

NITRÁT IONOK AZONOSÍTÁSA IONKROMATOGRÁFIÁS MÓDSZERREL ROBBANTÁS HELYSZÍNÉN VETT TALAJ MINTÁKBÓL

Mell Péter, Lebics Ferenc, Dr. Lapat Attila

Nemzetbiztonsági Szakszolgálat Szakértői Intézet

Lajosbányai István

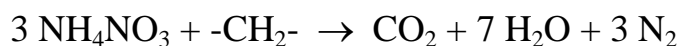
HM FLÜ Technológiai Igazgatóság Lőkísérleti és Vizsgáló Állomás

Bevezetés

A robbantással elkövetett bűncselekmények kivizsgálásában a vegyész-szakértő feladata az alkalmazott robbanóanyag vegyület, vegyületek azonosítása a robbantás után rögzített anyagmaradványokból. Ez összetett fizikai és analitikai kémiai eljárások végrehajtását igényli.

A hazai vegyész-szakértői tapasztalat azt bizonyítja, hogy a robbanóanyaggal elkövetett bűncselekményekben nagyon gyakran alkalmaztak ammónium-nitrátot (AN), vagy ezt tartalmazó robbanóanyag keveréket az elmúlt években.[1]

A legismertebb ilyen összetett robbanóanyag az AN és gázolaj elegye (ANDO), amelyet különböző keverési arányban, adalék anyagok hozzáadásával az iparban gyártják, főként bányászati, de katonai célokra is.[2,3] Az ammónium-nitrát/gázolaj mellett a kálium-nitrát/kén/cukor, vagy a „fekete lőporként” ismert kálium-nitrát/kén/szén keveréket is gyakran alkalmazzák házilag gyártott robbanószerkezetekben.[4,5] A szóban forgó robbanóanyag-keverékek összeállításának alap koncepciója, hogy robbanáskor az erősen oxidáló hatású nitrát oxidálja a szén(kén)-tartalmú tüzelőanyagot. Az ammónium-nitrát/gázolaj keverék – teljes elégést feltételező – elméleti reakciója a következőképpen adható meg [6]:



A fenti elméleti reakción túl számos más egyéb, részleteiben még nem tisztázott kémiai reakció is zajlik a robbanás során, és az esetek túlnyomó többségében mindig marad akkora mennyiségű elreagálatlan robbanóanyag, hogy beazonosítása a robbantási maradékokat vizsgáló szakértők számára megoldható.[7]

A fentiekben bemutatott robbanóanyag-keverékekben a legnagyobb mennyiségben jelenlévő komponens a szerves nitrát. Például a tisztán ammónium-nitrát/gázolaj keverék esetében az optimális keverési arány kb. 95:5, a fekete lőpor pedig kb. 75% kálium-nitrátot tartalmaz.[4,6] Az elmondottak alapján mindenképpen indokolt, hogy a robbantási maradékok elemzésekor a nitrát-ionok meghatározására is kiterjedjen a vizsgálatok köre.

A Nemzetbiztonsági Szakszolgálat Szakértői Intézetében működő Robbanóanyag Analitikai Laboratórium (RAL) tíz fajta szerves robbanóanyag vegyület és szerves komponensek anionjainak - köztük nitrát ion - meghatározására dolgozott ki a Nemzeti Akkreditáló Testület (NAT) által akkreditált vizsgálati módszereket. A nitrát ionok azonosítására az eddig alkalmazott eljárások köre (klasszikus kémiai analízis, infravörös spektroszkópia) ebben az évben bővült. A Gazdasági Versenyképesség Operatív Program (GVOP-3.2.1-2004-04-0070/3.0) keretében meghirdetett pályázat elnyerése révén beszerzésre került egy ICS-1500 Dionex típusú ionkromatográf, amely alkalmazásával az eddigieknél érzékenyebb, szelektívebb módszer kidolgozására nyílt lehetőség.

A SMALL és munkatársai által, 1975-ben bevezetett ionkromatográfia gyors és hatékony analitikai módszer szerves ionok meghatározására, ahol az ioncserélő oszlopon lezajló megoszlási folyamatok biztosítják az ionok megfelelő elválasztását. A módszer érzékenysége lehetővé teszi, hogy a szerves ionokat - köztük a nitrátot - a robbantási maradékokból készített vizes extraktumban mg/L koncentráció-szinten meghatározzák.[7-9]

A robbantási kísérlettel, valamint az azt követő ionkromatográfias vizsgálatokkal azt kívántuk bizonyítani, hogy a módszer alkalmas ammónium-nitrát tartalmú robbanóanyaggal végrehajtott robbantás helyszínén vett mintákban, összegyűjtött anyagmaradványokban nitrát ion megbízható azonosítására. Célunk volt továbbá igazolni a mintavételezési protokoll hatékonyságát, valamint mérési adatokkal jellemezni a nitrát ion eloszlást a robbanás meghatározott környezetében.

