

FFI RAPPORT

TEST AV BEHOLDERE FOR INNSAMLING AV MILJØPRØVER I FORBINDELSE MED VERIFIKASJON AV KJEMISKE STRIDSMIDLER

HUSSAIN Fatima

FFI/RAPPORT-2000/03807

FFIBM/757/138

Godkjent
Kjeller 10 juli 2000

Bjørn A Johnsen
Forskningsjef

**TEST AV BEHOLDERE FOR INNSAMLING AV
MILJØPRØVER I FORBINDELSE MED
VERIFIKASJON AV KJEMISKE STRIDSMIDLER**

HUSSAIN Fatima

FFI/RAPPORT-2000/03807

FORSVARETS FORSKNINGSINSTITUTT
Norwegian Defence Research Establishment
Postboks 25, 2027 Kjeller, Norge

FORSVARETS FORSKNINGSPINSTITUTT (FFI)
Norwegian Defence Research Establishment

UNCLASSIFIED

P O BOX 25
 NO-2027 KJELLER, NORWAY
REPORT DOCUMENTATION PAGE

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE
 (when data entered)

1) PUBL/REPORT NUMBER FFI/RAPPORT-2000/03807	2) SECURITY CLASSIFICATION UNCLASSIFIED	3) NUMBER OF PAGES 18
1a) PROJECT REFERENCE FFIBM/757/138	2a) DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE -	
4) TITLE TEST AV BEHOLDERE FOR INNSAMLING AV MILJØPRØVER I FORBINDELSE MED VERIFIKASJON AV KJEMISKE STRIDSMIDLER (TEST OF CONTAINERS FOR ENVIRONMENTAL SAMPLING IN CONNECTION WITH VERIFICATION OF CHEMICAL WARFARE AGENTS)		
5) NAMES OF AUTHOR(S) IN FULL (surname first) HUSSAIN Fatima		
6) DISTRIBUTION STATEMENT Approved for public release. Distribution unlimited. (Offentlig tilgjengelig)		
7) INDEXING TERMS IN ENGLISH:		
a) <u>Containers</u>	b) <u>Beholdere</u>	
b) <u>Sampling</u>	c) <u>Prøvetaking</u>	
c) <u>Verification</u>	d) <u>Verifikasjon</u>	
d) <u>Chemical warfare agents</u>	e) <u>Kjemiske stridsmidler</u>	
e) _____	f) _____	
IN NORWEGIAN:		
THESAURUS REFERENCE:		
8) ABSTRACT The existing method for preparing soil samples contaminated with chemical warfare agents, gave recoveries below 5% for DIPMP- <i>d</i> ₃ , tributylamine and 3,3'-thiodipropanol. After further investigations, it was found that the container used in the field to collect soil samples, affects the results observed. Therefore, different glass and teflon containers were tested with soil and snow as sample matrix. The quartz glass container in the prototype sampling kit for chemical warfare agents, gave the lowest recovery for the components. The PTFE-bottle gave a recovery somewhat higher than the quartz glass. The highest recovery for the analytes from soil and snow samples, were achieved with a borosilicate glass and a FEP-bottle.		
9) DATE 10 July 2000	AUTHORIZED BY This page only Bjørn A Johnsen	POSITION Director of Research

ISBN-82-464-0446-6

UNCLASSIFIED

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE
 (when data entered)

INNHOOLD

	Side	
1	INNLEDNING	7
2	KJEMIKALIER, GASSER, LØSNINGER OG PRØVER	8
2.1	Kjemikalier	8
2.2	Gasser	8
2.3	Standardløsninger	8
2.4	Løsninger	9
2.5	Jordprøver	9
2.6	Snøprøver	10
2.7	Beholdere	10
3	INSTRUMENTER OG UTSTYR	10
4	EKSPERIMENTELT	11
4.1	Silanisering av glassbeholdere	11
4.2	Opparbeidelse og analyse av jordprøver	11
4.3	Opparbeidelse og analyse av snøprøver	12
4.4	Opparbeidelse og analyse av beholdere	12
5	RESULTATER	13
5.1	”Spiking” av jord etter alternativ 1	13
5.2	”Spiking” av jord etter alternativ 2	14
5.3	”Spiking” av snø	14
5.4	”Spiking” av beholdere	15
6	KONKLUSJON	16
	Litteratur	17
	Fordelingsliste	18

