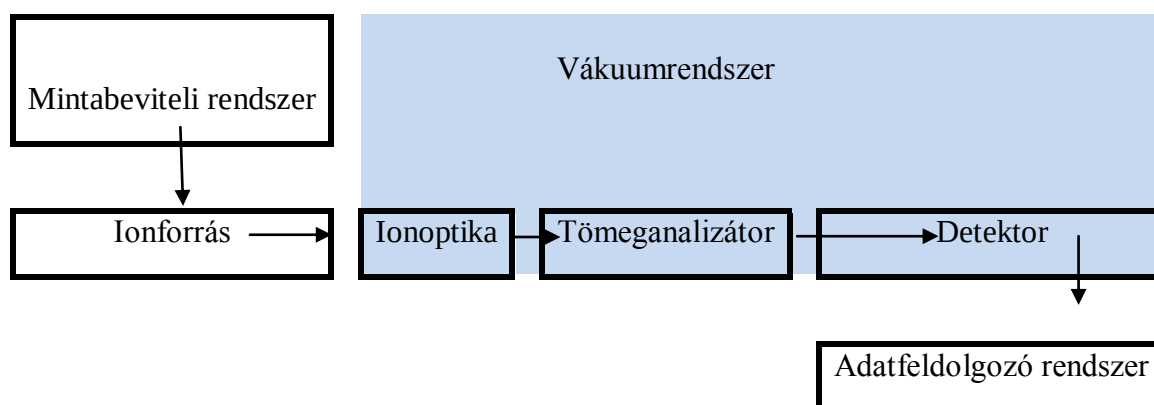


1. ábra –Felhasználás centrikus csoportosítás

[Fenyeres Tamás – Robbanóanyagok kolorimetrikus felderítése 2012.04.14. Szolnok Rep.Tud. Konferencia]

A robbanóanyagok felderítésében, és analízisében a tömeg spektroszkópia rutinszerű eljárássá vált napjainkra. A tömeg spektrometriával összetett elegyek minőségi és mennyiségi elemzése rövid idő alatt (20-30 perc) elvégezhető, és igen kis mennyiségű alkotók (10-15-10-21 g) kimutatathatók. Ezzel a vizsgálati módszerre, ionos részecskéket választunk el fajlagos tömegük (m/z) szerint vákuumban, elektromos, vagy mágneses mezők segítségével.

A tömeg spektrométer olyan berendezés, melyben semleges részecskékből (molekulákból, atomokból) ionokat állítunk elő, majd ezeket az ionokat elektromágneses terek segítségével tömeg/töltés arányuk szerint elválasztjuk. A tömegspektrométer blokkvázlata az 2. ábrán látható. Az ionforrásban a vizsgálandó molekulákból/atomokból valamilyen gerjesztő energia (kinetikus, fény, elektromos, kémiai, stb.) segítségével ionokat hozunk létre. Az ionoptika biztosítja azt, hogy ezek az ionok lehetőleg azonos kinetikus energiával, egy nyalábban mozgatva bejussanak az analizátorba. A tömeganalizátor válogatja szét őket tömeg/töltés hányadosuk (m/z) alapján. Az elválasztott ionok intenzitását pedig a detektor méri, s így egy ionáram intenzitás - fajlagos tömeg függvénykapcsolathoz, az úgynevezett tömegspektrumhoz jutunk. Ahogy az 2. ábrán is látszik a tömeg spektrométer jelentős részében légritkított tér (ún. vákuum) van, viszont vannak olyan ionforrás-típusok, melyekben légköri nyomáson történik az ionizáció. A mintabevitel módját az alkalmazott ionizációs módszer, az analizátor típusa, de mindenekelőtt a vizsgálandó minta tulajdonságai határozzák meg.



2. ábra - A tömeg spektrométer blokkvázlata

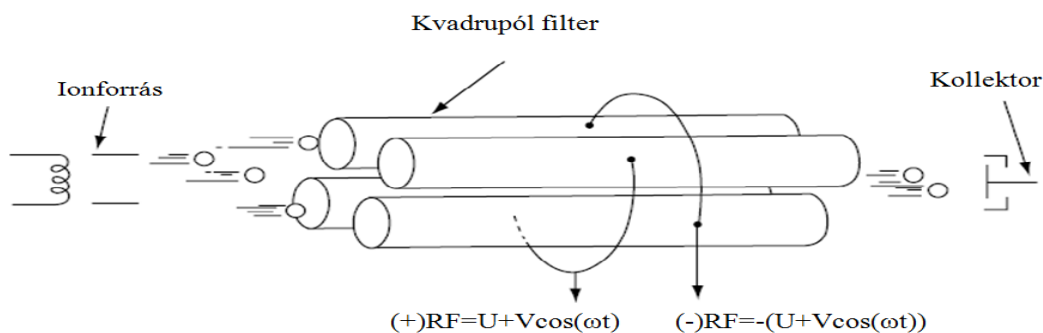
[Budó Ágoston - Kísérleti Fizika IV. 72. oldal]

A tömeganalizátor működése alapján, a gyakorlatban a kvadrupól analizátor (Q), és az ioncsapda analizátor (Ion Trap, IT) használatos. Ez a két fajta analizátor a többi ilyen eleven működő eszközhöz viszonyítva viszonylag alacsony tömegű, ami a hordozható eszközök esetén 15 kg alatt van.

Egy **kvadrupól tömeganalizátor** négy párhuzamosan elhelyezkedő, elektromosan vezető fémrúdból áll, mint azt a 3. ábrán láthatjuk. A rudakra egyen- és váltófeszültséget is kapcsolunk úgy, hogy, az átlósan egymással szemben elhelyezkedő elektródok potenciálja $(+)RF = U + V\cos(\omega t)$, és az egymás melletti rudak potenciálja pedig ellentétes előjelű, azaz $(-)RF = -(U + V\cos(\omega t))$, ha az U az egyenáramú feszültségértéket, míg a $V\cos(\omega t)$ váltóáramú feszültség érték. A gyorsító feszültség határozza meg az ion, rudak közti térrészben lévő, pályáját. A meghatározott egyenáram és váltakozó feszültség hatására csak a kiválasztott fajlagos tömegű ionok jutnak át az analizátoron. Az összes többi ion – a kisebbek és a nagyobbak is – a rudakba ütközve semlegesítődnek. Két módszert különböztethetünk meg:

- frekvenciát (ω) változtatjuk miközben U és V állandó,
- vagy az U -t változtatjuk miközben U / V hányados az állandó.

Az ilyen berendezések relatíve egyszerűek, könnyen vezérelhetőek, gyorsak, bármilyen ionforrással vagy elválasztástechnikai eszközzel kombinálhatóak.



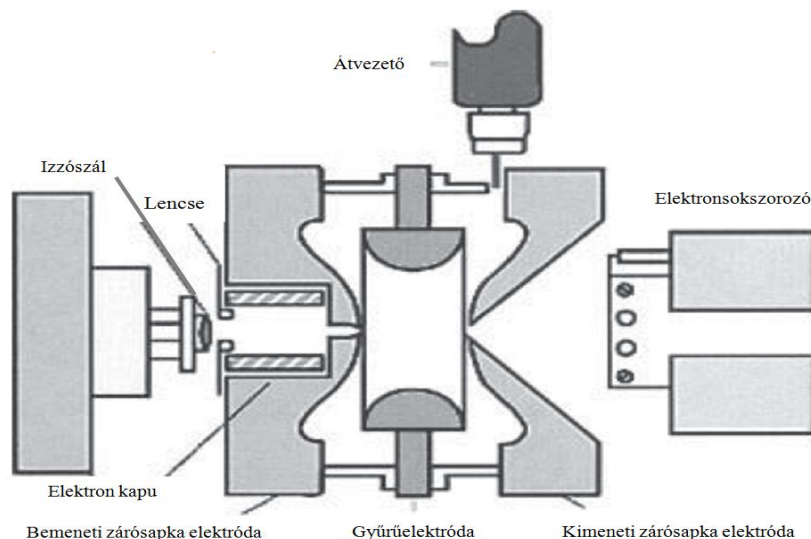
3.ábra- A kvadrupól analizátor

[Dr. Budó Ágoston – Dr. Mátrai Tibor - Kísérleti Fizika III. (1989) 436.oldal

ISBN963 1815552]

Az **ion csapda tömeg analizátor** (4. ábra) [2] két lezáró „sapkából” között elhelyezett három hengeresen szimmetrikus elektródból áll, az utóbbiakat RF váltakozó feszültségen tartjuk. A gyűrű elektródák hiperbolikus felületűek, és ugyanúgy, mint a kvadrupólus analizátornál itt is

egyen- és váltófeszültséget kapcsolunk rájuk. A csapdázást követően, változtatjuk a kvadrupólus teret, mely hatására az ionok növekvő m/z arány sorrendben kilépnek az analizátorból. Az ionok között a csapdában taszító kölcsönhatások is érvényesülhetnek, egymás erőterében eltérülhetnek. Ezek a tértöltés effektusok jelentősen befolyásolják az ioncsapda dinamikus tartományát. Az ilyen jellegű, koncentrációfüggő kölcsönhatások csökkenthetőek, ha a csapdába He gázt vezetünk; javul a készülék érzékenysége és a felbontás is.



4. ábra - Ioncsapda analizátor

[<http://www.wpi.biz/initatives/2002/20020903.asp>.] Varian, Inc. engedélyével

Az ioncsapda analizátor alkalmazásának talán leglényegesebb előnye a tandem tömegspektrometria (MS/MS és MS^n kísérletek) 5. ábra, többszörös tömeganalízis lehetősége. A csapda képes adott m/z értékű ionokat tárolni, ezek az ún. anyaionok vagy prekurzorionok. A csapdázást követően az ionok energiáját szabályozott körülmények között növeljük, ami azt eredményezi, hogy a csapdában lévő, He atomokkal való ütközések az ionok disszociációjához, fragmentálódásához vezetnek, a képződő termékionokat (ún. leányionokat) detektálva MS^2 (vagy másképp MS/MS) spektrumhoz jutunk. Természetesen ezt a folyamatot a képződő leányionok egyedi izolálásával, majd azok bomlás termékeinek vizsgálatával tovább folytathatjuk (MS^n , n akár 10 is lehet elvileg). Reakciócsatornák nyomon követésével (selected/multiple reaction monitoring: SRM vagy MRM) növelhető az MS módszer szelektivitása és érzékenysége. A módszer lényege, hogy szelektíven csak az adott vegyületre jellemző egy vagy több diagnosztikus fragmension(ok) intenzitását mérjük.

Az ioncsapda előnyei a kvadrupól analizátorral szemben: nagyobb érzékenység, gyorsabb pásztázási sebesség, szélesebb tömegtartomány, nagyobb tömegfelbontás, MSn mérési lehetőség. Hátránya a gyengébb kvantitatív meghatározási lehetőség elsősorban a minta mennyiségétől függő effektusok miatt.

