



RILEVAMENTO IN TRACCE DI ESPLOSIVI

Il campionamento e la rilevazione di tracce di esplosivi sono una sfida che dura da diversi decenni e sono tra i problemi critici nella scienza di difesa, sicurezza pubblica e contro-terrorismo. Il presente lavoro fornisce una rassegna dei progressi compiuti negli ultimi anni in questo campo.



Introduzione

Gli esplosivi e le loro sostanze correlate sono ampiamente utilizzati in molti conflitti militari e per varie applicazioni civili, così che è stata sintetizzata una grande varietà di prodotti nel corso degli anni [1]. La Fig. 1 mostra le classificazioni degli esplosivi comunemente usati.

Negli ultimi anni, il rilevamento di diversi tipi di materiali energetici è diventato un problema prioritario per ragioni di antiterrorismo e di controterrorismo [2, 3], di importanza fondamentale per la protezione della vita umana, delle infrastrutture e della proprietà [4]. Le forze dell'ordine di diversi Paesi in tutto il mondo promuovono un continuo sviluppo di sistemi efficaci per il campionamento e il rilevamento degli esplosivi allo scopo di affrontare il problema del loro occultamento in luoghi pubblici come aeroporti, ferrovie o stazioni degli autobus. Inoltre, se gli attacchi terroristici o i crimini hanno successo, lo sviluppo di uno strumento analitico per identificare i resti di esplosivi è molto importante per la ricostruzione dell'evento sul luogo

go dell'esplosione [5]; si deve anche tenere conto della contaminazione dell'acqua, dell'inquinamento del suolo e dei problemi di salute causati dai residui delle esplosioni. Per questi motivi è necessario sviluppare metodi di analisi degli esplosivi sempre più rapidi e sensibili [6, 7].

Data l'importanza del rilevamento rapido, automatico e senza contatto di esplosivi per la sicurezza interna e per la sicurezza ambientale [8], sono state studiate e adottate una varietà di tecniche spettroscopiche in grado di rilevare tracce di esplosivi; in una recente review W. Zhang *et al.* [9] ne raccolgono alcune delle più efficaci: spettroscopia Terahertz (THz), spettroscopia di rottu-

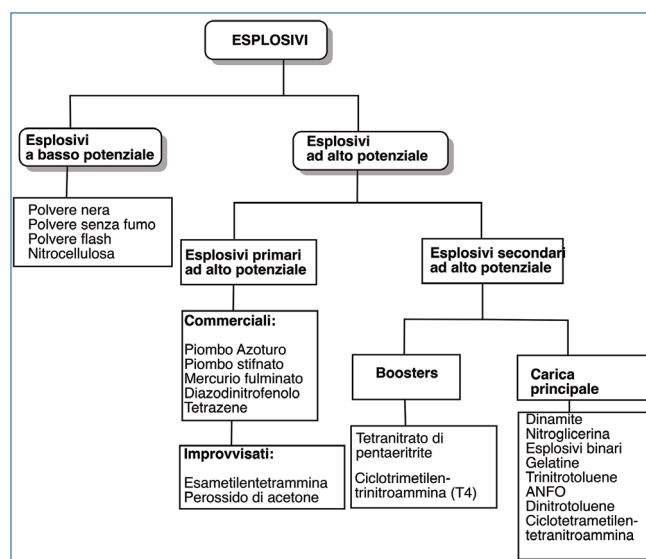
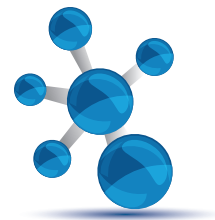


Fig. 1 - Classificazione degli esplosivi comunemente utilizzati



ra indotta da laser (LIBS), spettroscopia Raman, spettrometria di mobilità ionica (IMS), risonanza magnetica nucleare (NMR), risonanza quadrupola nucleare (NQR), emissioni termiche indotte da laser (LITE), spettroscopia infrarossa (IR), spettrometria di massa, spettroscopia di emissione ottica (OES), infrarosso foto-termico per immagini (PT-IRIS), tecniche fotoacustiche, spettroscopia FT-IR. In questi ultimi anni l'applicazione di metodi basati sulla spettroscopia per il rilevamento di esplosivi in tracce è progredita significativamente. Nel presente lavoro verranno riassunte alcune delle tecniche più moderne e i loro possibili futuri sviluppi.