TEST AV BEHOLDERE FOR INNSAMLING AV MILJØPRØVER I FORBINDELSE MED VERIFIKASJON AV KJEMISKE STRIDSMIDLER

1 INNLEDNING

Forsvarets forskningsinstitutt, er det eneste NATO-godkjente laboratoriet i Norge som har i oppgave å opparbeide og analysere prøver kontaminert med kjemiske stridsmidler og relaterte forbindelser. I den sammenheng er jord en av de mest vanlige prøvematriksene som mottas. Metoden for opparbeidelse av jordprøver er basert på "Recommended Operating Procedures for Sampling and Analysis in the Verification of Chemical Disarmament", 1994 Edition (ROP), kapittel SP 4.5 (1). I dette kompendiet er opparbeidelsesmetoder utviklet av flere internasjonale laboratorier samlet inn. FFI har valgt å bruke en prosedyre hvor ultralydbad benyttes til ekstraksjon. Ulempen ved denne teknikken er dannelse av flere "aktive" seter på jorda som gjør at analytten binder seg i enda sterkere grad til jordpartiklene (1). Ultralydbadekstraksjon foregår ved normal trykk hvor det samtidig er en viss fare for at analytten kan dekomponere. Av den grunn har det vært ønskelig å se om mikrobølgeovn er et alternativ til ultralybad.

Kvantitative forsøk ble utført for å sammenligne ekstraksjonsutbyttet for de to teknikkene med hverandre. Det ble valgt å se på gjenfinningen av deuterium merket diisopropylmetylfosfonat (DIPMP- d_3), tributylamin og 3,3'-thiodipropanol. DIPMP er et biprodukt ved syntese av sarin, tributylamin er en liknende forbindelse som nitrogensenepsgassene og 3,3'-thiodipropanol ligner på thiodiglykol som er hydrolyseproduktet av sennepsgass. Ved ultralydbadekstraksjon var gjenfinningen for disse komponentene under 5%. Siden utbyttet var meget lavt, ble det nødvendig å se på årsakene til dette.

De ulike trinnene i prosedyren ble undersøkt nærmere. Det viste seg at beholderen som benyttes for å samle inn en jordprøve i ute i felten, var mest utslagsgivende for de lave resultatene som ble observert. Det var derfor aktuelt å teste forskjellige glass- og teflonbeholdere med hensyn på jord og snø som prøvematriks. Samtidig har vi også sett på ulike påføringsteknikker ("spiking") av analyttene til jord. Resultatene fra mikrobølgeekstraksjon vil bli presentert i en egen rapport.

FFI har fra Hærens forsyningskommando (HFK) fått i oppdrag å sette sammen prøvetakingssatser for kjemiske stridsmidler. Det er i den sammenheng viktig å undersøke hvilken betydning beholderen har på utbyttet av analyttene, og deretter bestemme hvilke beholder som skal være med i satsen.

2 KJEMIKALIER, GASSER, LØSNINGER OG PRØVER

2.1 Kjemikalier

Diklormetan, CH_2Cl_2 , ultra resi analyzed, (>99,8%), J.T. Baker
 Metanol, CH_3OH , ultra resi analyzed, (>99,8%), J.T. Baker
 Ammoniakk, NH_3 , suprapur, (25%), Merck
 Saltsyre, HCl , 1M titrisol, Merck
 Toluen, C_7H_8 , pro analysi, (>99,5%), Merck
 Dimetyldiklorsilan, $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si}$, (konsentrert), Supelco
 Diisopropyl metylfosfonat- d_3 (DIPMP- d_3), $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{D}_3\text{O}_3\text{P}$, (96%), FFI
 Tributylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$, (>99%), Aldrich
 3,3'-thiodipropanol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$, (98%), Aldrich
 n-tridekan, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, (pure), KOCH-Light Laboratories Ltd
 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , pro analysi, Merck, tørket ved temperatur > 105°C i 5 timer og oppbevart i eksikator med tørkemiddel tilsatt fargeindikator
 Vann, H_2O , destillert og ionebyttet gjennom USF ELGA Maxima ultra pure water

2.2 Gasser

Helium, 6.0, AGA
 Hydrogen, pluss, AGA
 Nitrogen, pluss, AGA
 Syntetisk luft, pluss, AGA

2.3 Standardløsninger

Internstandard:

10 μl konsentrert n-tridekan ble fortynnet med 5 ml diklormetan. Det ga en konsentrasjon på ca 2 $\mu\text{l}/\text{ml}$. Internstandarden ble oppbevart i et reagensglass med skrukork i kjøleskap ved 2 – 6 °C.

Primærstandard:

100 mg av hver av forbindelsene diisopropyl metylfosfonat- d_3 , tributylamin og 3,3'-thiodipropanol ble veid inn i en 100 mls målekolbe og fortynnet med metanol. Det ga en konsentrasjon på ca 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Primærstandarden ble oppbevart i målekolben i fryser ved < -18 °C.