Bemeneti rendszer A minta bevitele	Ion forrás A minta ionizációja
	Az elsődleges tömeg analízis Elsődleges tömeg elválasztás
A gáz ütközéssel bevezetése	A cellás ütközés A kiválasztott ion CID
	Másodlagos tömeg analízis Daughter-ion tömeg analízise
	Érzékelő és adatkezelő rendszer A daughter-ionok tömegspektruma

5. ábra - A tandem tömegspektrométer (MS/MS) blokkdiagramja

[Dr. Budó Ágoston – Dr. Mátrai Tibor - Kísérleti Fizika III. (1989) 438. oldal

ISBN963 1815552]

2. A ROBBANÓNYAGOK ANALÍZISE

A robbanóanyag felderítésnek rendkívül fontos helye és szerepe van a kriminalisztikai vizsgálatok és a környezetvédelmi kármentesítés során [6].

A robbanás utáni maradványok, valamint az el nem robbant robbanóanyagok, amely nyomnyi mennyiségben fordul elő a gyanúsított kezén, ruházatán, stb. ennek a vizsgálata nem csak a nyomozati szakaszban fontos, hanem a bírósági szakaszban is.

A környezetvédelmi kármentesítés fogalmkörébe a talajban és az élővizekben előforduló robbanóanyag, és annak, bomlástermékeinek az észlelése tartozik. Mivel a legtöbb robbanóanyag toxikus, illetve tényként kezelhető, hogy a robbanóanyag-, és a lőszergyártó üzemek környéke ebből a szempontból szennyezett.

A kriminalisztikai vizsgálatok, és a környezetvédelmi kármentesítések során alkalmazott analitikai eljárások elsősorban a GC/MS és az LC/MS. Mivel a robbanóanyagok olyan termikusan labilis vegyületnek tekinthetők, ezért az LC/MS eljárás előnyt élvez a GC/MS analízishez képest.

2.1. A robbanóanyagok GC/MS analízise

A tömegspektrometria és a gázkromatográfia kombinációja nagy áttörést jelentett a szerves kémiai analízisben. Mivel sikerült megoldani a két rendszerben uralkodó extrém nagy nyomás különbségből adódó problémákat, kombinálni lehetett a GC elválasztási hatékonyságát, valamint az MS kémiai szerkezet azonosító képességét. A vivőgáz nyomását kellett csökkenteni anélkül, hogy a minta mennyiségében jelentős változás történjen. Ezt a problémát az úgynevezett molekuláris szeparátorokkal lehetett megoldani, amelyek a 60-as évek óta állnak rendelkezésre a kereskedelemben. A kapilláris kolonnák megjelenése a GC-ben - mivel ezeket közvetlenül is kapcsolni lehet a tömegspektrométerhez - csökkentette a szeparátorok iránti igényt, minimálissá téve a holttereket, az adszorpciós effektusokat, megnövelve az analízis gyorsaságát. Ezek az előnyök, a kapilláris GC nagyobb elválasztási hatékonyságával, igen fejlett technikává emelik a GC/MS-t, kiszélesítve alkalmazási területeit. A GC/MS megjelenése előtt a több komponensű elegyek szétválasztása, valamint az egyes összetevők szerkezetének azonosítása hosszú időt igénylő feladat volt. Napjainkban a kapilláris kolonnás GC/MS egy modern adatbázis rendszerre] ezen feladatok megoldásának idejét órákra,

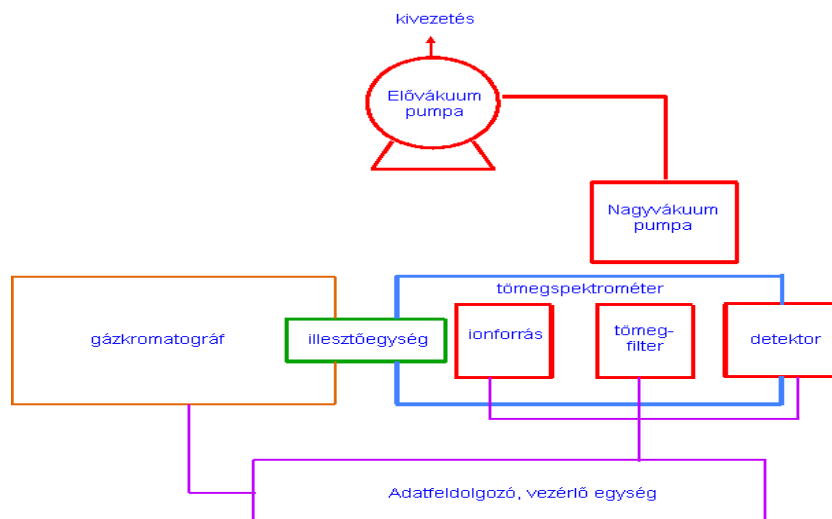
percekre redukálja. Ezért válhatott a GC/MS olyan területek vezető analitikai módszerévé, mint például a toxikológia, a petrolkémia, a természetes eredetű anyagok kémiaja, a kriminalisztika (például robbanóanyag analízis), ahol igen gyakran kell többkomponensű mintákat elemezni.

2.1.1. Gázkromatográfia – tömegspektrometria (GC-MS)

A gázkromatográfiás elválasztással kombinált tömegspektrometria (GC-MS) alkalmas többkomponensű, összetett minták jellemzésére. A módszer szerepét az érzékenysége, kis mintaigénye, kiterjedt alkalmazási lehetősége biztosítja. (6. ábra)

Az illékony, nem-hőérzékeny, komplex minták mennyiségi és minőségi elemzésére kiválóan alkalmas a gázkromatográfia - tömegspektrometria (GC-MS) csatolt technika. Elsősorban két problémát kell megoldani a kapcsolat létrehozásakor: az egyik a feleslegben lévő vivőgáz eltávolítása, hogy az EI ionizációhoz szükséges vákuumot fenn lehessen tartani, a másik pedig a két készülék működési sebességének összehangolása. A ma kapható, korszerű kapilláris GC oszlopokon végezve a gázkromatográfiás elválasztásokat, a két készülék közvetlenül összekapcsolható. Gyakorlatilag a kis átmérőjű (0,25-0,35 mm belső átmérő) oszlopok esetében az optimális áramlási sebesség 1-2 ml/perc, amit az MS vákuumrendszere már kezelni tud, tehát a kolonna vége közvetlenül beköthető az ionforrásba.

A GC-MS technika esetében a gázkromatográffal történik a mintakomponensek elválasztása és a tömegspektrométer a detektor. A tömegspektrométerben az időben elkülönült mintakomponensekből ionos részecskék keletkeznek, amelyek fajlagos tömeg (töltésegységre eső tömeg) szerint csökkentett nyomáson, elektromos, vagy mágneses mezők segítségével elválaszthatók. Az elválasztott ionok intenzitását folyamatosan mérjük, így egy ionáram intenzitás – fajlagos tömeg függvénykapcsolathoz, ún. tömegspektrumhoz jutunk.



6. ábra - Gázkromatográf-tömegspektrométer készülék együttes vázlatos felépítése

[Dr. Budó Ágoston – Dr. Mátrai Tibor - Kísérleti Fizika III. (1989) 439. oldal

ISBN963 1815552]

2.1.2. Gyakorlat leírása

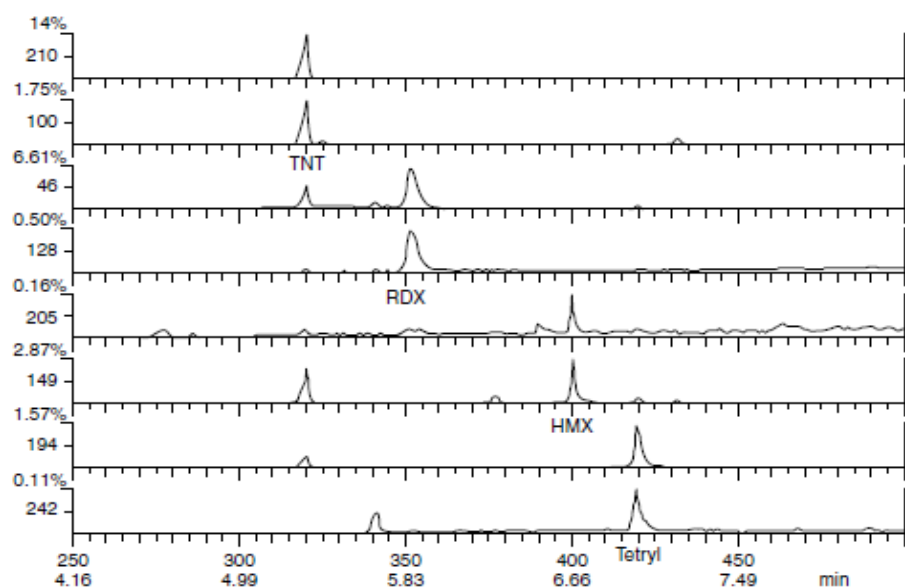
A vízben oldott robbanóanyagok analízisét GC/MS eljárással végezték, egy hűtött, programozható hőmérséklet injektorral a DB-1 kolonnával ($15m \times 0,255\mu m$) ID, $0,25\mu m$ filmvastagsággal [7]. A vizsgált robbanóanyagok jelen estben a következők:

2,4,6-trinitrotoluol (TNT), 2,4,6, N-tetranitro-N-metil-anilin (tetril), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacikohexán (RDX), 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctán (HMX) és pentaeritritol-tetranitrát (PETN).

A vivőgáz: folyékony CO_2 gáz, amelynél a hőmérsékleti program 0,3 min alatt $-5^\circ C$ -ra hűl ($-5^\circ C$ és $250^\circ C$, hőmérsékleti határok között $200^\circ C / min$ sebességgel programozható, a végső tartási idő, 8,4 min).

A kolonna hőmérséklete $80^\circ C$ volt 2 min.-ig, ($250^\circ C$ -ig programozható $25^\circ C / perc$ sebességgel, a végső tartási idő pedig 2 min.). Pozitív-ion módban működött az elektron-ionizáció során. A 7. ábra a robbanóanyagok tömeg kromatogramjait szemlélteti (mindegyike 10 ppb). Azonosítás alapja, hogy a robbanóanyagok mindegyike fragmens ion. Egy összehasonlító tanulmányban, amelyben GC/MS analízissel vizsgálták a 2,4-DNT, TNT, RDX és PETN robbanóanyagok észlelési határát az EI, CI és NICI segítségével kimutatta, hogy NICI adta a legalacsonyabb észlelési határt, amely 0,18 és 1,11 ng között mozgott[8].

