

Strahlungsquelle

Ans Licht gebracht wird mit Röntgendifurchleuchtungsanlagen an Flughäfen, ob Waffen oder Sprengvorrichtungen in Taschen oder Radios versteckt wurden.

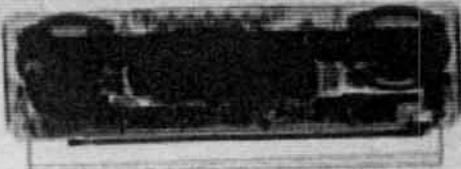
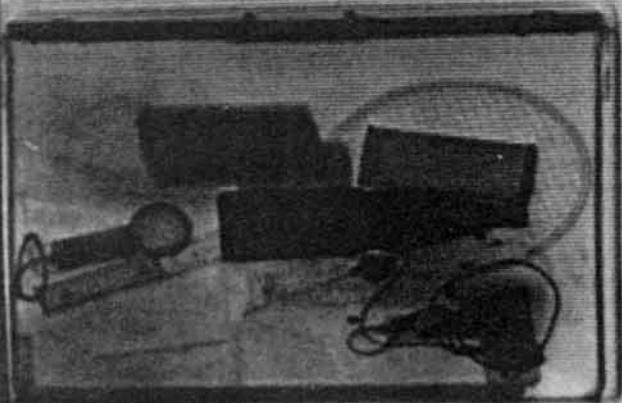
Transportband

Monitor

Detektion

05.09.89 10:32:59

EXPLOSIV ?



Anwendung analytischer Verfahren zur Detektion versteckter Sprengstoffe – das Aufspüren von Sprengvorrichtungen

Peter Kolla*

Die Detektion versteckter Sprengstoffe hat sich im Zuge eines erhöhten Sicherheitsbedürfnisses und vermehrter terroristischer Anschläge in den letzten Jahren enorm weiterentwickelt. Dies war wegen der allgemein raschen Entwicklung leistungsfähiger analytischer Methoden möglich. Diese müssen aber an die besondere Problematik der Sprengstoffdetektion angepaßt sein. Zu den Problemfeldern gehören unter anderem die Verschiedenartigkeit von Sprengstoffen, die Tarnung von Sprengvorrichtungen und die Komplexität der Zusammensetzung verdächtiger Objekte. Wer häufiger Flugreisen macht, wurde bestimmt auch schon mit einem

„Sprengstoffdetektionsgerät“ konfrontiert. Die Gepäckkontrollen an Flughäfen sind sehr wichtige und sehr bekannte Anwendungsbeispiele für Detektionsvorrichtungen, an denen auch die hohen Anforderungen an die Technik deutlich werden, wie die Variabilität der zu untersuchenden Objekte und der in kurzer Zeit bei hoher Verlässlichkeit durchzuführenden Kontrolle am geschlossenen Objekt. Dabei kann die Suche nach Sprengvorrichtungen oder Waffen nicht allein auf das Erkennen eines äußeren Erscheinungsbildes unter Zuhilfenahme der Röntgen-Durchleuchtung beschränkt bleiben. Insbesondere können Sprengvorrichtungen heutzutage unter Ver-

wendung von elektrischen und elektronischen Kleinstbauteilen leicht in Gegenstände des täglichen Lebens eingebaut und so versteckt werden. Über die einfache Röntgen-Durchleuchtung hinaus wird der Einsatz weiterer Techniken notwendig. Im folgenden werden Methoden und wissenschaftliche Grenzen bei der Sprengstoffdetektion unter den Voraussetzungen der Einsetzbarkeit an Kontrollpunkten beschrieben und diskutiert.

Stichworte: Analytische Methoden · Gasanalyse · γ -Strahlung · Röntgenstrahlen · Sprengstoffe

1. Einleitung

Unter technischen Gesichtspunkten kann man zwei Vorgehensweisen bei der Detektion von Sprengvorrichtungen unterscheiden: 1) das Erkennen typischer Bauelemente von Sprengvorrichtungen nach deren Erscheinungsbild wie Drähte, Stromversorgung (Batterien, Akkus), Teile des Auslösemechanismus (Uhren, Drucksensoren) und Sprengzünder sowie 2) die Detektion des Explosivstoffes.

Beide Vorgehensweisen erfordern unterschiedliche Methoden^[1] und stützen sich zumeist auf eine einheitliche Bauweise der Sprengvorrichtungen. Selbstgebaute Sprengvorrichtungen mit einem unkonventionellen Bauschema sind entsprechend schwierig zu detektieren. Auf sehr ausgefallene Sprengvorrichtungen wird im Rahmen dieser Diskussion nicht näher eingegangen. Die Anwendbarkeit der vorgestellten Methoden bezieht sich auf die am häufigsten vorkommenden Sprengvorrichtungen, die aus vorwiegend industriell hergestellten Bauelementen bestehen.