Problematiche di campionamento

Dopo l'esplosione di un ordigno, sia esso militare o di natura terroristica, è fondamentale provvedere a un campionamento per rilevare le tracce dell'esplosivo usato e possibilmente la sua "impronta digitale", necessaria per rintracciare l'origine e la fonte dei composti chimici utilizzati nei dispositivi esplosivi (principalmente mediante la determinazione degli stabilizzanti e delle impurezze). I dati ottenuti possono fornire notizie sull'esplosivo utilizzato e sul suo costruttore, così da localizzare la zona di provenienza e facilitare le indagini e la conoscenza del "nemico". Lo scienziato militare o forense deve analizzare e riunire informazioni sulle prove fisiche raccolte per collegare la scena dell'esplosione con l'autore. Una recente review pubblicata sul *Malaysian Journal of Analytical Sciences* [10], riporta efficacemente la problematica. I risultati delle analisi di laboratorio sono importanti per scoraggiare le attività terroristiche e ridurre il verificarsi di reati e, in caso di azione di guerra, per identificare il nemico. Ci sono molte sfide da affrontare prima che i risultati possano essere portati in tribunale o possano essere utilizzati in maniera efficiente contro gli autori dell'esplosione.

Sono stati riportati numerosi studi su esplosivi eseguendo esperimenti sul campo per studiarne le proprietà. Ad esempio, Varga e Ubrich [11] hanno valutato le proprietà chimiche della dinamite tramite gascromatografia con rivelatore a cattura di elettroni (GC-ECD) e cromatografia ionica (IC), usando la tecnica SPE come metodo di estrazione.

Il loro studio ha rivelato che, oltre al dinitrotoluene (DNT) e all'etilenglicole dinitrato (EGDN), sono presenti anche i componenti inorganici (Na^+ , NH_4^+ e NO_3^-) nei residui post-esplosione della dinamite. La conoscenza della distribuzione dei residui dopo l'esplosione è importante per l'analisi comparativa con campioni reali [10]. La problematica è stata affrontata utilizzando vari approcci allo studio della distribuzione di residui esplosivi usando vassoi o piastre testimone poste a distanze diverse dall'epicentro dell'esplosione; quasi tutti gli studi non hanno mostrato una chiara relazione tra la quantità di esplosivo rilevata e la distanza dalla detonazione o la quantità di esplosivo utilizzata per il processo di detonazione. Numerosi fattori contribuiscono a questa mancanza di correlazione tra la distribuzione dei residui esplosivi con la quantità di esplosivo rilevata dai residui post-scoppio, compresa l'efficienza della detonazione, la dispersione residua di frammenti non omogenei e l'influenza della direzione del vento durante il processo di detonazione.

Nella fase di campionamento dopo l'esplosione, i campioni devono essere raccolti e collocati in un contenitore sigillato di dimensioni appropriate. Il terreno e il materiale morbido, sotto forma di polvere, devono essere conservati in sacchetti di plastica a chiusura ermetica. Metalli, detriti o qualsiasi oggetto appuntito devono essere avvolti con materiale protettivo per evitare che il contenitore venga danneggiato. Inoltre devono essere raccolti i residui di esplosivo presenti nel suolo e in qualsiasi oggetto solido che potrebbe essere penetrato come legno, isolamento, plastica e metalli [10].

In ogni caso il campionamento delle tracce post esplosione, può presentarsi problematico e molto pericoloso per gli operatori, in quanto, non conoscendo la natura del dispositivo, potrebbe presentarsi il caso di un ordigno contenente agenti chimici tossici, la cosiddetta "bomba sporca", con il conseguente pericolo di contaminazione e dispersione di agenti non convenzionali chimici e/o biologici estremamente pericolosi. Un'opzione conveniente potrebbe essere quella di raccogliere campioni *in situ* utilizzando dei droni, con a bordo degli "strumenti di campionamento". In questo

modo, il campione raccolto può essere analizzato mediante una grande varietà di tecniche di laboratorio fisico-chimiche convenzionali e innovative che possono fornire dettagli accurati sulla sua natura: il materiale esplosivo intatto può essere identificato, ottenendo così un'indicazione sul produttore e sulla sua denominazione commerciale; i residui post-esplosione possono fornire utili informazioni sul materiale energetico utilizzato nel dispositivo; le analisi chimiche e biologiche possono rivelare la natura dell'eventuale aggressivo chimico e/o biologico se presente.