Kísérleti rész

A robbantási kísérlet leírása

A kísérletet a HM FLÜ Technológiai Igazgatóság Lőkísérleti és Vizsgáló Állomásán hajtottuk végre a Detonet Kft. által gyártott ANDO PRILL Extra, 94,4% AN tartalmú robbanóanyaggal.

A robbanóanyag ömlesztett, zsákos kiserelésben állt rendelkezésre. Ebből egytizedes pontosságú digitális mérleg segítségével mértünk ki 200,0-200,0g-ot az általunk készített 8x30cm-es PVC tasakokba. A tasakokat a detonátor elhelyezése után műanyag kábelkötegelővel zártuk le.

A kísérlet során 7db, így elkészített töltetet robbantottunk fel.

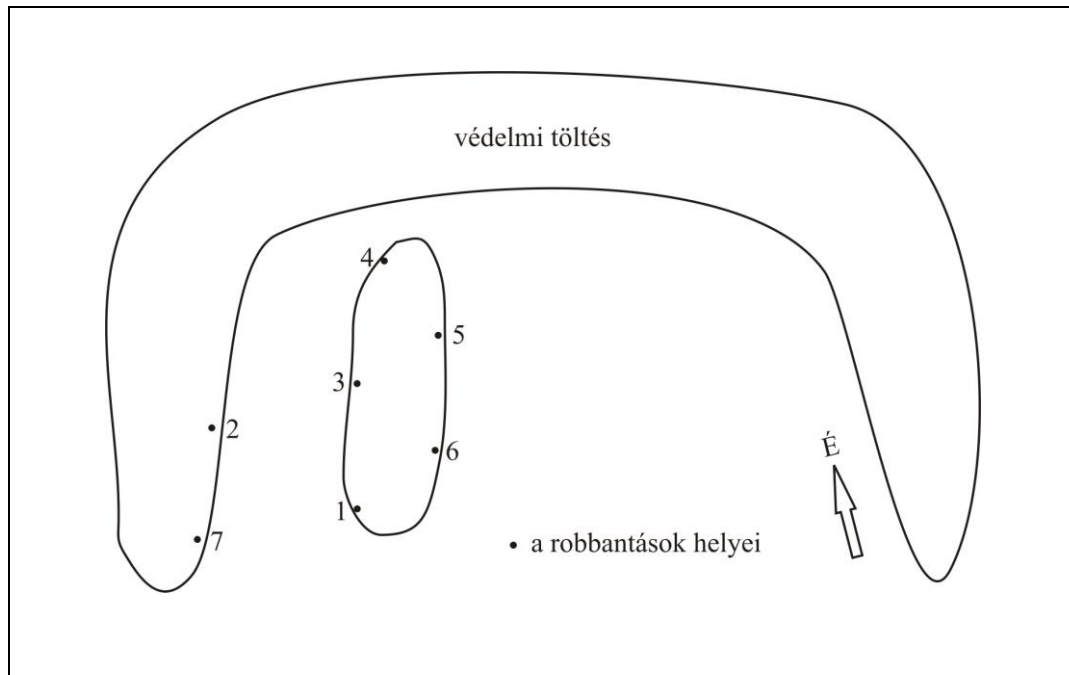
A robbantóterület terepviszonyait kihasználva a robbantások egymástól minimum 10m-re történtek (1. ábra). 5 robbantást a területen korábban kialakított kb. 50x15m-es, ellipszis alakú, kb. 5m mély kráter oldalában, a talajszinthez viszonyítva 1m-es mélységben, míg 2 robbantást a védelmi töltés oldalában, kb. 1m-es magasságban végeztünk el.

A homokos talaj teljesen száraz volt, az erőteljes napsütés következtében a levegő hőmérséklete 25-30°C között változott.

A későbbi mérési eredmények összehasonlíthatósága érdekében minden robbantás előtt háttérrel vettünk a töltet helyéről. A robbantást követően a kráterből, valamint a krátertől négy különböző távolságra (0,5; 1; 2; 3 méter) vettünk

talajmintákat. Minden helyszínről megközelítően 500g talajmintát gyűjtöttünk. A mintavétel minden esetben a krátertől kiindulva egy egyenes mentén történt.

A talajmintákat roppantózásos PE tasakokba csomagoltuk, és egyedi azonosítóval láttuk el.