Kalibreringsstandarder:

10, 20, 35, 50, 75, 100, 150 og 250 μl av primærstandarden ble veid inn i autosamplerglass, og fortynnet til 1 ml med diklormetan. Det ga en cirka konsentrasjon på henholdsvis 10, 20, 35, 50, 75, 100, 150 og 250 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Løsningene ble tilsatt 10 μl av internstandarden. Kalibreringsløsningene ble analysert samme dagen som de ble lagd.

Kontrolløsning:

1,25 ml av primærstandarden ble veid inn i en 25 mls målekolbe og fortynnet med diklormetan. Det ga en konsentrasjon på ca 50 µg/ml. Kontrolløsningen ble kjørt for hver tiende prøve som ble analysert. Løsningen ble oppbevart i målekolben i fryser ved < -18 °C.

2.4 Løsninger

0,25 M ammoniumhydroksidløsning ble lagd ved å fortynne 1,7 ml ammoniakk til 100 ml med ionebyttet destillert vann.

0,1 M saltsyreløsning ble lagd ved å løse innholdet i titrisolampullen med en konsentrasjon på 1 M i 1000 ml destillert og ionebyttet vann. Deretter ble det tatt ut 10 ml som ble fortynnet til 100 ml med destillert og ionebyttet vann.

2.5 Jordprøver

Jord ble ”spiket”¹ på forskjellige måter, for å se hvilken innvirkning det hadde på gjenfinningen. I alternativ 1 nedenfor ble jord ”spiket” i henhold til analysemetode C1, ”Opparbeidelse av prøver for identifikasjon av kjemiske stridsmidler og relaterte forbindelser”, kapittel 4.4 i kvalitetshåndboka (2). Alternativ 2 er basert på tidligere forsøk utført ved FFIBM.

Ved ”spiking” etter alternativ 1, ble forskjellige beholdere (Figur 2.1) benyttet for å undersøke om selve flasken også er med på å påvirke utbytte.



Figur 2.1 Fotograf av beholderne som ble brukt ved ”spiking” av jord etter alternativ 1

Beholder 1: glassbeholder med teflunnlegg i skrulokk, fra prototype prøvetakingsatts til oppsamling av jord- og snøprøver. Etter amerikansk betegnelse har glasset navnet ”Glass flint III” og består av kvarts og feltspat.

¹Spiket er opprinnelig et engelsk uttrykk for tillaging av en syntetisk prøve, hvor en kjent mengde materiale (f eks jord, vann eller butylgummi) tilsettes en kjent konsentrasjon av analyttene.

Beholder 2: Duran flaske med skrulokk av termoplast med tefloninnlegg. Glasset er av borosilikat. Sammensetningen er 80% silika (SiO_2), 10% borat (B_2O_3) og resten er natriumoksid/kaliumoksid ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) og aluminiumoksid (Al_2O_3).

Beholder 3: Nalgene teflonflaske (tetrafluoretylen-perfluorpropylen, FEP) med skrulokk av tefzel, fra prototype prøvetakingssett til oppsamling av vannprøver.

Beholder 4: Bola teflonflaske (polytetrafluoretylen, PTFE) med skrulokk.

Beholder 1 ble brukt ved ”spiking” av jord etter prosedyren i kvalitetshåndboka.

Under forsøkene ble følgende jordarter brukt:

Jordtype 1: mellomleire fra ”Dempa”

Jordtype 2: siltig sand fra Sessvollmoen skytebane

Alternativ 1:

50 g jord som var tørket i et døgn ved $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ og knust i en morter, ble veid inn i beholderne vist i figur 2.1. Jorda ble tilsatt 1 ml av primærstandard. Prøven stod en halv time uten lokk i avtrekket for å dampe bort løsemidlet. Deretter ble prøven ristet i en halv time med lokk på ristebord på full hastighet. Prøven ble opparbeidet og analysert samme dagen.

Alternativ 2:

10 g jord som var tørket i et døgn ved $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ og knust i en morter, ble veid inn i et sentrifugerør med skrukork. Jorda ble tilsatt henholdsvis 100, 200, 500 og 1000 μl av primærstandard. Prøven stod en halv time uten kork i avtrekket for å dampe bort løsemidlet. Så ble prøven ristet i en halv time med lokk på ristebord på full hastighet. Prøven ble opparbeidet og analysert samme dagen.

2.6 Snøprøver

Beholderne 1 – 3 nevnt under kapittel 2.5 ble fylt med snø og tilsatt 1 ml av primærstandard. Prøvene ble oppbevart i kjøleskap ved $2 - 6^\circ\text{C}$ i 5 dager, før videre opparbeidelse og påfølgende analyse.