Metodi analitici innovativi per la determinazione di esplosivi in tracce

Spettroscopia Terahertz (THz)

La spettroscopia THz, che prevede l'impiego di radiazione elettromagnetica nella gamma di frequenza da 0,1 a 10 THz, può essere utilizzata per rilevare diversi tipi di fenomeni fisici, come le transizioni di rotazione, vibrazione molecolare, vibrazione collettiva o modalità di torsione per materiali in fase condensata. Lo spettro elettromagnetico nella gamma THz per diverse applicazioni è schematicamente illustrato in Fig. 2 [12].

La tecnologia THz presenta il vantaggio di poter attraversare molti materiali barriera comuni, inclusi imballaggi, plastica, carta, abbigliamento, ceramica ecc. per cui consente di sviluppare tecniche non invasive in grado di rilevare esplosivi nascosti. L'intervallo di energia inferiore del fotone correlato è considerato biologicamente sicuro (non sono stati riscontrati danni ad organismi viventi), quindi

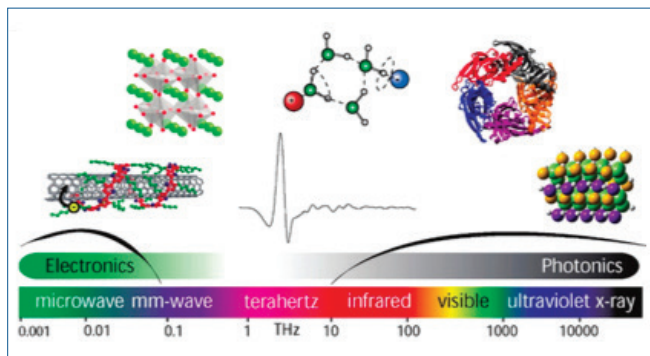


Fig. 2 - Spettro elettromagnetico nella gamma THz

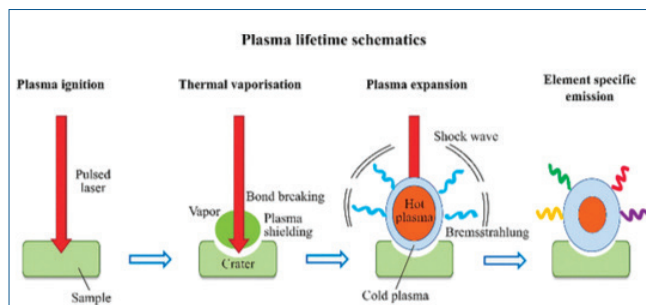


Fig. 3 - Passaggi principali nell'interazione impulso/materiale (LIBS). a) accensione al plasma; b) vaporizzazione termica; c) espansione; d) emissione specifica per elemento

il bersaglio da scansionare è privo di fotoionizzazione distruttiva. Esplosivi, farmaci e altri prodotti biologici hanno caratteristiche di assorbimento uniche nella gamma di frequenze terahertz.

Pierno *et al.* [13] hanno ottenuto il database di spettri terahertz di PETN, RDX, TNT e Semtex nascosti con materiali di imballaggio comuni. Il campione sotto forma di materiale policristallino è stato utilizzato senza polipurificazione e diluito con politetrafluoroetilene. Lo spettro terahertz registrato presenta così un sufficiente rapporto segnale-rumore per identificare esplosivi nascosti. I limiti di rilevamento per TNT sono circa il 2% in massa utilizzando la banda larga THz-TDS (Terahertz Time-Domain Spectroscopy). In un'altra ricerca, i campioni di TNT, PETN e RDX sono stati preparati come soluzioni da 1 mg/mL in metanolo e caratterizzati utilizzando rilevatori THz-DS. I risultati dei test hanno indicato che ciascun segnale temporale era nettamente diverso per intensità e forma e ha mostrato caratteristiche uniche per i composti identificati.

Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)

Il LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) è una tecnica spettroscopica sperimentale che trova applicazione nell'analisi di campioni di interesse ambientale, quali suoli e rocce, e industriale, come leghe metalliche. Nella tecnica LIBS, un impulso laser d'alta potenza è focalizzato sul campione in modo da provocare sulla superficie dello stesso un piccolo volume di plasma. Le emissioni delle singole specie atomiche sono raccolte con fibra ottica e analizzate da un monocromatore e

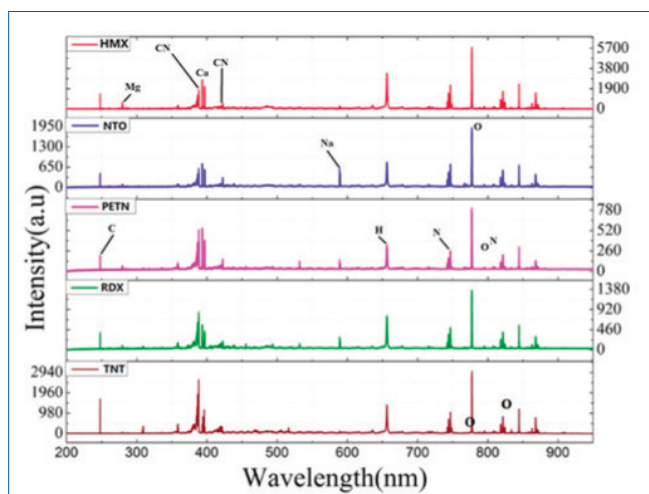


Fig. 4 - Spettri rappresentativi LIBS di esplosivi tipici

da un analizzatore ottico (iCCD, intensified charge-coupled device). Il riconoscimento e l'assegnazione delle emissioni spettrali corrispondenti ai singoli elementi atomici permette di riconoscere la composizione elementare del campione e, mediante l'utilizzo di emissioni di campioni a concentrazione nota, di risalire alle concentrazioni delle singole specie. Il grande vantaggio di questa tecnica è che non è richiesto alcun trattamento del campione (come invece è il caso in tecniche spettroscopiche al plasma tradizionali come l'Inductively Coupled Plasma, ICP).

LIBS è stato applicato con successo all'analisi di elementi e frammenti in vari materiali. È una delle potenziali tecnologie che possono essere utilizzate per rilevamento di esplosivi in quanto risponde alle esigenze di non contatto, risposta rapida, alta sensibilità e tempo reale di risposta. È stato impiegato per l'identificazione di residui di esplosivi, di agenti chimici e biologici su diverse superfici come polimeri e metalli [14].

Ad esempio, Myakalwar *et al.* [15] hanno misurato gli spettri di HMX, NTO, PETN, RDX e TNT sul loro sistema LIBS, come mostrato nella Fig. 4. I picchi di emissione sono associati a C (247,8 nm), Mg (279,5; 280,3 nm), Ca (393,3; 396,8; 422,7 nm), H (656,3 nm), N (742,4; 744,3; 746,9; 818,4; 818,8; 821,6; 824,2 nm), O (777,2; 777,4; 794,8; 822,2; 822,7; 844,6; 868,1 nm) e Na (589,0; 589,6 nm). Il picco con la massima intensità situato a 777,3

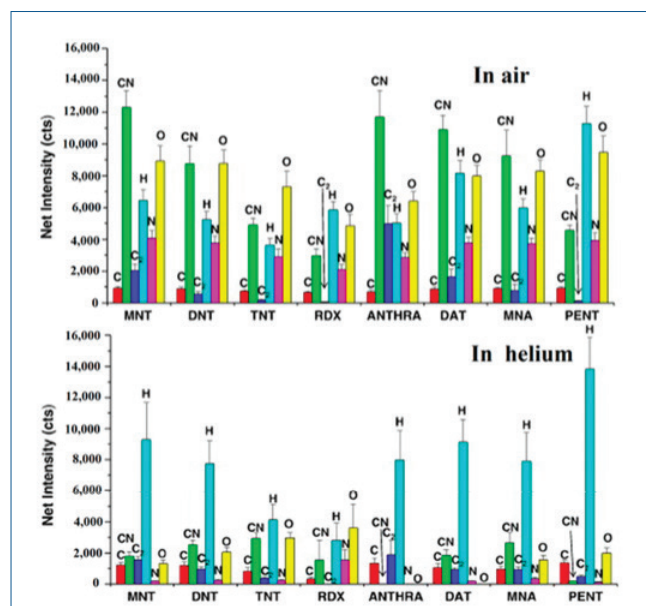


Fig. 5 - Intensità netta del segnale LIBS in aria ed elio da diversi composti organici

nm corrisponde all'atomo di ossigeno; il secondo picco di maggiore intensità si trova a 388,3 nm e corrisponde al gruppo CN.

Come mostrato nella Fig. 5, differenze significative nelle distribuzioni di intensità indicano che è possibile l'identificazione dei vari composti. Le intensità di emissione degli atomi e i rapporti di intensità degli elementi costitutivi nello spettro LIBS sono correlati alla frazione molare e alla stechiometria delle molecole.