1. ábra

A robbantások helyeinek elhelyezkedése

Ionkromatográfias vizsgálatok

A nitrát-ionok kivonása a robbantási maradékokból vizes extrakcióval oldható meg. A vizes extrakció kritikus mozzanat, ugyanis a nem megfelelően előkezelt víz is tartalmazhat nitrátot. Például az egyszer desztillált víz tisztasága nem elegendő, a desztillált vizet további tisztítási eljárásnak (pl. ioncserés) kell alávetni, hogy az teljesítse a vizsgálatok elvégzéséhez szükséges tisztasági kritériumokat.[7,10]

Előfordulhat olyan szituáció is - pl. egy gépjármű vagy egy acél-konténer felületének vizsgálata -, ahol a közvetlen vizes extrakció nem oldható meg. Az előző

helyzetekre olyan eljárást javasol a szakirodalom, ahol metanollal nedvesített pamutvattával tamponálják a vizsgálandó felületet, majd a megszáritott vattát vízzel extrahálják.[11]

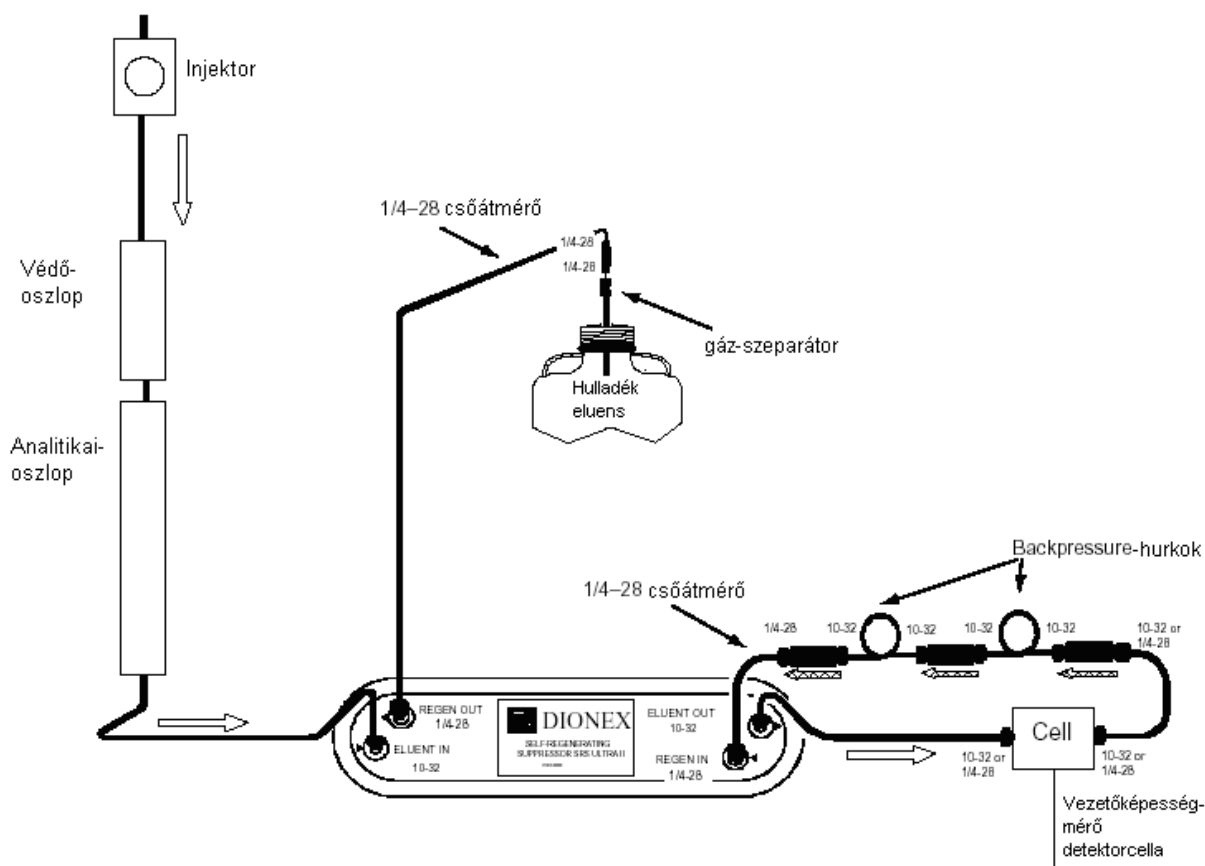
Szervetlen ionok azonosításakor szükség van a háttér meghatározására is. Ez különösen fontos a talajt vagy törmeléket tartalmazó minták esetében, ugyanis ezek az anyagok – a kezeletlen vízhez hasonlóan - már eredetileg is tartalmazhatnak nitrát-iont. Ilyen esetekben a háttérminta vizsgálatának elhagyása téves következtetések levonásához vezethet.[12]

Az analitikai vizsgálatokhoz a talajmintákat 150 mL ultratiszta minőségű vízzel extraháltuk. A 25 °C-on 18,2 megaohm·cm vezetőképességű vizet SIMPLICITY 185UV (gyártó: Millipore) típusú víztisztító berendezéssel, desztillált vízből állítottuk elő. A vizes extraktumot 0,45 µm-es nylon membránszűrőn átszűrtük.