2.7 Beholdere

Beholderne 1 – 4 ble tilsatt 1 ml av primærstandard. Prøven stod en halv time uten lokk i avtrekket for å dampe bort løsemidlet. Deretter ble prøven ristet i en halv time med lokk på ristebord på full hastighet. Prøven ble opparbeidet og analysert samme dagen.

3 INSTRUMENTER OG UTSTYR

Gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor (GC/FID), Perkin Elmer Autosystem Software, PE Nelson TurboChrom versjon 6.1.0.2:G 07

Kapillærkolonne, DB-5 MS, 30 m x 0,25 mm i.d., 0,25 μm filmtykkelse, J&W

Ultralydbad, Sonorex Super, Bandelin

Varmeskap, Termax
Vekt, AE 260, Mettler
Vekt, L 610, Sartorius
Ristebord, IKA Labortechnik
Whirlmixer, IKA-Labortechnik
Turbovapor, TurboVap Closed Cell Concentrator, Zymark
Sentrifuge, IEC Centra CL3R, rotor 243
Sentrifugerør med skrukork, FEP, 30 ml, Kebo Lab
Morter
pH-papir
Filter, 0,45 µm type Millex-HV, SLHV 025, Millipore
Digitale pippetter nr P-1, P-2, P-3, P-4, P-5 og P-19, Labsystems
Reagensglass med skrukork, 15 ml, Pyrex
Skilletrakt, 60 ml, Kimax
Glassbeholder med tefloninnlegg i skrulokk, 60 ml, TekMo
Duran flaske med skrulokk av termoplast med tefloninnlegg, 100 ml, Kebo Lab
Nalgene teflonflaske, FEP, 60 ml, med skrulokk av tefzel, Kebo Lab
Bola teflonflaske, PTFE, 100 ml, Chemi-Teknik
Autosamplerglass, 2 ml, skrukork med teflonbelagt septa type 8-ST14, Chromacol

Det ble benyttet glassutstyr i klasse A.

4 EKSPERIMENTELT

4.1 Silanisering av glassbeholdere

Beholdere av glass nevnt under kapittel 2.5, ble ved enkelte forsøk silanisert før ”spiking” av jorda. Hensikten var å deaktivere glassoverflaten som ville komme i kontakt med standarden.

- 1) Glassene ble lagt i 5% dimetyldiklorsilan i toluen. De ble liggende i løsningen natten over.
- 2) Deretter ble glassene skylt med toluen.
- 3) Beholderne ble lagt noen minutter i diklormetan for å aktivere silaniseringen.
- 4) Beholderne ble lagt til tørk før jord ble veid inn i dem. Den innveide jorda ble ”spiket” etter alternativ 1, kapittel 2.5.

4.2 Opparbeidelse og analyse av jordprøver

Opparbeidelse av jordprøvene er basert på ”Recommended Operating Procedures for Sampling and Analysis in the Verification of Chemical Disarmament”, 1994 Edition (ROP), kapittel SP 4.5 (1).

- 1) 10 g jordprøve ble veid inn i et sentrifugerør med skrukork. Ved ”spiking” av jord etter alternativ 2, ble prosedyren fulgt fra pkt 2.
- 2) 10 ml diklormetan ble tilsatt sentrifugerøret, og ristet forsiktig på whirlmixer.
- 3) Prøven ble ekstrahert i 10 min på ultralydbad.

- 4) Etter ekstraksjonen ble prøven sentrifugert i 3 min ved 4000 rpm (3200 G) og 12 °C.
- 5) Væskefasen ble overført til et reagensglass med skrukork.
- 6) Pkt 2-5 ovenfor ble gjentatt.
- 7) Tørket natriumsulfat ble tilsatt væskefasen for å fjerne evt vann. Ekstraktet ble overført til et nytt reagensglass med skrukork.
- 8) Hvis ekstraktet hadde mye partikulært materiale i seg, ble den filtrert gjennom et 0,45 µm filter. Prøven ble samlet på et nytt reagensglass med skrukork.
- 9) Ekstraktet ble dampet inn til ca 1 ml ved hjelp av en svak nitrogenstrøm.
- 10) Det inndampede ekstraktet ble overført til et autosamplerglass og tilsatt 10 µl tridekanløsning som internstandard. Prøven ble analysert ved hjelp av GC-FID. Analysen ble foretatt samme dagen som prøven ble opparbeidet.

Instrumentelle parametre som ble benyttet for GC-FID:

Bæregass: helium

Bæregasstrykk: 12,5 psi, tilsvarende en hastighet på 1 ml/min

Injeksjonsvolum: 1 µl, splittless injeksjon i 60 s

Injektortemperatur: 280 °C

Temperaturprogram: 40 °C (1 min) – 10 °C/min – 280 °C (10 min)

Detektorgasser: hydrogen og syntetisk luft

Detektortemperatur: 300 °C

4.3 Opparbeidelse og analyse av snøprøver

Opparbeidelse av snøprøvene er basert på ”Recommended Operating Procedures for Sampling and Analysis in the Verification of Chemical Disarmament”, 1994 Edition (ROP), kapittel SP 7.4 (1).