Recentemente, attraverso l'utilizzo della tecnica LIBS è stato effettuato il rilevamento a distanza (fino a ca. 2 m) e remoto (ca. 8,5 m) di nuovi composti energetici (nitroimidazoli e nitropirazoli). Inoltre è stato possibile determinare le caratteristiche degli esplosivi (transizioni atomiche C, H, N, O e bande molecolari CN, C₂, NH) in aria [16].

Raman Spectroscopy

Gli spettri Raman forniscono informazioni sulla disposizione specifica e l'interazione degli atomi che formano la molecola. La spettroscopia Raman può essere utilizzata per rivelare informazioni molecolari di un campione su scala micrometrica in modo non distruttivo. La Fig. 6 descrive il Rayleigh e Raman scattering [17].

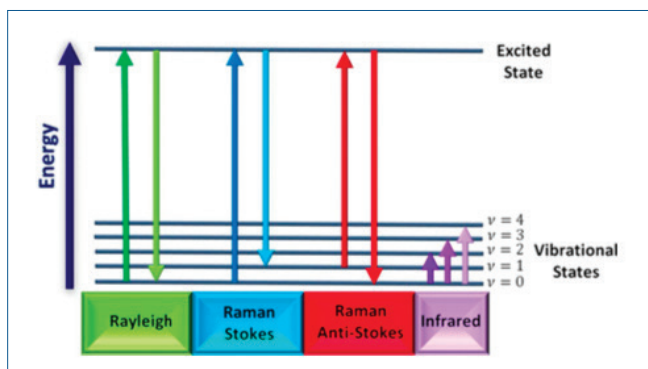


Fig. 6 - Diagramma energetico modificato per la dispersione di Rayleigh e Raman

Diversamente dalla spettroscopia IR, gli spettri Raman si mostrano meno dipendenti dalla dimensione della particella e dalla natura della superficie di fondo. Gli spettri di molecole diverse hanno loro caratteristiche, mostrando un'impronta digitale spettroscopica unica, ciò significa che ogni spettro ha bande caratteristiche che possono essere selezionate per il riconoscimento molecolare [18]. Recentemente il gruppo di Liyanage [19] ha pubblicato un articolo dove viene descritta un'applicazione SERS (surface-enhanced Raman scattering), che consiste in un approccio completamente nuovo per la fabbricazione di nanosensori SERS in grado di fornire un campionamento efficiente di residui infinitesimali di esplosivi dalle superfici, tale caratteristica è molto rilevante per applicazioni di sicurezza sia civile che militare. In pratica è stato sviluppato un nanosensore a base di nanoprismi triangolari di oro autoassemblanti (Au TNPs), stampato su una pellicola flessibile, che mostra forti miglioramenti del campo elettromagnetico su punte e spigoli vivi. Il nanosensore SERS così preparato ha dimostrato un'elevata attività per il rilevamento in tracce di esplosivo. Questo livello di versatilità e sensibilità non è mai stato osservato precedentemente.

Il nuovo nanosensore SERS (Fig. 7) offre un'eccellente attività (fattore di miglioramento circa $6,0 \times 10^6$) e limite di rilevazione (fino a 56 parti per quadrilione) con elevata selettività verso i tre esplosivi comunemente usati in campo militare (TNT, RDX e PETN). TNT e PETN sono stati analizzati e quantificati anche trasferendo residui esplosivi dalle impronte digitali lasciate su superfici solide.