Az extraktumok nitrát-tartalma ICS-1500 (Dionex) típusú ionkromatográf-berendezéssel került meghatározásra. A mérés vezérlését, az adatgyűjtést és a kiértékelést CHROMELEON (verziószám: 6.60, Dionex) szoftver végezte. A mennyiségi elemzés külső standard kalibrációs módszerrel történt.

Az ICS-1500 készülékkel végzett ionkromatográfiás mérés vázlatos elrendezése a 2. ábrán látható.[13] Az eluens vagy vivőoldat áramoltatását pulzálás-mentes pumpa végzi (áramlási sebesség: 1 mL/perc), amely gázmentesítés után az injektorba juttatja a folyadékot. Az eluenst nitrogén atmoszféra alatt kell tartani, mivel a levegő szén-dioxid tartalmának beoldódása karbonátosodást okoz, amely rontja a mérés érzékenységét. Az eluens 12 mM-os kálium-hidroxid oldat, amely fenti módon előállított ultratiszta vízből készült. Az eluens erősségének ilyen módon történő beállítása azért fontos, mivel az erősséget meghatározó ion (hidroxid-ion) verseng a mérendő anionokkal az ioncserélő helyeken való kötődésért.[14] A mérendő minta az injektorban (huroktérfogata: 25 µL) kerül az eluens-áramba, ahonnan a védőoszlopra (IonPac[®] AG11, Dionex) jut. Védőoszlop alkalmazása megnöveli az utána kötött anion-cserélő analitikai oszlop (IonPac[®] AS11, Dionex)

élettartamát, ahol az anionok tényleges elválasztása történik. Mindkét oszlop töltete alkanol-kvaterner-ammónium funkciós csoportokat tartalmazó, polisztirol-divinil benzol alapú gyanta. A töltet kifejezetten nagyszámú szervetlen- és szerves anion gyors és hatékony - hidroxid-eluent használó rendszerekben történő - elválasztására lett kifejlesztve.[15] A termosztált kolonnatér hőmérséklete 35 C°-ra lett beállítva.

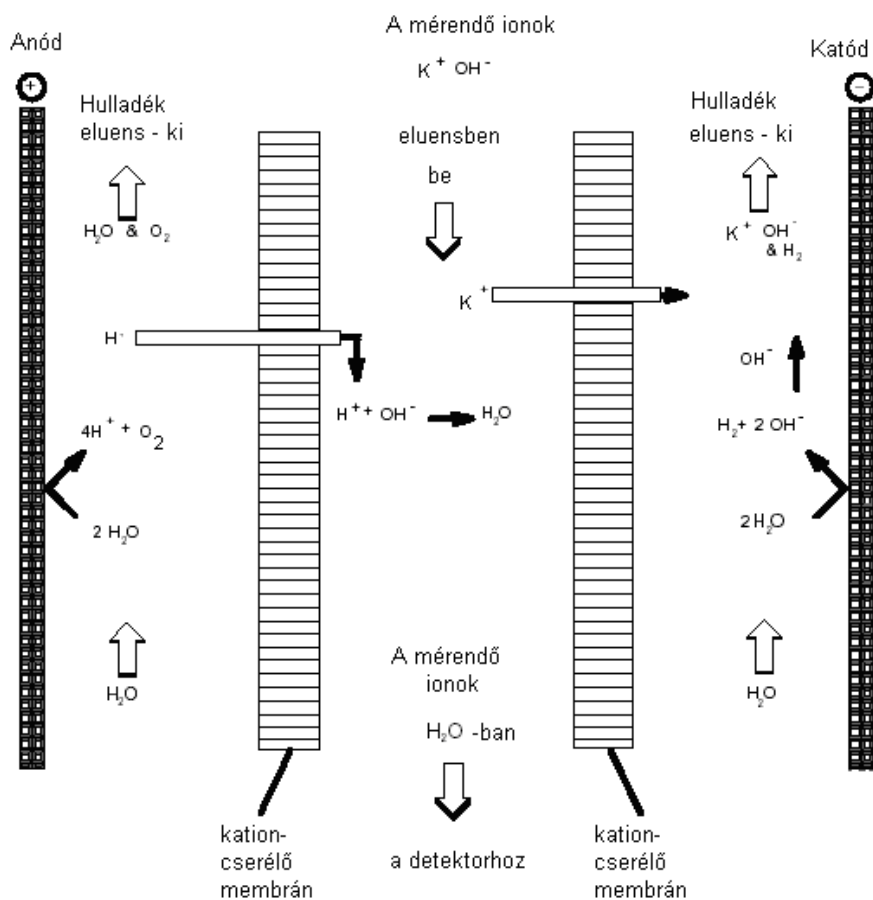


2. ábra: Az ionkromatográfias mérés vázlatja [13]