- 1) Volumet av opptint snøprøve ble målt. 10 ml av prøven ble overført til en skilletrakt.
- 2) pH ble regulert til nøytral ved hjelp av 0,1 M HCl eller 0,25 M NH₄OH før 5 ml diklormetan ble tilsatt skilletrakta.
- 3) Skilletrakta ble ristet for hånd i 2 - 3 min.
- 4) Diklormetanfasen ble samlet i et reagensglass.
- 5) Pkt 2 - 4 ovenfor ble gjentatt.
- 6) Diklormetaneekstraktet ble tørket med Na₂SO₄ for å fjerne evt vann.
- 7) Løsningen ble overført til et nytt reagensglass for å hindre for mange natriumsulfatpartikler i ekstraktet.
- 8) Ekstraktet ble dampet inn til ca 1 ml ved hjelp av en svak nitrogenstrøm.
- 9) Det inndampede ekstraktet ble overført til et autosamplerglass og tilsatt 10 µl tridekanløsning som internstandard. Prøven ble analysert ved GC-FID med instrumentelle parametre som nevnt ovenfor.

4.4 Opparbeidelse og analyse av beholdere

- 1) 10 ml diklormetan ble tilsatt beholderen og flasken ble ristet 10 ganger for hånd.
- 2) Ekstraktet ble overført til et sentrifugerør.
- 3) Prøven ble opparbeidet videre som om det var en jordprøve, fra pkt 3 under kapittel 4.2.

5 RESULTATER

5.1 ”Spiking” av jord etter alternativ 1

Ved alternativ 1 ble jorda ”spiket” etter prosedyren beskrevet i analysemetode C1, ”Opparbeidelse av prøver for identifikasjon av kjemiske stridsmidler og relaterte forbindelser”, kapittel 4.4 i kvalitetshåndboka (2). I denne opparbeidelsesmetoden ble det ved ”spiking” av jord benyttet glassbeholdere fra prototype prøvetakingssats (beholder 1). I tillegg, ble også andre glass- og teflonbeholdere prøvd ut. Formålet med dette var å se om type beholder var med på å bestemme gjenfinningen av analyttene fra jord. I disse forsøkene ble to forskjellige jordtyper benyttet for å se hvorvidt resultatene også varierte med hensyn på jordart.

Beholder	Jordtype	DIPMP- d_3 (m \pm std)%	Tributylamin (m \pm std)%	3,3’- Thiodipropanol (m \pm std)%
Beholder 1	1	2,9 \pm 1,2	0,59 \pm 0,02	1,1 \pm 0,1
Silanisert beholder 1	1	3,1 \pm 0,61	0,39 \pm 0,05	0,84 \pm 0,23
Beholder 2	1	9,6 \pm 0,59	0,62 \pm 0,09	2,9 \pm 0,76
Silanisert beholder 2	1	9,2 \pm 0,85	0,23 \pm 0,03	5,3 \pm 0,60
Beholder 3	1	19,4 \pm 0,70	0,55 \pm 0,02	10,2 \pm 0,90
Beholder 4	1	4,8 \pm 0,60	0,46 \pm 0,02	1,1 \pm 0,06
Beholder 1	2	41,1 \pm 4,5	0,24 \pm 0,03	7,7 \pm 3,7
Silanisert beholder 1	2	44,1 \pm 2,1	0,23 \pm 0,03	10,4 \pm 2,0
Beholder 2	2	61,6 \pm 2,5	0,29 \pm 0,02	36,8 \pm 2,5
Silanisert beholder 2	2	63,2 \pm 2,6	0,33 \pm 0,02	29,5 \pm 2,2
Beholder 3	2	69,7 \pm 3,3	0,30 \pm 0,00	44,1 \pm 2,4
Beholder 4	2	44,7 \pm 5,0	0,20 \pm 0,02	16,9 \pm 2,7

Tabell 5.1 ”Spiking” av to jordtyper etter alternativ 1 ved bruk av forskjellige beholdere. Prosentvis gjenfinning er gitt som middelverdi, m \pm standardavvik, std

Det er utført 3 paralleller ved hvert forsøk.

Ut fra resultatene i tabell 5.1 ser vi at utbyttet av DIPMP- d_3 og 3,3’-thiodipropanol varierer med både flasketype og jordart. Gjenfinningen av tributylamin er omtrent like lav ved samtlige forsøk, og resultatene for denne komponenten er derfor lite informative.