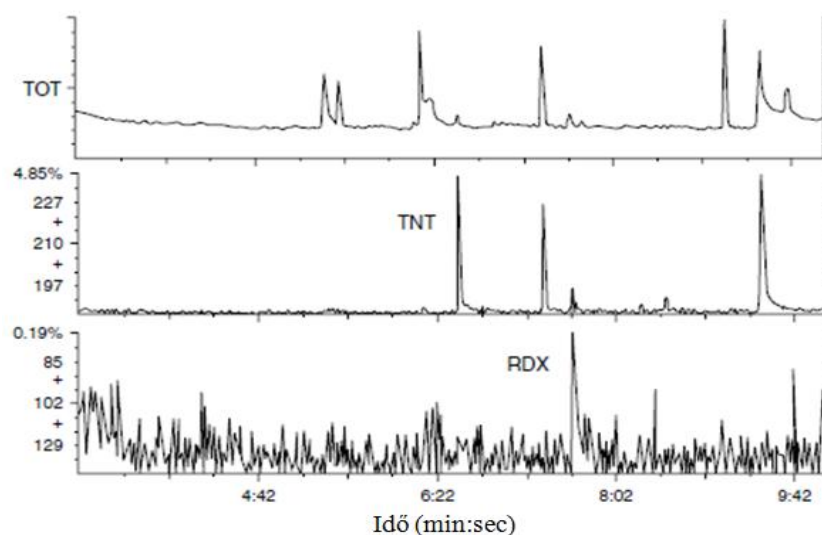
Először a szilárd fázisú mikroextrakciós (SPME) eljárás kerül alkalmazásra, majd a GC/MS ioncsapda (IT Ion Trap), módszer követi. A tengervízben oldott robbanóanyagok és annak metabolitjainak az analizésére [9], a NICl metánnal vett elegye a reagens. A vizsgált vegyületek az RDX, a TNT és annak két metabolitja a 2-amino-4,6-dinitro-toluol (2ADNT) és 4-amino-2,6-dinitro-toluol (4ADNT) volt. Az eszköz érzékenysége alacsony ppb tartományba esett, így a kimutatási határérték a SPME GC/ITMS esetén, szintén alacsony ppt tartományban volt megtalálható.



7. ábra - A vízben oldott robbanóanyag keverékek tömegspektrumai (10 ppb tartomány)

[J. Yinon, J. Chromatogr. A, 742 (1996) 205.]

Az 8. ábra 5 ml tengervíz minta GC/ITMS analizését mutatja be. Ebben a mintában a robbanóanyag koncentrációja rendre a TNT esetében 210 ppt és az RDX esetében 1900 ppt volt. A vizsgált ion a TNT esetében $m/z=227$, 210 és 197, valamint az RDX esetében pedig $m/z=129$, 102 és 85.

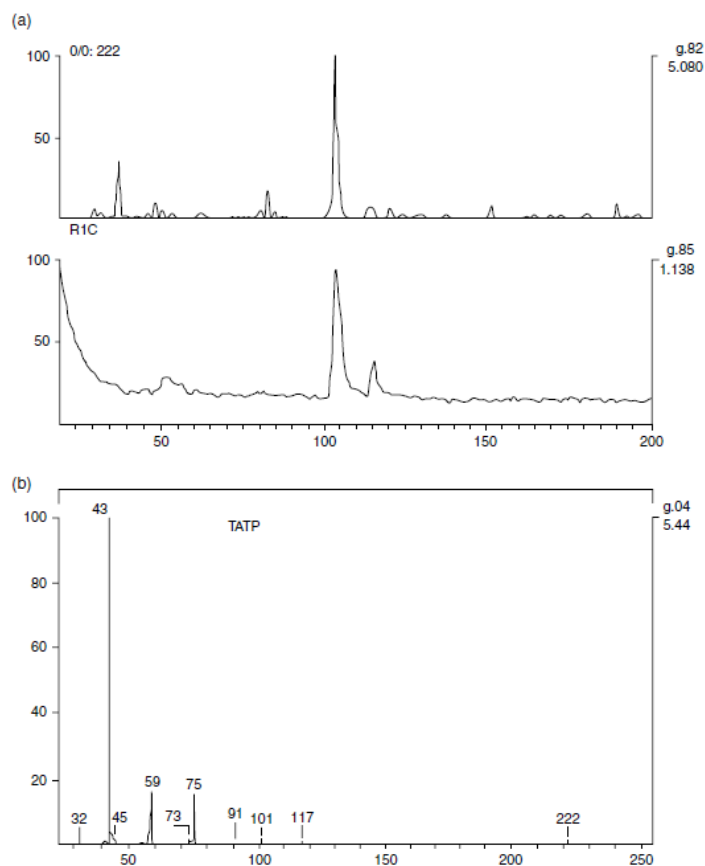


8. ábra - A tengervíz minta GC / ITMS teljes ion és tömeg kromatogramjai
[S.-A. Barshik munkatársai, Anal. Chem., 70 (1998) 3015.].

A TATP vizsgálatát SPME-vel történő csapdázással végzik.

A triaceton-triperoxid (TATP) egy rendkívül robbanásveszélyes, improvizatív robbanóanyag, amelyet előszeretettel használnak a terroristák. Mivel TATP könnyen elpárolog, ezért ennek a vizsgálatát, a gőzének a SPME-vel történő csapdázásával kell kezdeni. Ezt polidimetil / divinil-benzol (PDMS / DVB) filmmel végzik, majd ezt a GC/MS spektrométerbe teszik.[10]. TATP minta TIC, és EI ionforrással készített tömegspektruma.

A 9. ábrán a TATP minta TIC, és EI tömegspektrumát mutatja be [11]. Az EI tömegspektrum több fragmens iont, és egy molekula-iont $m/z = 222$ tartalmaz. A TATP kémiai ionizációs tömegspektruma [12], a nagyobb ionok esetén (az m / z arányból) a következő értékeket veszi fel: 223 (100%), 222 (20%), 133 (20%), 117 (40%), 115 (20%), 103 (75%) és 100 (50%).



9. ábra - A triaceton-triperoxid (TATP)maradványokat tartalmazó TIC, tömeg kromatogramja és EI tömegspektruma.

[T. Tamiri és munkatársai: Proc. 6. Int.. Symp. A

A robbanóanyagok felderítése, és analízise, Prága, Czech Republic, 1998.]

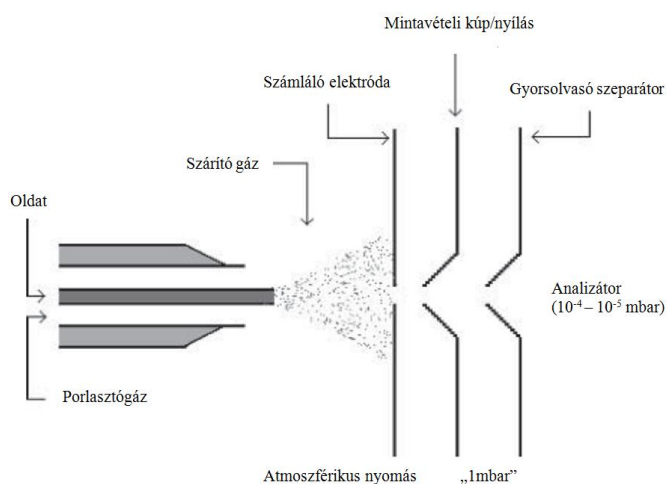
2.2. A robbanóanyagok LC/MS analízise

Mivel a legtöbb robbanóanyag rendkívül hőérzékeny, ezért az LC/MS alkalmas lehet ezek illetve ennek a maradványainak a vizsgálatára. Az analízis során az elektropray ionizációt (ESI), és a légköri nyomáson végrehajtott kémiai ionizációt (APCI) alkalmazzák a robbanóanyag típusától függően [13].

2.2.1. Az ESI- és az APCI-LC/MS elve

Elektrospray ionizáció (Electrospray Ionization, ESI). Az ESI technika a folyadékkromatográfias módszerekkel együtt vált népszerűvé az elmúlt évtizedekben.

Az egyik legáltalánosabban használt technika, amely segítségével elválasztás nélkül, keverékekből is megállapítható a vizsgálni kívánt molekula tömege, valamint a fragmensekből szerkezeti információ is nyerhető.



10. ábra - Elektrospray ionforrás [www.astbury.leeds.ac.uk/Facil/Mstut/mstutorial.htm.]

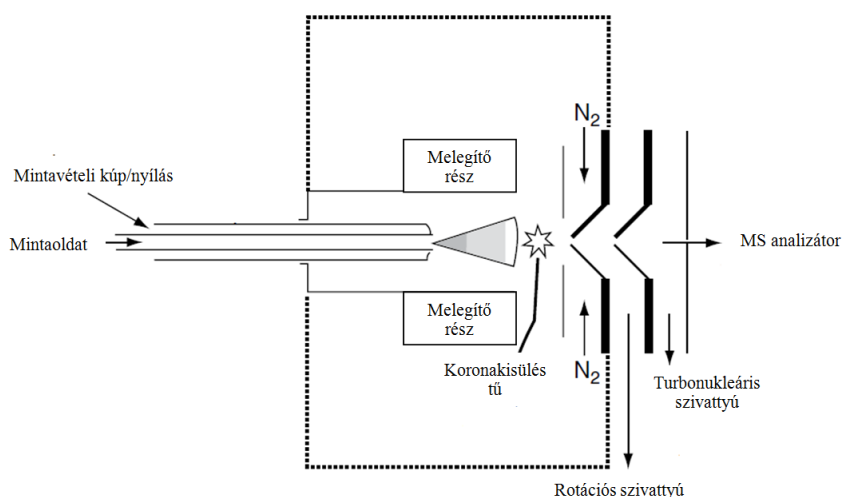
Az ESI-nél a vizsgált oldatot, egy rozsdamentes acél kapillárison keresztül, atmoszférikus nyomáson szivattyúzták a légtérbe, a kapilláris feszültsége 3-5 kV (10. ábra). A nagy energiájú elektromos mező hatására a kapilláris végén lévő folyadék felszínén töltéstöbblet képződik, így a kapillárisból kilépő folyadék kúpszerűen kicsúcsosodik, s a csúcsáról töltéssel rendelkező folyadékcseppek szakadnak le.

Az oldószer mennyiségének csökkentésére a képződött aeroszolt egy fűtött kapillárison vezetik át. Végül a teljesen deszolvatált ionok teljesen lecsapódnak, vagy a mező deszorbeálódik a töltött cseppek hatására. Ezt a folyamatot nevezik “ion lecsapódásnak”, és ez az elsődleges folyamata az elektrospray gázfázisú ionképződésnek. Nitrogén gáz (szárítógáz) áramoltatásával a minta ionjainak deszolvatációját/ dehidratációját fokozni lehet. A párolgás során a cseppek mérete folyamatosan csökken, viszont töltésük nem változik, így jelentősen megnövekszik a felületi töltéssűrűségük, instabillá válnak, végül kisebb cseppekre,

majd ionokra szakadnak. Mivel az ESI egy “lágyionizációs” technika, ahol nem vagy alig van jelen a fragmentáció, ezért a spektrum csak az $(M+H)^+$ vagy $(M+H)^-$ ionokat fog tartalmazni.

Adalékok és szennyeződések, mint például ammónium, vagy nátrium ionok lehetnek jelen az oldatban, amelyek az adduktképződést segíthetik elő. Az egyes adalékanyagok fogják alkotni az intenzív addukt ionokat, amely az azonosítást segíti elő.