Az analitikai oszlopról a minta ún. anion-önregeneráló szupresszorba vagy más néven ionelnyomóba (ASRS[®] Ultra II, 4-mm, Dionex) kerül, amelynek működése a 3. ábrán látható.[13] Az elektrokémiailag regenerált szupresszor egy kationcserélő membránokból álló rendszer, ahol az eluens kationjai hidrogén-ionokra cserélődnek, így lényegesen lecsökken az eluens vezetőképessége (a hidrogén- és a hidroxid ionokból semleges víz keletkezik), továbbá mindezek miatt megnő a vezetőképességi detektálás érzékenysége. A szupresszorról a minta termosztált vezetőképesség-mérő cellába kerül, ahol detektálásra kerülnek a folyadékmintában található anionok. A

detektorcella után beépített „backpressure” tekercsre azért van szükség, hogy a szükséges szintre csökkentsék a mérés zaját.

A szupresszor recirkulációs üzemmódban működik, a detektor után a „hulladék” eluens ellenáramban visszajut a szupresszorba, ahol az elektrolízisen esik át. Az anódtérben keletkezett hidrogén-ionok mozgását a kationcserélő membrán teszi lehetővé az eluens-áram felé, hogy ott semlegesítse a hidroxid-ionokat (itt víz keletkezik, lásd fentebb), a katódtér negatív potenciálja hatására pedig az eluens kálium-ionjai a katódtérbe vándorolnak a membránon keresztül, hogy ott fenntartsák az elektron-neutralitást a katódtérben keletkező hidroxid-ionokkal. A regeneráció eredményeként, „hulladék” kálium- és hidroxid-ionok, valamint O_2 és H_2 gázok távoznak a szupresszorból. A szupresszorban mérhető elektromos áram 30 mA-re lett beállítva. A beállítandó szupresszoráram értékét a mérést vezérlő szoftver számolja ki az eluens erősségének megadása után.

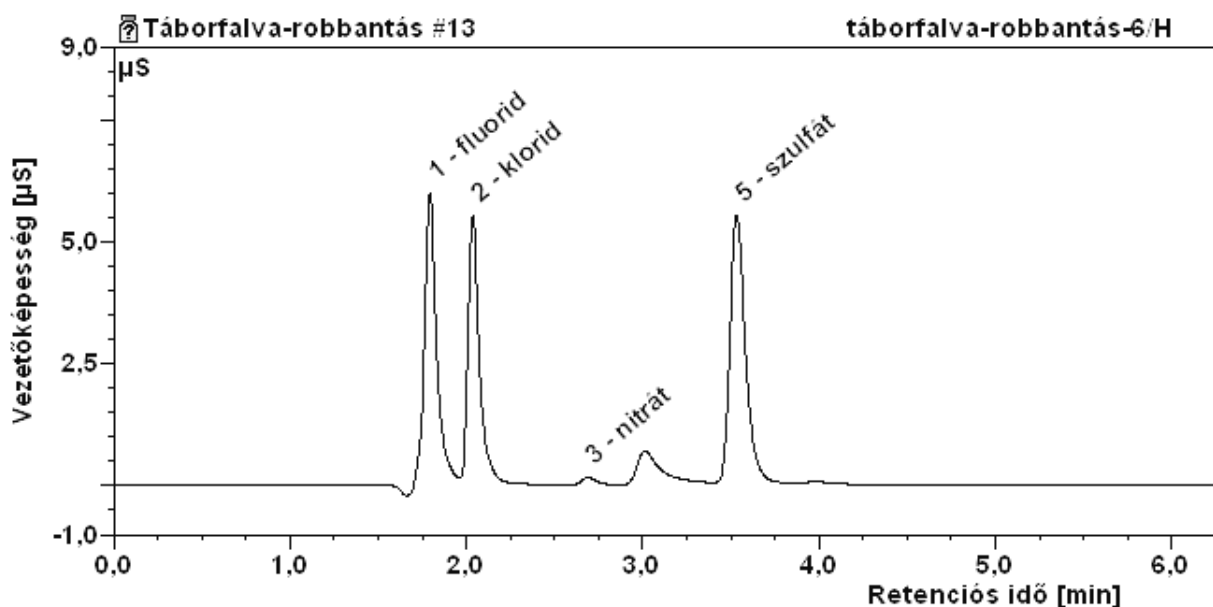


3. ábra: Az ASRS[®] Ultra II szupresszor működése önregeneráló üzemmódban [13]