Beholder 1 gir 3% utbytte for DIPMP ved jordtype 1, mens utbyttet er 14 ganger større ved jordtype 2. For 3,3’-thiodipropanol er gjenfinningen 1% ved jordtype 1, og 8% ved jordtype 2. Deaktivering av glassoverflaten til beholder 1 ved silanisering, har ubetydelig innvirkning på utbyttet av de tre komponentene.

For jordtype 1 gir beholder 2 i forhold til beholder 1, tre ganger større utbytte for DIPMP- d_3 og 3,3’-thiodipropanol. Utbytte fra jordtype 2 av DIPMP- d_3 er 1,5 ganger større og 3,3’-thiodipropanol er 5 ganger større ved beholder 2 enn ved beholder 1. Silanisering av beholderen har lite innvirkning for utbyttet av komponentene, men for jordtype 2 ser vi likevel en uforklarlig nedgang i utbyttet av 3,3’-thiodipropanol.

For teflonflaskene, gir beholder 3 bedre gjenfinning enn beholder 4 for DIPMP- d_3 og 3,3'-thiodipropanol. For jordtype 1 gir beholder 3 sammenlignet med beholder 4, 4 ganger større utbytte for DIPMP- d_3 og 10 ganger større utbytte for 3,3'-thiodipropanol. For jordtype 2 er de tilsvarende tallene henholdsvis 1,5 for DIPMP- d_3 og 2,5 for 3,3'-thiodipropanol.

Av glassflaskene gir beholder 2 størst gjenfinning, mens av teflonflaskene gir beholder 3 høyest utbytte. For jordtype 2 er det liten forskjell i utbyttet mellom beholder 2 og 3. Ved bruk av beholder 3 istedenfor beholder 2, er utbyttet 2 ganger større for DIPMP- d_3 og 3 ganger større for 3,3'-thiodipropanol for jordtype 1.

5.2 ”Spiking” av jord etter alternativ 2

Ved ”spiking” av jord etter alternativ 2, ønsket vi å sjekke om mengden av tilsatt standard påvirker gjenfinningen. Samtidig ville vi også se om direkte tilsetning av standard til den mengden jord som trengs, gir høyere utbytte.

Volum primærstandard påsatt 10 g jord (μl)	Jordtype	DIPMP- d_3 (m \pm std)%	Tributylamin (m \pm std)%	3,3'-Thiodipropanol (m \pm std)%
100	1	1,4 \pm 0,10	0,83 \pm 0,24	1,5 \pm 0,21
200	1	24,0 \pm 1,7	0,73 \pm 0,04	6,6 \pm 2,4
500	1	44,4 \pm 4,0	0,24 \pm 0,00	30,3 \pm 9,6
1000	1	46,3 \pm 2,4	0,19 \pm 0,01	27,3 \pm 0,75
100	2	49,8 \pm 3,2	0,23 \pm 0,05	24,5 \pm 3,7
200	2	63,7 \pm 1,4	0,44 \pm 0,14	47,6 \pm 4,2
500	2	69,7 \pm 2,4	6,3 \pm 1,7	64,3 \pm 4,4
1000	2	59,4 \pm 8,7	15,5 \pm 2,5	43,8 \pm 6,1

Tabell 5.2 ”Spiking” av to jordtyper etter alternativ 2 ved tilsetning av økende mengde primærstandard. Prosentvis gjenfinning er gitt som middelerdi, m \pm standardavvik, std

Det er utført 3 paralleller ved hvert forsøk. Resultatene er vist i tabell 5.2.

Som tidligere gir jordtype 2 høyere utbytte for analyttene enn jordtype 1. Jordtype 2 er siltig sand, mens jordtype 1 er mellomleire. Ut fra tabellen ser vi at utbyttet for komponentene stabiliserer seg ved tilsetning av 500 μl primærstandard. Ved tilsetning av 1000 μl , er det enten ubetydelig endring i utbyttet eller en nedgang i gjenfinningen for komponentene.

Sammenlignet med ”spiking” av jord etter alternativ 1 ved bruk av beholder 3, gir direkte tilsetning av 200 μl standard til jord i sentrifugerør omtrent ingen endring i utbyttet for komponentene.

5.3 ”Spiking” av snø

I forbindelse med øvelse Joint Winter 2000 ønsket vi å teste brukervennligheten av beholderne ute i felten. Siden øvelsen foregikk i en periode da det var mye snø i Nord-Norge, ble vi nødt til å ta snøprøver istedenfor jordprøver.