Ez a technika könnyen protonálódó, bázikus csoportokat tartalmazó vegyületek (aminok, stb.) vizsgálatára alkalmas leginkább, s valamennyi analizátor típusal kombinálható. Az $M > 1000$ Da tartományban ESI körülmények között a többszörös protonálódás / deprotonálódás eredményeként többszörösen töltött $[M+nH]^{n+}$, $[M-nH]^{n-}$ ionok is képződhetnek, ahol n az adott ion töltéseinek száma. Az apoláris vegyületek ESI-vel nem, vagy csak alig vizsgálhatóak. Ilyen esetekben gyakran jól használható a légköri nyomáson történő kémiai ionizáció (APCI) vagy a fotoionizáció (APPI).



11. ábra - Az APCI ionforrás

[R.C. Spreen és munkatársai., Anal.Chem., 68 (1996) 414A.]

Atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)-nál (11. ábra), az ionforrás kivitelezése hasonló az ESI-hez a kapillárisnak nincs nagyfeszültsége, a sprayképződés és az ionizáció egymástól független folyamat. A folyadék eluálódik, megjelenik a kapillárison, amely körül az N_2 porlasztó gáz koaxiálisan áramlik termosztált körülmények között. A porlasztógáz és a hőmérséklet hatására aerosol képződik, amely gyorsan elpárolog. Az APCI végén nagyfeszültségű (2,5-3,0 kV) fém tű van, amely körül koronakisülés jön létre, így az oldat molekulái eluálódnak, így jönnek létre az ionok.

A koronakisülés hatására a víz- vagy más oldószer molekulák ionizálódnak, majd ezek lépnek reakcióba a mintamolekulákkal, miközben kvázi-molekulaionok ($[M+H]^+$, $[M-H]^-$) képződnek. Az APCI kisebb, poláris, de nem feltétlenül ionos molekulák vizsgálatára alkalmas.

Az eluálódott minta molekulák áthaladnak az ionizált oldaton, ami által ionizálódnak, és gáz fázisú ionizált molekulák keletkeznek. A minta kémiai ionizációja igen hatékony atmoszférikus nyomáson, mivel az ütközések magas frekvenciájúak. A proton transzfer, az $(M+H)^+$ ionok a pozitív-ion módban, és vagy elektron, vagy proton átadással, míg az $(M+H)^-$ ionok negatív-ion módban történik. Az oldat clusters mérséklő hatása a reagens ionokon, a magas gáznyomás, és a csökkentett fragmentáció az ionizáció alatt, elsősorban a $(M+H)^+$ és, az $(M+H)^-$ és / vagy az addukt ionokat eredményez.

Mint az ESI-nél, az ionok a tömeg spektrométer nagy nyomású rendszerén, úgy nevezett szkimmeren keresztül áramlanak. Nagy előnye az APCI-nek, hogy az illékony molekulák molekulásúlyáról ad felvilágosítást, és lehetővé teszi a viszonylag magas 0,2 és 2,0 ml / perc sebességű áramlási sebességet. Ez (a 2,1 és 4,6 mm távolság) teszi lehetővé, hogy közvetlen kapcsolatban legyen az ID-HPLC kolonnákkal. Az ESI rendszerek 0,5-1,0 ml / perc tartományban használatosak, amikor még van kapcsolat a kapilláris oszlopokkal.

2.2.2. A robbanóanyagok ESI és APCI LC/MS analízise

A következőekben számos példán keresztül szemléltetem a robbanóanyagok LC/MS analízését.

Az ESI-LC/MS/MS-CID a nitroaromás, nitramin és nitrát-észter robbanóanyagok fragmentációját negatív ion módban vizsgálták. Az 1. táblázat a TNT ütközéssel fragmentálódott daughter ion, parent ion (szülő-ion) és semleges veszteséget reprezentálja [14]. ESI-MS/MS analízisét szemlélteti.

1. táblázat A TNT ESI-MS ütközéssel indukált disszociált ionjai [J. Yinon et al., Rapid. Commun. Mass Spectrom., 11 (1997) 1961.]

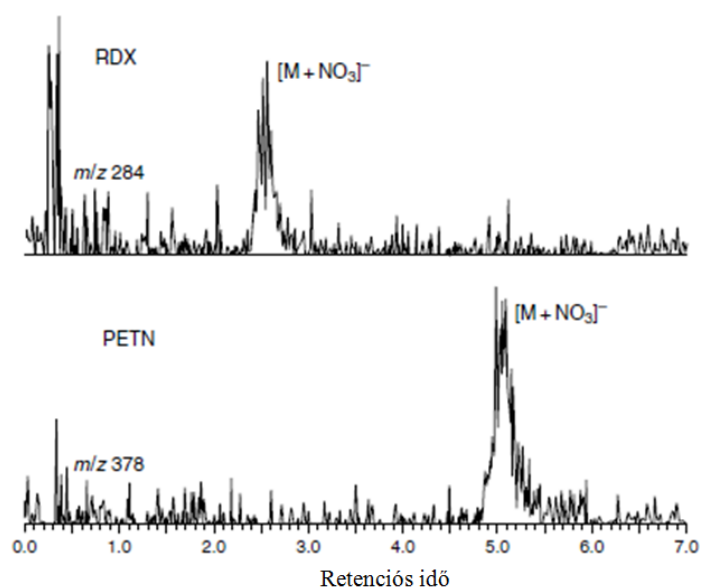
Parent ion		Daughter ionok		Szerkezet
m/z	Ion	m/z	%	
227	M^-	210	100	$[M-OH]^-$

		197	52	$[M-NO]^-$
		181	5	$[M-NO_2]^-$
		180	7	$[M-NO-OH]^-$
		167	7	$[M-2NO]^-$
		151	7	$[M-NO_2-NO]^-$
		137	17	$[M-3NO]^-$
226	$[M-H]^-$	208	30	$[P-H_2O]^-$
		198	33	$[P-NCH_2]^-$
		196	100	$[P-NO]^-$
		183	23	$[P-NO-CH]^-$
210	$[M-OH]^-$	152	100	$[P-NO-NCH_2]^-$
		136	5	$[P-NO_2-NCH_2]^-$
		124	29	
197	$[M-NO]^-$	180	16	$[P-OH]^-$
		167	100	$[P-NO]^-$
		151	5	$[P-NO_2]^-$
		150	5	$[P-OH-NO]^-$
		139	20	$[P-OH-NCH_2]^-$
		137	5	$[P-NO_2-CH_2]^-$

A robbanóanyagok számos adalékanyagát tesztelték, hogy szabályszerűen növeljék, az ESI intenzitását [15-17]. A nitramin és nitrát-észter alapú kimutatott robbanóanyagok fokozott választ adnak az ammónium-nitrát adalékanyagra, negatív ion módban az addukt ionok pedig $[M+NO_3]^-$ formátumúak.

Az adalék ionok sorában a nitrát ionok 6-40-szer erősebb volt, mint a trifluor-acetát (trifluor-ecetsav) vagy klorid ionok. A TNT tömegspektruma negatív-ion módban a bázis csúcsa 1 mM ammónium-nitráttal mobil fázisban az $m/z = 226$ a $(M+H)^-$ ion miatt.

A 12. ábra a 25 pg / ml Semtex minta ammónium-nitráttal vett ESI LC / MS tömegkromatogramját szemlélteti[17].



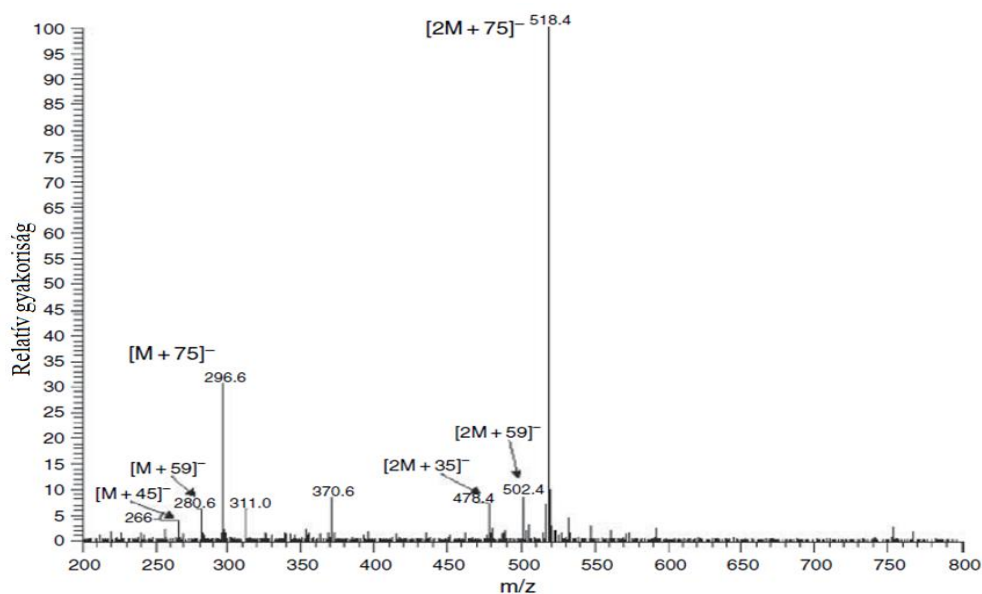
12. ábra - Egy Semtex minta LC / MS-ESI tömeges kromatogramjai
[X Zhao és J. Yinon, J. Chromatogr. A, 977 (2002) 59.]

HPLC szeparálást egy C18 kolonnán (100x2,1mm, 5 μ m-es részecskeméret) végezték el, a metanol-víz aránya (70:30), izokromatikus mobil fázisa, és az áramlási sebesség 150 ml/perc. A talajvízben lévő RDX mintáinak a MNX (hexahidro-1-nitroso-3, 5-dinitro-1 ,3,5-triazin), DNX (hexahidro-1 ,3-dinitroso-5-nitro-1 ,3,5-triazin) és TNX (hexahidro-1 ,3,5-trinitroso-1 ,3,5-triazin). ESI LC/MS/MS tömegspektroszkópiás vizsgálatát negatív-ion módban végzik [18]. A $[M+75]^-$ és $[M+45]^-$ ion volt a legintenzívebb ion az RDX és bomlástermékeinek tömegspektroszkópikus analízisének.

Az RDX, MNX és DNX CID tömegspektrumának báziscsúcsa $m/z=46$ $[\text{NO}_2]^-$, míg a TNX, amely nem tartalmaz egy NO_2 csoport, $m/z=113$ volt. Az RDX klaszter ionjainak kialakulása az LC/MS analízisében a klaszter ionok származását vizsgálták aszerint, hogy ezen ionok az RDX bomlásából vagy a bomlástermékekből származnak [19].