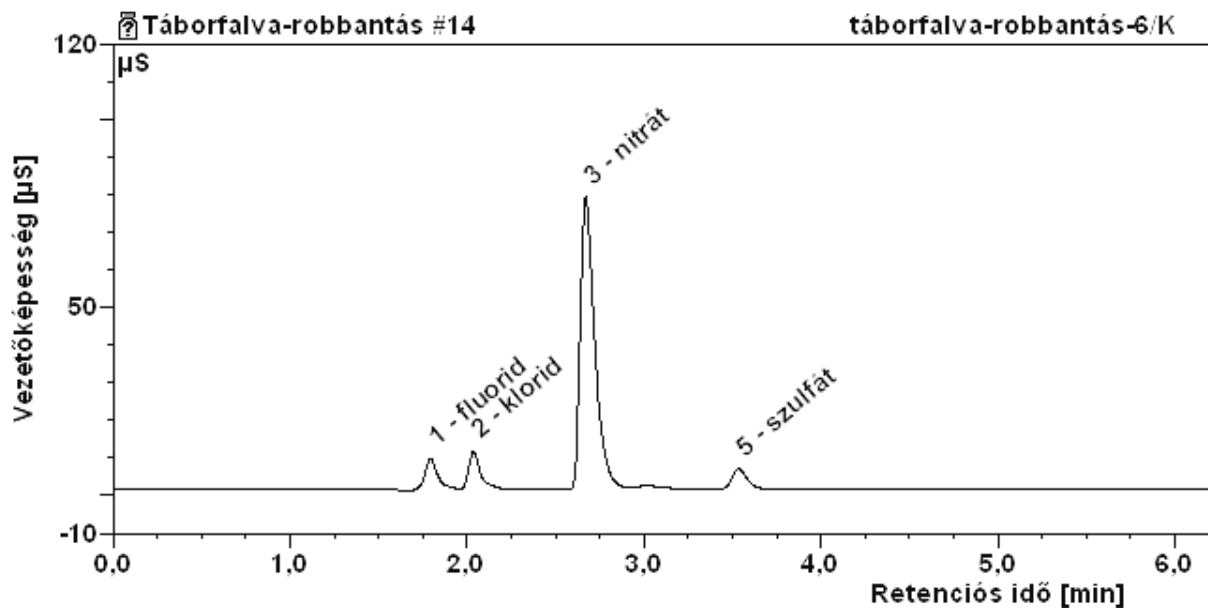
Eredmények

Tekintettel az ionkromatográfiás mérések során keletkezett nagy számú kromatogramra, példaként a 6. számú azonosítóval ellátott robbantási helyen, a robbantás előtt a töltet helyéről vett háttér-talajminta, valamint a robbantás után a kráterből, valamint a krátertől 2 méterre vett talajminta anion-kromatogramját mutatjuk be a 4-6. ábrákon.

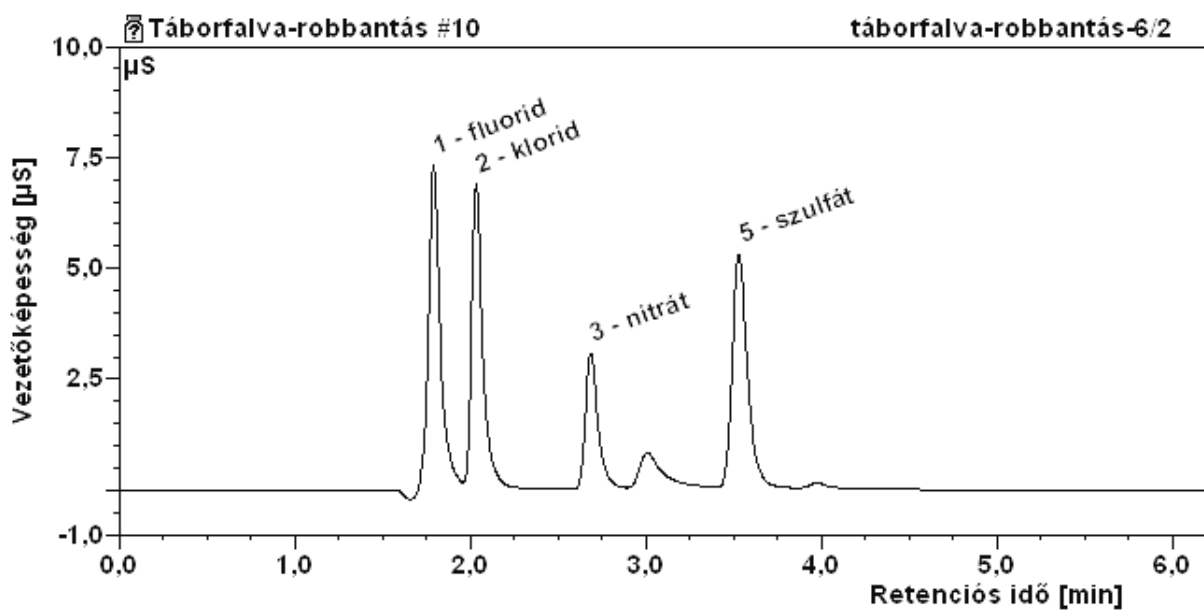
Az egyes robbantási helyeken vett talajminták – az ionkromatográfiás mérések eredményeiből számolt, és a háttérrel korrigált - nitrát-koncentráció értékei a 7. ábrán láthatók. A háttér átlagértéke 0,2 (mg nitrát ion / kg talaj) értéknek adódott. A robbantások fizikai-kémiai mechanizmusából fakadóan, a mérési eredményeket bizonyos szórás jellemzi. Ahhoz, hogy a különböző robbantási helyeken, az azonos távolságoknál mért nitrát-koncentráció értékeket megfelelően átlagolni tudjuk, a kiugró legnagyobb és legkisebb értéket minden mintavételi távolságnál elhagytuk. Az átlagértékeket összekötő trendvonal jelzi a talaj nitrát-koncentráció eloszlásának alakulását a robbantás után.