Beholder	DIPMP- d_3 (m \pm std)%	Tributylamin (m \pm std)%	3,3'-Thiodipropanol (m \pm std)%
Beholder 1	77,3 \pm 7,1	71,4 \pm 10,2	0,22 \pm 0,01
Beholder 2	82,1 \pm 2,2	79,9 \pm 1,2	0,24 \pm 0,09
Beholder 3	83,1 \pm 6,8	79,3 \pm 6,1	0,28 \pm 0,05

Tabell 5.3 Prosentvis gjenfinning etter "spiking" av snø ved bruk av både glass- og teflonbeholdere. Gjenfinning er gitt som middelerdi, m \pm standardavvik, std

Det er utført 3 paralleller ved hvert forsøk. Resultatene er vist i tabell 5.3.

Utbytte av DIPMP- d_3 og tributylamin er høyere ved ekstrahering av snøprøver enn ved jordprøver. Gjenfinning av 3,3'-thiodipropanol er av naturlige årsaker lavere i snø enn i jord, siden alkohol er mer løselig i vann enn i et organisk løsemiddel som diklormetan.

Med hensyn på bruk av forskjellige flasker, viser utbyttet av DIPMP- d_3 , tributylamin og 3,3'-thiodipropanol fra snøprøver samme tendens som jordprøvene. Beholder 3 gir høyest utbytte, men beholder 2 gir omtrent tilsvarende resultater som beholder 3. Det er mindre variasjon i resultatene fra beholder til beholder for snøprøvene enn det tilfellet er for jordprøvene.

Flaske 1 og 2 er mest praktiske ute i felt med hensyn på flaskehalsåpning. Beholder 1 har en flaskehalsåpning på 4,3 cm, mens beholder 2 har en åpning på 3,1 cm. Siden beholder 2 har et større volum (100 ml) i forhold til beholder 1 (60 ml), er den bedre egnet til prøvetaking av både jord-, snø- og vannprøver. Flaske 3 har en flaskehalsåpning på 1,1 cm og rommer et volum på 60 ml. Den smale åpningen gjør det tidkrevende å ta en prøve ute i felten.

Beholder 4 ble ikke testet med hensyn på snø. Siden vi bare hadde en beholder av denne typen, kunne det ikke utføres parallelle forsøk.

5.4 "Spiking" av beholdere

Direkte "spiking" av beholderne ble gjort for å teste komponentenes evne til å adsorberes til flaskematerialet.

Beholder	DIPMP- d_3 (m \pm std)%	Tributylamin (m \pm std)%	3,3'-Thiodipropanol (m \pm std)%
Beholder 1	61,0 \pm 8,2	2,0 \pm 0,83	117,2 \pm 1,4
Beholder 2	77	83	122
Beholder 3	93,2 \pm 4,6	110,3 \pm 5,6	132,4 \pm 3,9
Beholder 4	71	75	126

Tabell 5.4 Prosentvis gjenfinning etter "spiking" av glass- og teflonbeholdere. Gjenfinning er gitt som middelerdi, m \pm standardavvik, std

Det er utført 3 parallelle forsøk med beholder 1 og 3, 2 paralleller med beholder 2 og 1 forsøk med beholder 4.

Tabellen ovenfor indikerer at bruk av ulike beholdere ikke gir samme utbytte for analyttene. Av

glassbeholderne gir flaske 2 best gjenfinning, mens av teflonbeholderne gir beholder 3 størst utbytte. Det samme var tilfelle ved ”spiking” av jord ved alternativ 1.

Av samtlige beholdere gir flaske 3 størst utbytte av komponentene. Flaske 3 er av polytetrafluoretylen og regnes for å være inert. Beholder 4 består også av et teflonmateriale (FEP), men gir likevel ikke samme resultat som beholder 3. Beholder 2 som er et borosilikat glass gir høyere gjenfinning enn beholder 1 og 4.

Gjenfinningen av tributylamin varierer betydelig for glassflaskene. Kvartsglass gir et utbytte på 2%, mens det tilsvarende for borosilikatglasset er 83%. Det er kjent at trietylamin som er en likenende forbindelse som tributylamin, benyttes for å hindre adsorpsjon av nitroforbindelser til glass (3).

6 KONKLUSJON

Gjenfinningen av tributylamin fra jord er under 1% ved samtlige forsøk med ulike beholdere og jordtyper. Derimot varierer utbyttet av DIPMP- d_3 og 3,3'-thiodipropanol med både type beholder og jordart. Kvartsbeholderen som er i prototypen av prøvetakingssatsen for å samle inn jordprøver, gir lavest utbytte av samtlige beholdere. FEP-beholderen gir noe bedre gjenfinning enn borosilikatglasset, men det er ikke betydelig forskjell mellom de to flaskene. PTFE-beholderen gir omtrent like lavt resultat som kvartsbeholderen.