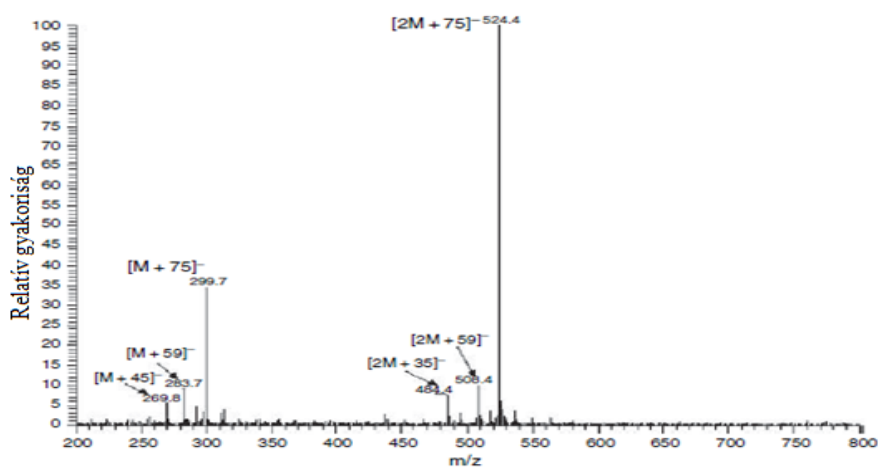
Az izotóppal jelzett RDX-t ($^{13}\text{C}_3\text{-RDX}$ és $^{15}\text{N}_6\text{-RDX}$) az RDX addukt ionjait határozzák meg az ESI és APCI eljárással. Az eredmények azt mutatták, hogy az RDX csoport ESI ionizációval, acetát, hidroxiacetát és klorid anionok mozgó fázisával határozzák meg, a szennyeződés ppm szintű. Az APCI-nél az RDX molekulák részben lebomlanak, így $[\text{NO}_2]^-$ csoportokat kapunk, ami viszont egy másik RDX klaszter molekulával viszonylag nagyszámú $[\text{M}+\text{NO}_2]^-$ klaszter ionokat képez. A 13. 14. és 15. ábra az RDX, $^{13}\text{C}_3\text{-RDX}$ és $^{15}\text{N}_6\text{-RDX}$ ESI tömegspektrumát mutatja be. Az $[\text{M}+45]^-$, $[\text{M}+59]^-$, $[\text{M}+75]^-$, $[2\text{M}+59]^-$ ionok, a

szennyeződések eredményeként addukt ionok alakulnak ki, feltehetőleg a HPLC mozgó fázisának metanoljában.



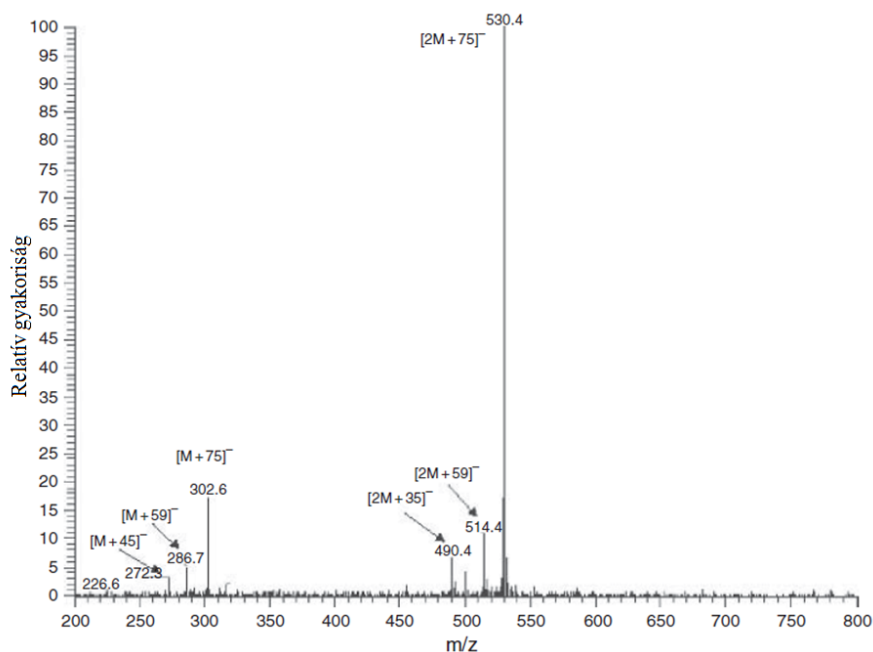
13. ábra - Az RDX ESI tömegspektruma

[X. Zhao és J. Yinon, Rapid. Commun. Mass Spectrom., 17 (2003) 943.]



14. ábra - A $^{13}C_3$ -RDX ESI tömegspektruma

[X. Zhao és J. Yinon, Rapid. Commun. Mass Spectrom., 17 (2003) 943.]

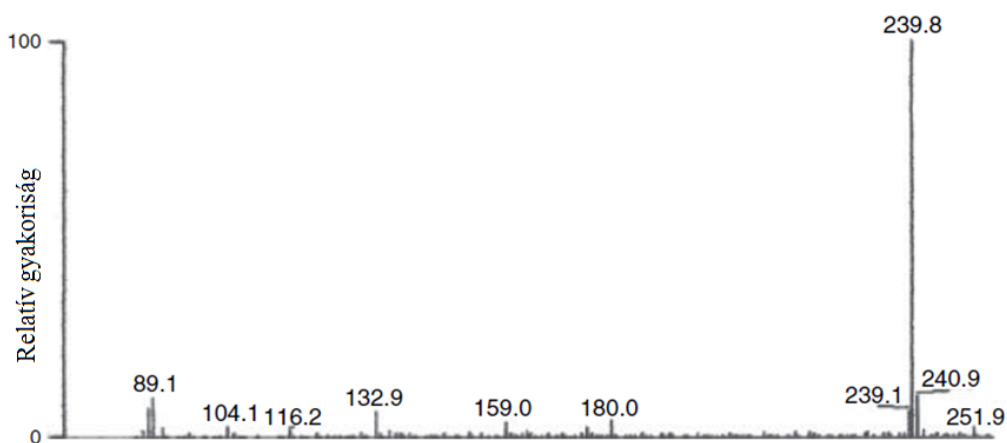


15. ábra - A 15N6-RDX ESI tömegspektruma

[X. Zhao és J.Yinon, Rapid. Commun.Mass Spectrom., 17 (2003), 943.]

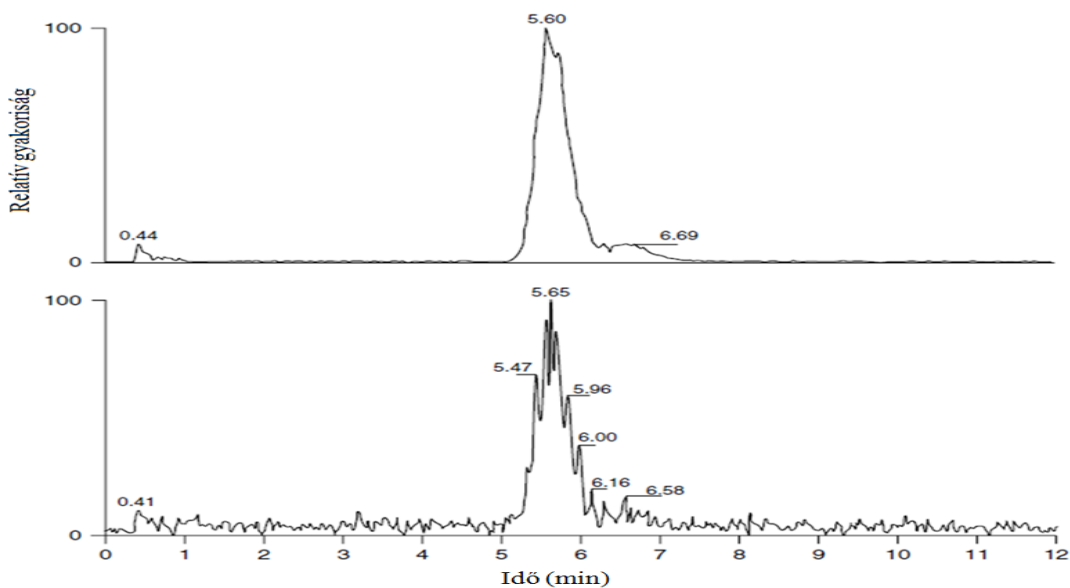
A TATP nyomelemzését az APCI LC/MS pozitív ion módjában végezhető el [20]. A kromatográfiás elválasztást C18 kolonnával (150x2,0mm, 3 µm-es részecskeméret) végezték metanol-víz aránya (70:30) mozgó fázis 5 mM ammónium-acetát pufferrel, áramlási sebesség pedig 0,1 ml / min és 0,2 ml / min értékek között változott. A mintákat acetonitrilben oldatba kell injektálni. Az LC/MS tömegspektrogram csúcsait az $m/z=75, 89, 90, 91, 102, 107, 194, 240$ és 252 -nél figyelték meg. Az $m/z=240$ ionról azt feltételezik, hogy az $[M+NH_4]^+$ addukt ionnak felelnek meg, a nitrogén szárító gáz miatt. Ez az ion pedig növekedett, ha ammónium-acetát puffert használtak.

A 16. ábra a TATP LC/MS/MS tömegspektrumát mutatja be (szülő ion $m/z=240$).



16. ábra - A triaceton triperoxid (TATP) LC/MS/MS tömegkromatogramja
[L. Widmer és tsai., Analyst, 127 (2002) 1627.]

A legalacsonyabb észlelési határ 100 pg/ml, amelyet MS/MS-SIR (single ion reaction) spektroszkópiával állíthatunk elő, a szülő ion $m/z=240$ és a lányion $m/z=89$ (17. ábra).



17. ábra - A triaceton triperoxid (TATP) MS/MS-SIR tömegkromatogramjai [L. Widmer et al., Analyst, 127, (2002) 1627.]