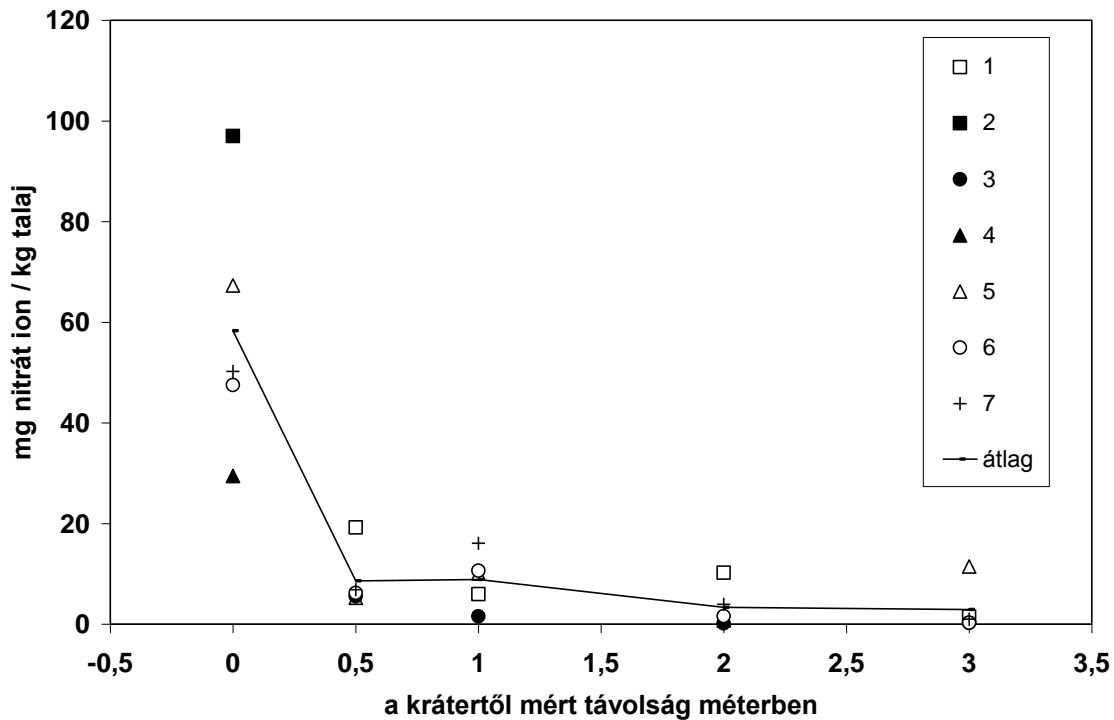
4. ábra: A 6. számú robbantási helyen, a robbantás előtt, a töltet helyéről vett háttér-talajminta anion-kromatogramja



5. ábra: A 6. számú robbantási helyen, a robbantás után, a kráterből vett talajminta anion-kromatogramja



6. ábra: A 6. számú robbantási helyen, a robbantás után, a krátertől 2 méterre vett talajminta anion-kromatogramja



7. ábra: A robbantások utáni – háttérrel korrigált – nitrát ion koncentráció eloszlás az egyes robbantási helyeken