Ved tilsetning av 100, 200, 500 og 1000 μ l standard til 10 g jord øker gjenfinningen med økende volum påsatt. Utbyttet stabiliserer seg ved tilsetning av 500 μ l standard. Tilsetning av 200 μ l standard til 10 g jord gir ikke noe høyere gjenfinning enn om 1 ml standard settes til 50 g jord som videre deles inn i 5 prøver på 10 g.

Siltig sand gir høyere utbytte for analyttene enn mellomleire. Undersøkelser er satt i gang for å bestemme hvilke forhold ved jord som påvirker utbyttet av nervegasser og sennepsgass.

Utbyttet av DIPMP- d_3 og tributylamin er høyere ved ekstrahering av snøprøver enn ved jordprøver. Gjenfinningen av 3,3'-thiodipropanol er under 0,5% ved ekstrahering av opptint snø med diklormetan.

Ved tilsetning av standard med analyttene direkte til glass- og teflonbeholderne, ble de samme tendensene observert som ved ”spiking” av jord i de samme beholderne. FEP-flaske gir høyere utbytte enn borosilikatglass, PTFE-flaske og kvartsglass.

Det anbefales å bytte ut kvartsglassene i prototyp prøvetakingssatsen med enten borosilikatglass eller FEP-flaske. Ut fra brukervennligheten ute i felten og pris, er borosilikatglasset å foretrekke. Den samme beholderen kan brukes ved prøvetaking av både jord-, snø- og vannprøver. Beholderne har ikke blitt testet med hensyn på kjemiske stridsmidler.

Litteratur

- (1) The Ministry for Foreign Affairs of Finland (1994): Recommended Operating Procedures for Sampling and Analysis in the Verification of Chemical Disarmament, Helsinki.
- (2) Forsvarets forskningsinstitutt (1998): Kvalitetshåndbok etter NS-EN 45001 for miljølaboratoriet ved FFIBM.
- (3) Jorgensen M, Andersen M P, Hansen S H (1992): Simultaneous determination of nitroglycerin and its dinitrate metabolites by capillary gas-chromatography with electron-capture detection, *J Chromatogr-biomed appl* **577**, 1, 167-170.

FORDELINGSLISTE

FFIBM
Dato: 10 juli 2000

RAPPORTTYPE (KRYSS AV)		RAPPORT NR.	REFERANSE	RAPPORTENS DATO	
<input checked="" type="checkbox"/> RAPP	<input type="checkbox"/> NOTAT	<input type="checkbox"/> RR	2000/03807	FFIBM/757/138	10 juli 2000
RAPPORTENS BESKYTTELSESGRAD			ANTALL EKS UTSTEDT	ANTALL SIDER	
UGRADERT			50	18	
RAPPORTENS TITTEL			FORFATTER(E)		
TEST AV BEHOLDERE FOR INNSAMLING AV MILJØPRØVER I FORBINDELSE MED VERIFIKASJON AV KJEMISKE STRIDSMIDLER			HUSSAIN Fatima		
FORDELING GODKJENT AV FORSKNINGSSJEF:			FORDELING GODKJENT AV AVDELINGSSJEF:		

EKSTERN FORDELING

INTERN FORDELING

ANTALL	EKS NR	TIL	ANTALL	EKS NR	TIL
1		FABCS	14		FFI-Bibl
1		v/Maj Per Ballangrud	1		Adm direktør/stabssjef
1		v/Maj Åge Rolland	1		FFIE
1		FO/HST	1		FFISYS
1		v/Maj Arne Helling	5		FFIBM
1		FO/LST/BFI	1		Leif Haldor Bjerkeseth, FFIBM
1		Maj James R Kristiansen	1		Odd Busmundrud, FFIBM
1		HFK	1		Monica Endregard, FFIBM
1		v/Kapt Bård O Nilsen	1		Hans Christian Gran, FFIBM
1		KNM T/HAS	3		Fatima Hussain, FFIBM
1		v/Kapt lt Arne Søyland	1		Bjørn Arne Johnsen, FFIBM
1		LFK	1		Aase Mari Opstad, FFIBM
1		v/Maj Even Mølmshaug	1		Bjørn Pedersen, FFIBM
1		SFK	1		Bent Tore Røen, FFIBM
1		v/Lt Geir Sætre	1		John Aasulf Tørnes, FFIBM
1		VETINSP			FFI-veven
		www.ffi.no			

FFI-K1

Retningslinjer for fordeling og forsendelse er gitt i Oraklet, Bind I, Bestemmelser om publikasjoner for Forsvarets forskningsinstitutt, pkt 2 og 5. Benytt ny side om nødvendig.