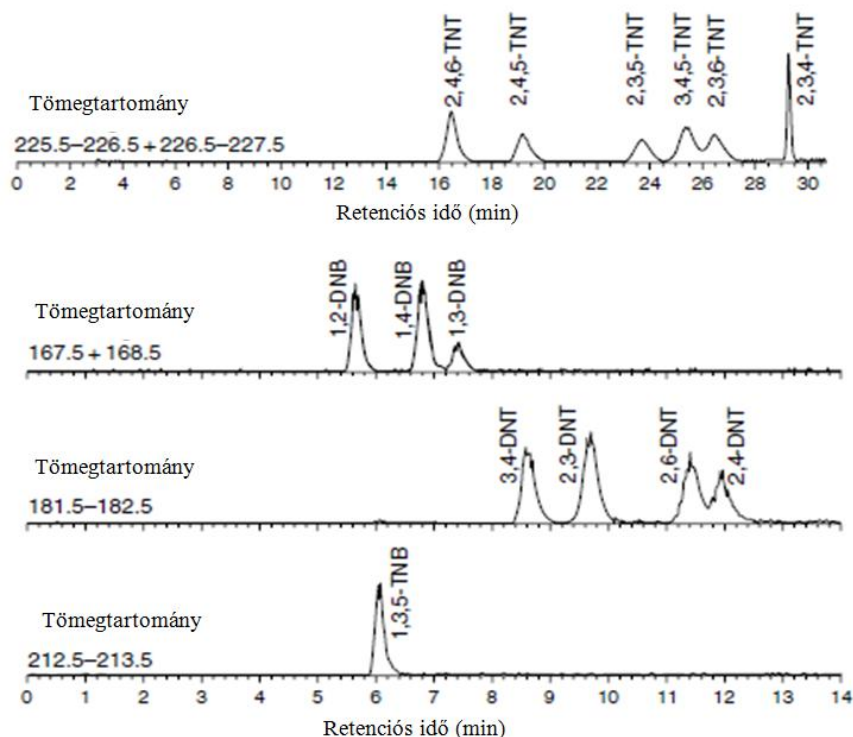
A robbanás utáni maradványok azonosítása a kriminalisztikai vizsgálatok fontos része. Ebben az esetben a gyártó és a származási ország meghatározása is fontos. Minden egyes gyártó jól meghatározott különbségeket fog kialakítani a robbanóanyagban, illetve annak melléktermékeiben, szennyezőanyagaiban és az adalékanyagaiban a gyártási folyamat

típusától, valamint a felhasznált oldószer és az összetevők tisztaságától függően, és ebből következően a melléktermékeiben, a szerves szennyező anyagban, és az összetevők jellemzőiben. A TNT egymástól eltérő mintáiban, az ipari TNT beleértve a trinitrotoluén, dinitrotoluén, trinitrobezén, és a dinitrobenzenén izomerjeit, melléktermékeit APCI LC/MS negatív ion módban vizsgálták [21]. Néhány nitroaromás izomer további azonosítására az MS/MS-CID analízist alkalmazták. A 2. táblázat foglalja össze az $m/z=227$ MS/MS-CID analízis eredményeit.

2. táblázat A TNT izomerek MS/MS-CID adatai [X. Zhao és J. Yinon, J. Chromatogr. A, 946, 125, 2002.]

Parent ion		Daughter ionok		Kísérleti minta
m/z	Ion	m/z	%	
2,4,6-TNT				
227	M ⁻	210	100	[M-OH] ⁻
		197	48	[M-NO] ⁻
		181	5	[M-NO ₂] ⁻
		167	4	[M-2NO] ⁻
		151	5	[M-NO ₂ -NO] ⁻
		137	13	[M-3NO] ⁻
2,4,5-TNT				
227	M ⁻	197	100	[M-NO] ⁻
		181	2	[M-NO ₂] ⁻
2,3,5-TNT				
227	M ⁻	197	100	[M-NO] ⁻
3,4,5-TNT				
227	M ⁻	197	49	[M-NO] ⁻
2,3,6-TNT				
227	M ⁻	197	100	[M-NO] ⁻
		181	10	[M-NO ₂] ⁻
2,3,4-TNT				
227	M ⁻	197	60	[M-NO] ⁻
		181	100	[M-NO ₂] ⁻
		151	3	[M-2NO] ⁻

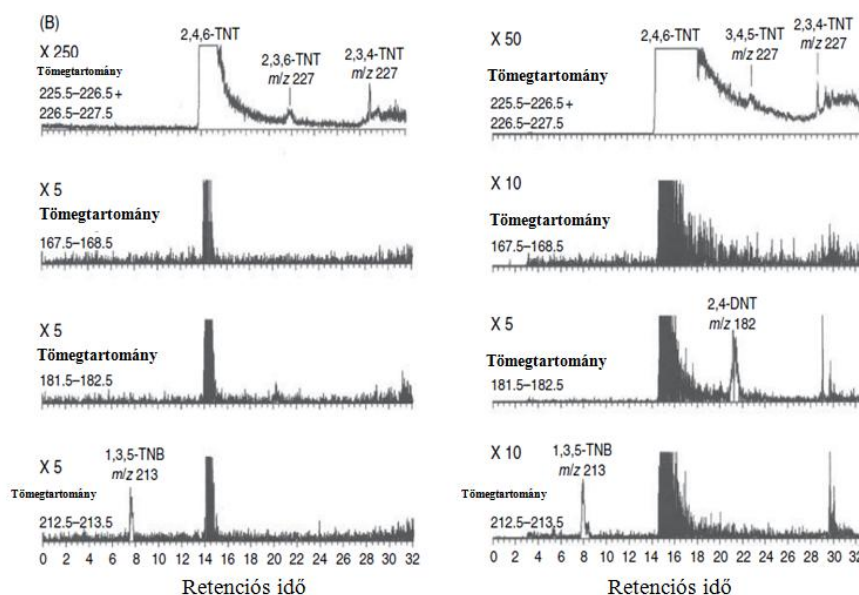
A 18. ábra a TNT (hat), a DNB (három), a DNT (négy), és a TND (egy) izomerjének, standard keverékének tömegkromatogramjait mutatja be, ahol a metanol víz aránya (50:50), és a koncentráció 1 mg/ml.



18. ábra - Hat TNT, három DNB, négy DNT és egy TNB izomerjeinek standard keverékeinek tömegkromatogramja

[X. Zhao és J. Yinon, J. Chromatogr. A, 946 (2002) 125.]

A 19. ábrán a TNT két különböző mintájának APCI LC/MS tömegkromatogramjait szemlélteti, bizonyítva ezen eljárás életképességét. A szerves oxidáns robbanóanyagokat (pl.: ANDO) széles körben használják a robbantások során, így pl. a bányászatban, az építőiparban, valamint a terroristák körében is népszerű. Ezek az ammónium-nitrát alapú robbanóanyagok (pl. ANDO) teljesen leváltotta a dinamit alapúakat. Ezen túlmenően a robbantóiszap, és az emulziós robbanóanyagok is elsősorban ammónium nitrátot, és kis mennyiségben más oxidálószer tartalmaznak, és széles körben használatosak.

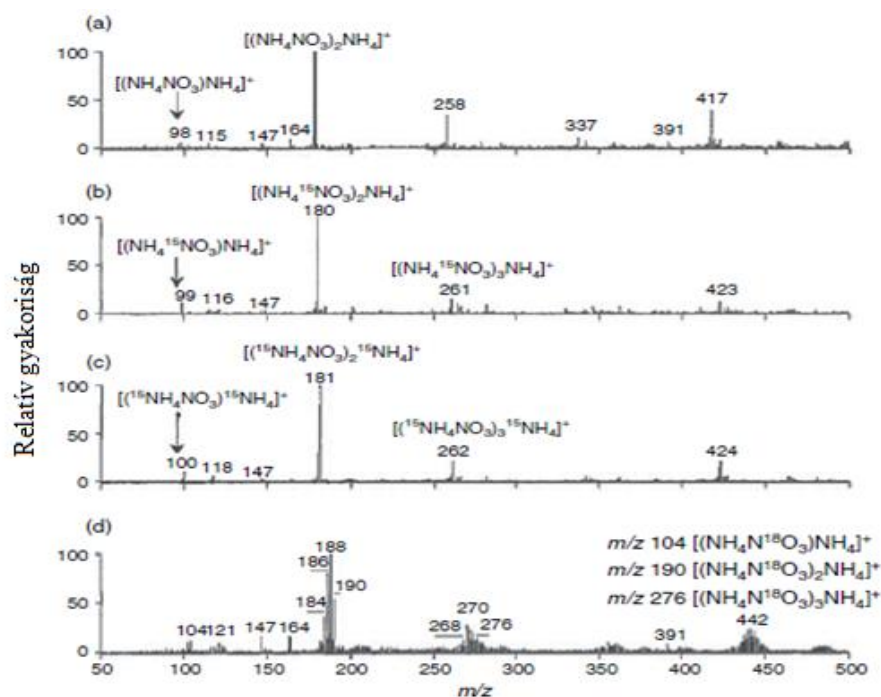


19. ábra - Különböző forrásokból származó két TNT minta LC/MS-APCI tömegkromatogramja
[X. Zhao és J. Yinon, J. Chromatogr. A, 946, (2002) 125. Copyright 2002]

Az ammónium-nitrát és egy sor további szerves oxidáns tömegspektrumát pozitív és negatív-ion módban ESI-MS eljárással, és ESI-MS/MS-CID spektroszkópiával vizsgálták [22, 23]. Az ammónium-nitrát és egy sor tipikus klaszter ion vizsgálata megerősítette az izotóppal jelzett ammónium-nitrát alkalmazását (^{15}N ammónium, ^{15}N nitrát, és ^{18}O nitrát) és a deuterált vizét [22]. Az eredmények azt mutatták, hogy a kapilláris hőmérséklete 55°C - 150°C tartományba esik pozitív-ion módban, a klaszter ion típusa $[(\text{N}_4\text{NO}_3)_n\text{NH}_4]^+$ ($n=1-3$) volt meghatározó a tömegspektrumban, ami lehetővé teszi az ammónium-nitrát molekula azonosítását illetve jellemzését.

A 20. ábra az ESI tömegspektrumát pozitív-ion módban szemlélteti az (a) $1\text{ mM NH}_4\text{NO}_3$, (b) $1\text{ mM NH}_4^{15}\text{NO}_3$, (c) $1\text{ mM }^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ és (d) $1\text{ mM NH}_4\text{N}^{18}\text{O}_3$ ahol a metanol-víz aránya (50:50). A kapilláris hőmérséklete 100°C volt.

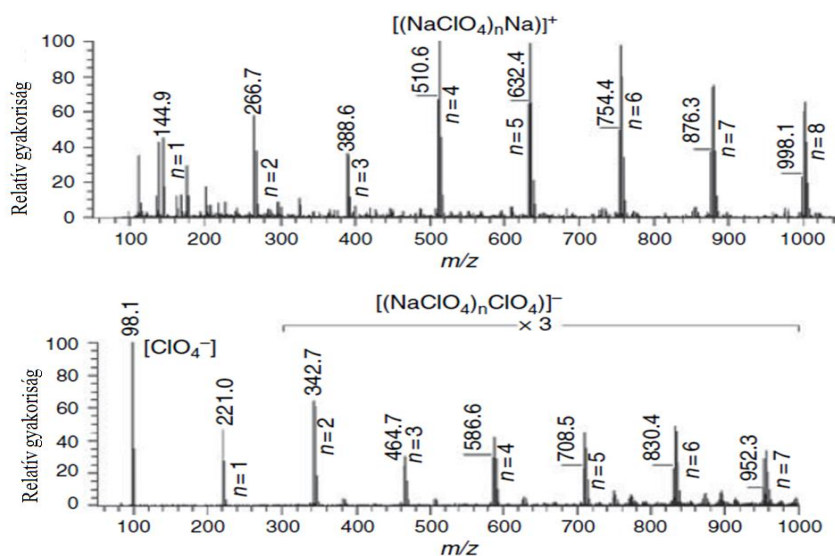
A vizsgált oxidánsok [23] nátrium-nitrátot, kálium-nitrátot, ammónium-szulfátot, kálium-szulfátot, nátrium-klorátot, kálium-klorátot, ammónium-perklorátot és nátrium-perklorátot tartalmaztak.