Következtetések

Az előzőekben bemutatott eredmények alapján megállapítható, hogy az alkalmazott mintavételi és mintaelőkészítési eljárás garantálja a nitrát ionok megbízható azonosítását még azokban a háttér-talajmintákban is, ahol az anion-háttért döntően meghatározó fluorid, klorid és szulfát ionok koncentrációjához képest a nitrát ion koncentrációja legalább egy nagyságrenddel kisebb. Valamennyi robbantás után vett mintában a nitrát ion koncentrációja szignifikáns emelkedést mutatott a háttér értékekhez képest. A robbantás utáni nitrát ion eloszlásra jellemző, hogy a talaj nitrát ion koncentrációja a krátertől távolodva hirtelen csökkenésnek indul, és 3 méter távolságban már gyakorlatilag a háttérhez közeli értékek a jellemzők.

Következtetésképpen megállapíthatjuk, hogy az ionkromatográfia – megfelelő mintavételi és mintaelőkészítési eljárások alkalmazásával – érzékeny és hatékony módszer nitrát ionok robbantási maradékokban történő azonosítására.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a HM FLÜ Technológiai Igazgatóság táborfalvi Lökísérleti és Vizsgáló Állomás munkatársainak a robbantások végrehajtásában nyújtott segítségükért, továbbá a szerzők még köszönetüket nyilvánítják, hogy a Gazdasági Versenyképesség Operatív Program keretében lehetőség nyílt az ICS-1500 Dionex ionkromatográf berendezés pályázati úton történő beszerzésére.

Irodalomjegyzék

- [1.] Lapat Attila: *Robbanóanyag vizsgálati módszerek alkalmazása az igazságügyi szakértői munkában, szerepük a robbanóanyaggal elkövetett bűncselekmények felderítésében*, Doktori(PhD) értekezés, Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, Budapest, 2002.
- [2.] Lukács László: *Robbantás a Mezőgazdaságban*, Műszaki Katonai Közlöny, XII. évf., 3-4. szám, 2002., 89-94. old.
- [3.] Lukács László: *Ipari Emulziós Robbanóanyagok Katonai Alkalmazásának Lehetőségei*, Bolyai Szemle, 2002. különszám, 3. kötet
- [4.] J. Yinon, S. Zitrin: *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives*, John Wiley & Sons, Chichester, 1993.
- [5.] Mark L. Miller, Janet M. Doyle, Rip A. Lee, and Robert Gillette: *Analysis of Anions by Capillary Electrophoresis and Ion Chromatography for Forensic Applications*, Forensic Science Communications, April 2001, Vol. 3, No. 2.

- [6.] I. K. Henderson, R. Saari-Nordhaus: *Analysis of Commercial Explosives by Single-Column Ion Chromatography*, Journal of Chromatography, 602 (1992) 149-154.
- [7.] B. R. McCord, K. A. Hargadon, K. E. Hall, S. G. Burnmeister: *Forensic Analysis of Explosives Using Ion Chromatographic Methods*, Analytica Chimica Acta, 288 (1994) 43-56.
- [8.] H. Small: *Ion Chromatography*, Plenum Press, New York, 1989.
- [9.] J. M. Doyle, M. L. Miller, B. R. McCord, D. A. McCollam, G. W. Mushrush: *A Multicomponent Mobile Phase for Ion Chromatography Applied to the Separation of Anions from the Residue of Low Explosives*, Analytical Chemistry, Vol. 72, No. 10, May 15, 2000., 2302-2307.
- [10.] K. A. Hargadon, B. M. McCord: *Explosive Residue Analysis by Capillary Electrophoresis and Ion Chromatography*, Journal of Chromatography, 602 (1992) 241-247.
- [11.] P. Kolla: *Trace Analysis of Salt Based Explosives by Ion Chromatography*, Forensic Science International, 50 (1991) 217-226.
- [12.] K. E. Hall, B. R. McCord: *The Analysis of Mono- and Divalent Cations Present in Explosive Residues Using Ion Chromatography with Conductivity Detection*, Journal of Forensic Sciences, 38 (4) 928-934, July 1993.
- [13.] Product Manual: *Anion Self-Regenerating Suppressor[®] Ultra II and Cation Self-Regenerating Suppressor[®] Ultra II*, Dionex Corporation, Sunnyvale CA.
- [14.] Fekete Jenő, Hete Gabriella, Ritz Ferenc: *Ionok Meghatározásának Korszerű Módszerei*, Műszerügyi és Méréstechnikai Közlemények, 37. évf., 67. szám, 2001.
- [15.] Product Manual: *IonPac[®] AG 11 Guard Column and IonPac[®] AS11 Analytical Column*, Dionex Corporation, Sunnyvale CA.