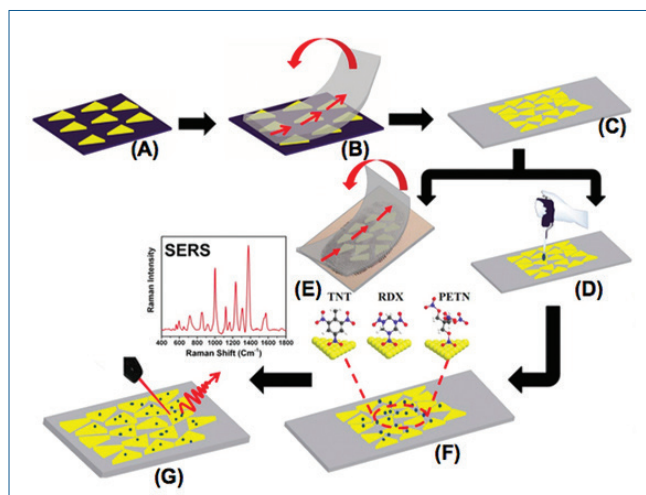


Fig. 7 - Progettazione del nanosensore SERS basato su Au TNP per il rilevamento di esplosivi in traccia: (A) È stato preparato uno strato autoassemblato di Au TNP su un vetrino coprioggetto funzionalizzato APTES. (B) I TNP Au sono stati trasferiti su un substrato adesivo flessibile mediante la tecnica di stampaggio, che ha prodotto un nanosensore SERS (C). Le molecole esplosive sono state aggiunte a gocce da una soluzione (D) o trasferite direttamente da un'impronta digitale (E) sul nanosensore SERS (F). (G) Gli spettri SERS sono stati raccolti usando lo spettrometro Raman da banco operante a 785 nm. L'immagine è solo indicativa e non è in scala

Nel loro insieme, la sensibilità dimostrata, la selettività e l'affidabilità delle misurazioni, nonché l'eccellente durata di conservazione dei nanosensori descritti nel lavoro, pubblicato sulla rivista *Analyst* [19], evitano la necessità di complicate fasi di elaborazione dei campioni richieste per altre tecniche analitiche, e la tecnica ha un enorme potenziale non solo nel campo della scienza della misurazione, ma anche nelle applicazioni di sicurezza idonee a combattere atti di terrorismo e minacce militari, nonché nel riconoscimento di tracce infinitesimali di esplosivi post-scoppio, in grado di rivelare la natura e spesso la provenienza del materiale energetico utilizzato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.J. Lefferts, M.R. Castell, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 9005.
- [2] O. Zandieh, S. Kim, *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, **231**, 393.
- [3] K.L. Gares, K.T. Hufziger *et al.*, *J. Raman Spectrosc.*, 2016, **47**, 124.



- [4] W. Lu, X. Dong, L. Qiu *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 2017, **326**, 130.
- [5] M. López-López, C. García-Ruiz, *Trends Anal. Chem.*, 2013, **54**, 36.
- [6] M. Mäkinen, M. Nousiainen, M. Sillanpää, *Mass Spectrom. Rev.*, 2011, **30**, 940.
- [7] A.R. Zarei, B. Ghazanchayi, *Talanta*, 2016, **150**, 162.
- [8] S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4153.
- [9] W. Zhang, Y. Tang, A. Shi *et al.*, *Materials* 2018, **11**, 1364.
- [10] M. Afiq, M. Huri, U.K. Ahmad *et al.*, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2017, **21**, 267.
- [11] R. Varga, P. Ulbrich, *Academic and Applied Research in Public Management Science*, 2004, **3**, 633.
- [12] J.B. Baxter, G.W. Guglietta, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 4342.
- [13] L. Pierno, A.M. Fiorello, S. Scafè *et al.*, in Proc. of the 2013 6th UK, European, China Millimeter Waves and THz Technology Workshop, Rome, Italy, 9-11 September 2013, pp. 1-2.
- [14] T. Ahmido, A. Ting, P. Misra, *Appl. Opt.*, 2013, **52**, 3048.
- [15] A.K. Myakalwar, N. Spegazzini, C. Zhang *et al.*, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 10.
- [16] A.K. Shaik, N.R. Eperu, H. Syed *et al.*, *Opt. Express*, 2018, **26**, 8069.
- [17] S.R. Khandasammy, M.A. Fikiet, E. Mistek *et al.*, *Forensic Chem.*, 2018, **8**, 111.
- [18] D.D. Tuschel, A.V. Mikhonin, *Appl. Spectrosc.*, 2010, **64**, 425.
- [19] T. Liyanage, A. Rael, S. Shaffer *et al.*, *Analyst*, 2018, **143**, 2012.

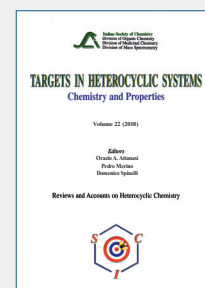
Trace Detection of Explosives

Sampling and detection of traces of explosives are a challenge that has lasted for several decades and became one of the critical problems in defense science, public security, and counter-terrorism. This work provides an overview on the progresses made in this field in recent years.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 22

È disponibile il 22° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/ths/vol_22_2018



Sono disponibili anche i volumi 1-21 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it