20. ábra - (a) 1 mM NH_4NO_3 , (b) 1 mM $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$, (c) 1 mM $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ és (d) 1 mM $\text{NH}_4\text{N}^{18}\text{O}_3$ pozitív-ion ESI tömeg spektruma

[X. Zhao és J. Yinon, J. Rapid. Commun. Mass Spectrom., 15 (2001) 1514.]

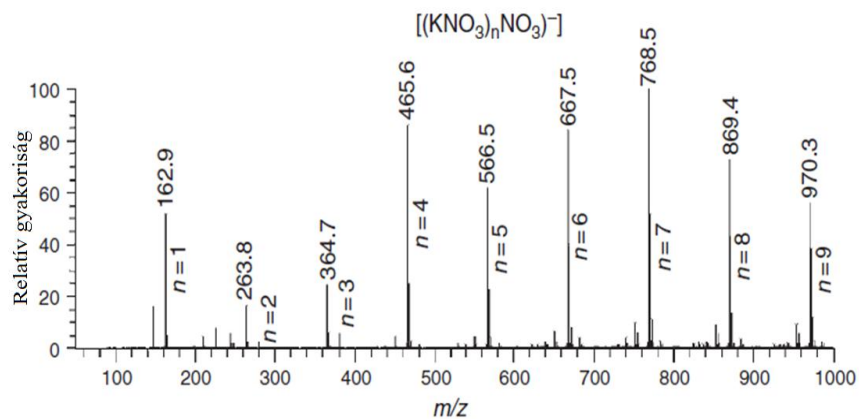
A 21. ábra 1 mM nátrium-perklorát pozitív és negatív-ion ESI tömegspektrum mutatja a metanol-víz aránya (50:50), a fűtött kapilláris hőmérséklete 220 °C. A klaszter ionok pedig a $[(\text{NaClO}_4)_n\text{Na}]^+$ és $[(\text{NaClO}_4)_n\text{ClO}_4]^-$ ionok.



21. ábra - 1 mM nátrium-perklorát metanolban pozitív-és negatív-ion ESI tömegspektruma

[X. Zhao és J. Yinon, Rapid. Commun. Mass Spectrom. 16, (2002) 1137.]

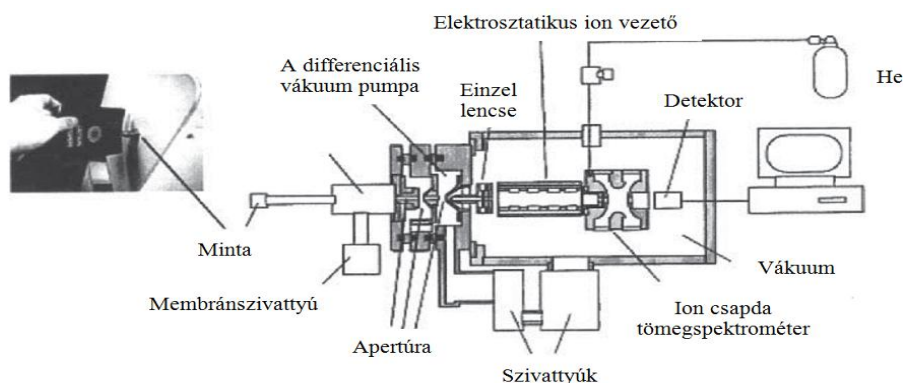
A 22. ábra a fekete lőpor ESI tömegspektrumát pozitív- és a negatív- ion módban mutatja be, ahol a kapilláris hőmérséklete 220°C. A kálium-nitrát ionjai a $[(KNO_3)_n K]^+$ és a $[(KNO_3)_n NO_3]^-$ klaszter ionoknak felelnek meg.



22. ábra - A feketelőpor ESI tömegspektruma negatív-ion módban
[X. Zhao és J. Yinon, Rap. Komm. Mass Spectrom., 16, (2002) 1137.]

3. A REJTETT ROBBANÓANYAGOK KIMUTATÁSA

A robbanóanyagok felderítése rendkívül fontos feladat illetve törvényben meghatározott kötelezettsége a fegyveres és rendvédelmi szerveknek, és a civil biztonságtechnikai cégeknek. Ide tartozik például a reptereken a rejtett robbanóanyagok kimutatása a csomag és poggyászsűrés vagy az utas átvizsgálás. A robbanóanyag felderítő rendszerekkel szemben fontos követelmény az észlelés határa, az érzékenység, az áteresztőképesség. A tömegspektrométerek ezeknek a követelményeknek megfelelnek. További fontos szempont az eszköz mobilitása, illetve a beszerzési költség, stb. Az évek során ezen eszközök mind kisebbé, mind mobilisabbá váltak, viszont a beszerzési ár nem csökkent. Ennek ellenére a tömegspektrométerek összetettségéből következik, hogy az egyik legmegbízhatóbb eszköz a robbanóanyag detektorok sorában. Különböző tömegspektrométerek használatosak a robbanóanyagok kimutatására, ilyen lehet például az ioncsapda, a kvadrupól, és a repülési idő-tömeg analizátorok, amelyeket az MS/MS rendszerrel kombinálnak. A többszörös szűrés elvén alapuló módszer. Megvalósítása úgy történik, hogy több (legalább kettő, de bármennyi lehet) tömeganalizátort egymás után kapcsolnak. A minta ionok bevitele után az első szelekció történik. Azért szükséges, hogy a vizsgálat szempontjából érdektelen anyagok kikerüljenek a mintából. Ezt követően T hullámokat bocsátanak a minta-ionokra, hogy azok fragmentálódjanak. Az így előkészített minta alkalmassá válik a következő „szűrésre”. Erre azért van szükség, hogy a detektoron felfogott jelek tisztábbak és erősebbek legyenek. Ezáltal a vizsgálat érzékenységét növelni lehet és a jelerősséget is javítja. Az ionizációs módszer az APCI koronakisülés lehet [24, 25].



23. ábra - A robbanásveszélyes gőz/pára kimutatására szolgáló tömegspektrométer elvi elrendezése

[Dr. Budó Ágoston – Dr. Mátrai Tibor - Kísérleti Fizika III. (1989) 440. oldal

ISBN963 1815552]

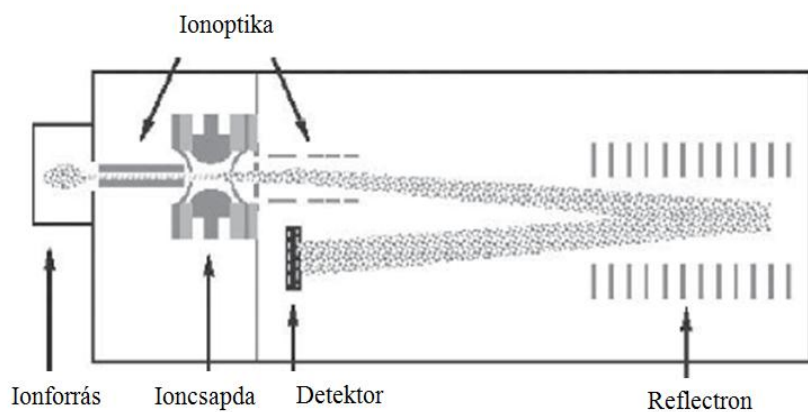
A 23. ábrán egy tömegspektrométer vázlatos elrendezése látható [25]. Ez ioncsapda tömeganalizátor, egy APCI (jel) forrással, ami koronakisüléssel van kombinálva, és egy ellenáramú CFI rendszerrel van ellátva. A mintagáz iránya ellentétes az ionforrás által termelt áramlással. A robbanóanyag maradványok tömegspektroszkópiás analízisét a repülőtéri beszállókártyákon előforduló maradványokra fejlesztették ki. A kártyákon előforduló robbanóanyagok deszorpcióját rövidhullámú infravörös sugárzással érték el. Az így előállított gőzöket a Sciex API 3000 rendszerrel vizsgálják, ami egy hármas kvadрупól MS/MS rendszer, amelyet MRM módban működtetnek. A negatív töltésű addukt klorid ionok az APCI-ben koronakisüléssel jönnek létre, a diklórmétán bevezetésének az eredményeként. A $[M+35Cl]^-$, és az $[M+37Cl]^-$ a perzekutor ionok, ahol az M az RDX, PETN vagy nitroglicerín lehet. A TNT nem képez addukt iont, csak egy M- molekula iont. Az MRM átmenet során létrejött ionok, ha az $m/z=46$, akkor a NG (nitroglicerín), a PETN, az RDX, és a TNT $m/z=197$ aránnyal képződnek. Mind a négy vizsgált robbanóanyag esetén LOD (az észlelés határa) 100 pg. A rendszer áteresztőképessége 1000 vizsgálat/óra. Az utas szűrésre egy MS/MS típusú tömegspektrométert fejlesztettek ki, amelyet a 24. ábra mutat be.



24. ábra- MS-alapú beléptető rendszer [www.syagen.com/LitReq/Pres1102/portal.pdf. SandiaNational Laboratories, Albuquerque, NM]

Az MS egy IT-TOF (ion trap, time of flight) analizátorból, és egy DIS (discharge ionization source) áll.

Ennek a vázlatos elrendezését a 25. ábra szemlélteti.



25. ábra - IT-TOF MS / MS beléptető

[fwww.syagen.com/LitReq/ Pres1102/portal.pdf.]

A rendszer érzékenysége a TNT, az RDX, és a PETN esetén 1,5pg és 20pg közé esik.

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A tömegspektroszkópia, különösen az LC/MS egyik legfontosabb eljárásnak tekinthető a robbanóanyagok analízisében. Az érzékenységet, a szelektivitást és megbízhatóságot egyesíti, ezen tulajdonságainak köszönhetően az MS/MS a törvényszéki eljárásoknál kiválóan használható.

Szelektivitás és érzékenység tekintetében a tömegspektrometriás (MS) eljárás vezető helyet foglal el.

Néhány MS módszer esetén a vizsgálat ideje megközelíti az 5 sec –t, ami a rendszer gyors átbocsájtó képességét bizonyítja, amit a minta előkészítés teljes kiküszöbölésével érhetünk el. A dolgozatomban az elsődleges cél (az MS analízis, ill. a hozzá kapcsolódó eljárások alapjai) mellett szerettem volna bemutatni az új mintavételezési módszereket, illetve a méretcsökkentéssel elérhető személyi beléptető rendszereket, valamint a költséghatékony eljárásokat.

Pan és munkatársai az ESI LC-MS eljárással, negatív ion módban szerves addukt ionokkal analizálták a HMX-t [28]. Az észlelés határa a HMX oldat esetében 0.78 pg volt, és a kromatogram pedig 0.5 – 50 zg/L volt.

Cooks és munkatársai fedezték fel a DESI MS eljárással, hogy a felületeken előforduló RDX, HMX, TNT, PETN, C-4, Semtex-H, és Detasheet robbanóanyagok kimutathatóak, és analizálhatóak [29]. Ők mutatták be azt az eljárást is, mikor a reaktív adalékokat tartalmazó permet a robbanóanyag estében addukt ionokat eredményez.

Ezután használták alkálifémion komplexképzési és ütközés indukált disszociációs (CID) módszert a papír, téglá, és fémfelületeken előforduló TATP kimutatására [31]. Az észlelési határ ebben az esetben 1-50 ng. Ezt a módszert (MS) legfeljebb 3 m távolságban szokták használni [30].

A Puerto Ricó-i Egyetem Mayaguez csoportja a TOF MS analízist alkalmazza a NO, és az NO₂ kinetikus energia eloszlásának vizsgálatakor UV fotofragmentációval (266 nm hullámhosszon, 100 femtoszekundumos impulzusokkal, 500 Hz frekvencián), amely a TNT kristályból származik [32].

Martin és munkatársai az aeroszol tömeg spektrometriát (SPAMS) alkalmazták mikrométer méretű robbanóanyagok esetén. [33].

Az eljárás hatékonyságát a mintavételezéssel lehet növelni. Gillen és munkatársai fedezték fel, hogy szekunder ion tömegspektrometriával (SIMS), csökkenthető a minta degradációja [36]. Másodlagos elektorspray ionizációt (SESI) az RDX, NG, és PETN addukt ionjainak kimutatására használták. Az RDX 5 g/l vizes oldatának adduktum képző vegyülete nagy javulást eredményezett az észlelési határának csökkentésében [34]. A TATP TOF tömegspektroszkópiájánál a femtoszekundumos és nanoszekundumos lézer fotoionizáció alkalmas lehet az észlelés határának csökkentésére. Ugyanez a csoport tárta fel a TOF MS előnyeit nitrobenzol és nitrotoluén kimutatásakor [35].

Stamboli és munkatársai a GC-MS analízist alkalmazták a TATP kimutatására.

TÁMOP-4.2.1.B-11/2/KMR-2011-0001 Kritikus infrastruktúra védelmi kutatások,, A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.”

„The project was realised through the assistance of the European Union, with the co-financing of the European Social Fund.”

IRODALOMJEGYZÉK

1. P.H. DAWSON, PRINCIPLES OF OPERATION. IN: P.H. DAWSON (ED.), QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY AND ITS APPLICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, 1976.
2. J. N. LOURIS, R. G. COOKS, J. E. P. SYKA, P.E. KELLEY, G.C. STAFFORD, JR. AND J. F.J. TODD, ANAL. CHEM., 59 (1987) 1677.
3. J. YINON MS/MS TECHNIQUES IN FORENSIC SCIENCE. IN: A. MAEHLY (ED.), FORENSIC SCIENCE PROGRESS, VOL 5, SPRINGER-VERLAG, HEIDELBERG, 1991.
4. R. A. YOST AND C.G. ENKE, ANAL. CHEM., 51 (1979) 1251A.
5. J. YINON FORENSIC AND ENVIRONMENTAL DETECTION OF EXPLOSIVES, JOHN WILEY & SONS, CHICHESTER, 1999.
6. J. YINON AND S. ZITRIN MODERN METHODS AND APPLICATIONS IN ANALYSIS OF EXPLOSIVES, JOHN WILEY & SONS, CHICHESTER, 1993.
7. J. YINON J. CHROMATOGR. A, 742 (1996) 205.
8. E. M. SIGMAN AND C.-Y. MA, J. FORENSIC SCI., 46 (2001) 6.
9. S.-A. BARSHICK AND W.H. GRIEST, ANAL. CHEM., 70 (1998) 3015.
10. D. MULLER S. ABRAMOVICH-BAR, R. SHELEF D. SONENFELD A. LEVY S. KIMCHI AND T. TAMIRI:

IMPROVED METHODS IN THE POST-EXPLOSION ANALYSIS OF TATP. IN: PROC. 7TH INT. SYMP. ON ANALYSIS AND DETECTION OF EXPLOSIVES, QINETIQ, SEVENOAKS, EDINBURGH, U.K., 2001, p. 321.
11. T. TAMIRI S. ABRAMOVICH-BAR, D. SONENFELD S. TSAROOM A. LEVY D. MULLER AND S. ZITRIN THE POST EXPLOSION ANALYSIS OF TRIACETONE TRIPEROXIDE. IN: PROC. 6TH INT. SYMP. ON ANALYSIS AND

DETECTION OF EXPLOSIVES, PRAGUE, CZECH REPUBLIC, 1998. PAPER NO. 8.
12. G. M. WHITE, J. FORENSIC SCI. 37 (1992) 652.
13. [J. YINON ANALYSIS OF EXPLOSIVES BY LC/MS. IN: J. YINON, (ED.), ADVANCES IN FORENSIC APPLICATIONS OF MASS SPECTROMETRY, CRC PRESS, BOCA RATON, 2003.

14. J. YINON J. E. MCCLELLAN AND R.A. YOST, RAPID. COMMUN. MASS SPECTROM., 11 (1997) 1961.
15. M.L. MILLER, J. LEIBOWITZ AND R. MARTZ ADDITIVE ENHANCEMENT FOR ESI OF NITRATED EXPLOSIVES. IN: PROC. 44TH ASMS CONFERENCE ON MASS SPECTROMETRY AND ALLIED TOPICS, PORTLAND, OR, 1996, p. 1389.
16. M.L. MILLER, R. MOTHERSHEAD J. LEIBOWITZ K. MOUNT AND R. MARTZ THE ANALYSIS OF NITRATED ORGANIC EXPLOSIVES BY LC/MS: ADDITIVE ENHANCEMENT. IN: PROC. 45TH ASMS CONFERENCE ON MASS SPECTROMETRY AND ALLIED TOPICS, PALM SPRINGS, CA, 1997, p. 52.
17. X. ZHAO AND J. YINON J. CHROMATOGR. A, 977 (2002) 59.
18. H. R. BELLER AND K. TIEMEIER ENVIRON. SCI. TECHNOL., 36 (2002) 2060.
19. A. GAPEEV M. SIGMAN AND J. YINON RAPID. COMMUN. MASS SPECTROM., 17 (2003) 943.
20. L. WIDMER S. WATSON K. SCHLATTER AND A. CROWSON ANALYST, 127 (2002) 1627.
21. X. ZHAO AND J. YINON J. CHROMATOGR. A, 946 (2002) 125.
22. X. ZHAO AND J. YINON RAPID. COMMUN. MASS SPECTROM., 15 (2001) 1514.
23. X. ZHAO AND J. YINON RAPID. COMMUN. MASS SPECTROM., 16 (2002) 1137.
24. W.R. DAVIDSON, B.A. THOMAS, A. K. AKERY AND R. SLEEMAN MODIFICATIONS TO THE IONIZATION PROCESS TO ENHANCE THE DETECTION OF EXPLOSIVES BY API/MS/MS. IN: PROC. 1ST INT. SYMPOSIUM ON EXPLOSIVES DETECTION TECHNOLOGY, ATLANTIC CITY, NJ, USA, 1991, p. 653.
25. Y. TAKADA H. NAGANO M. SUGA Y. HASHIMOTO M. YAMADA M. SAKAIRI K. KUSUMOTO T. OTA AND J. NAKAMURA PROPELLANTS, EXPLOSIVES, PYROTECHNICS, 27 (2002) 224.
26. S. L. RICHARDS, R. SLEEMAN I.F.A. BURTON, J. G. LUKE, G. T. CARTER, W. R. STOTT AND W. R. DAVIDSON, THE DETECTION OF EXPLOSIVES RESIDUES FROM BOARDING PASSES. IN: 7TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANALYSIS AND DETECTION OF EXPLOSIVES, EDINBURGH, UK, 2001, p. 60.
27. SYAGEN TECHNOLOGY, INC., MASS SPECTROMETRY BASED PERSONNEL SCREENING PORTAL. WWW.SYAGEN.COM/LITREQ/PRES1102/PORTAL.PDF

28. PAN, X.-P., TIAN, K., JONES, L. E., & COBB, G. P. (2006). METHOD OPTIMIZATION FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF OCTAHYDRO-1,3,5,7-TETRANITRO-1,3,5,7-TETRAZOCINE (HMX) BY LIQUID CHROMATOGRAPHY-ELECTROSPRAY IONIZATION MASS SPECTROMETRY. *TALANTA*, 70, 455-459
29. COTTE-RODRIGUEZ, I., TAKATS, Z., TALATY, N., CHEN, H. W., & COOKS, R.G. (2005). DESORPTION ELECTROSPRAY IONIZATION OF EXPLOSIVES ON SURFACES: SENSITIVITY AND SELECTIVITY ENHANCEMENT BY REACTIVE DESORPTION ELECTROSPRAY IONIZATION. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 77, 6755
30. COTTE-RODRIGUEZ, I., & COOKS, R. G. (2006). NON-PROXIMATE DETECTION OF EXPLOSIVES AND CHEMICAL WARFARE AGENT SIMULANTS BY DESORPTION ELECTROSPRAY IONIZATION MASS SPECTROMETRY. *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, 2006, 2968-2970
31. COTTE-RODRIGUEZ, I., CHEN, H., & COOKS, R. G. (2006). RAPID TRACE DETECTION OF TRIACETONE TRIPEROXIDE (TATP) BY COMPLEXATION REACTIONS DURING DESORPTION ELECTROSPRAY IONIZATION. *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, 2006, 953-955
32. OSORIO, C., GOMEZ, L. M., HERNANDEZ, S. P., & CASTRO, M. E. (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. 803). BELLINGHAM, WA: SPIE
33. MARTIN, A. N., FARQUAR, G. R., GARD, E. E., FRANK, M., & FERGENSON, D. P. (2007). IDENTIFICATION OF HIGH EXPLOSIVES USING SINGLE-PARTICLE AEROSOL MASS SPECTROMETRY. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 75(5), 1918-1925 (ASAP JAN 24, 2007), [HTTP://PUBS.ACS.ORG/CGI-BIN/SAMPLE.CGI/ANCHAM/ASAP/HTML/AC061581Z.HTML](http://pubs.acs.org/cgi-bin/sample.cgi/ancham/asap/html/ac061581z.html)
34. TAM, M., & HILL, H. H. (2004). SECONDARY ELECTROSPRAY IONIZATION-ION MOBILITY SPECTROMETRY FOR EXPLOSIVE VAPOR DETECTION. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 76, 2741-2747
35. MULLEN, C., IRWIN, A., POND, B. V., HUESTIS, D. L., COGGIOLA, M. J., & OSER, H. (2006). DETECTION OF EXPLOSIVES AND EXPLOSIVES-RELATED COMPOUNDS BY SINGLE PHOTON LASER IONIZATION TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 78, 3807-3814

36. GILLEN, G., MAHONEY, C., WIGHT, S., & LAREAU, R. (2006). CHARACTERIZATION OF HIGH EXPLOSIVE PARTICLES USING CLUSTER SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY. *RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY*, 20, 1949
37. DR. BUDÓ ÁGOSTON – DR. MÁTRAI TIBOR - KÍSÉRLETI FIZIKA III. (1989) ISBN963 1815552