Die Detektion anhand des Erscheinungsbildes (Morphologie) setzt feste, definierte Bauelemente einer Sprengvorrichtung voraus. Hierzu gehören: Energieversorgung für den Zündmechanismus (z. B. Batterien), Verdrahtung, Sprengzünder und Auslösevorrichtung. Jede dieser Komponenten enthält in der Regel metallische Teile, sofern es sich um eine elektrisch oder elektronisch betriebene Vorrichtung handelt.

Als einfachstes Ausschlußverfahren ist die Anwendung von klassischen Metalldetektoren möglich. Der Informationsgehalt dieser Technik ist allerdings zu gering (Ja/Nein-Aussage), um weitergehende Aussagen zu machen. Weitaus leistungsfähiger auf diesem Gebiet ist die klassische Röntgen-Durchleuchtung,^[2] bei der man in Abhängigkeit vom Auflösungsvermögen des jeweiligen Gerätes eine sehr gute bildliche Darstellung des Inneren eines Behältnisses als Funktion des Röntgen-Absorptionsverhaltens erhält. Mit etwas Erfahrung können anhand des Röntgen-Bildes die meisten Gegenstände des täglichen Lebens zugeordnet werden und ebenso Dinge, von denen eine Bedrohung ausgehen könnte. Das Erkennen einer Sprengvorrichtung ist für den Experten in einem nicht zu komplex gefüllten Behältnis möglich; die Verschiedenartigkeit der Konstruktionen, besonders bei improvisierten Sprengvorrichtungen, ermöglicht in den meisten Fällen aber keine sichere Zuordnung. Befinden sich innerhalb des Behältnisses mehrere aus metallischen Teilen be-

[*] Dr. P. Kolla
Bundeskriminalamt
D-65173 Wiesbaden
Telefax: Int. + 611/553-875

stehende Gegenstände oder sogar elektrische/elektronische Geräte wie Radios, Computer und Kameras, so kann das Vorhandensein einer Sprengvorrichtung auf keinen Fall sicher ausgeschlossen werden. Es werden bereits häufig Sprengvorrichtungen in derartige Geräte eingebaut, bei denen die ursprüngliche Funktionsfähigkeit – z. B. als Radio – erhalten bleibt.

Diese einfachen Betrachtungen und vor allem die nicht definierbare Bauform von improvisierten, unkonventionellen Sprengvorrichtungen haben dazu geführt, daß man sich zur Detektion auf Techniken konzentriert, die den Energieträger, den Sprengstoff, feststellen sollen. Bei der Entwicklung von Techniken zur Detektion des Sprengstoffs sind komplexe Randbedingungen zu beachten, die ein Sprengstoffdetektor erfüllen muß und die die Anwendung einiger Methoden von vornherein ausschließen. Diese Randbedingungen sind:

- Detektion des innerhalb eines geschlossenen Behältnisses befindlichen Sprengstoffs
- sichere Detektion aller Sprengstoffe
- keine falsch-positiven Alarme bei Stoffen, die keine Sprengstoffe sind
- kurze Bearbeitungszeit
- (halb-)automatische Arbeitsweise

Bei einigen Forderungen sind Kompromisse möglich, das ideale Gerät würde allerdings alle Forderungen erfüllen.

Bevor man mögliche technische Lösungen diskutiert, sind Betrachtungen zur Chemie von Sprengstoffen besonders hinsichtlich der Frage notwendig, welches Merkmal außer der Explosionsgefährlichkeit alle Sprengstoffe gemeinsam haben, das zu einer Detektion herangezogen werden kann und das die Sprengstoffe eindeutig von anderen Stoffen des täglichen Lebens unterscheidet.

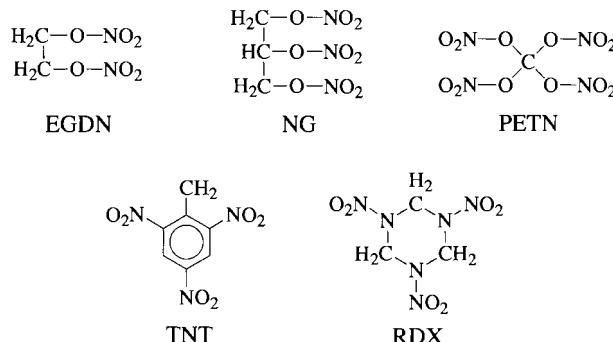
2. Allgemeiner Überblick über Sprengstoffe

Sprengstoffe sind Verbindungen, die eine sehr große Energie durch eine sehr schnelle innere chemische Reaktion freisetzen können.^[3] Diese chemische Reaktion ist eine Oxidation und läuft ohne Zugabe eines weiteren Reaktionspartners ab. Der oxidierende (Sauerstoffträger) und der reduzierende Bestandteil

(Brennstoff) können sich in verschiedenen Verbindungen (Mischung) oder in einer befinden. Sind beide im gleichen Molekül vorhanden, so ist die Reaktion schneller, und es liegt ein brisanter Sprengstoff vor. Mischungen von Sauerstoffträgern (meist anorganischen Salzen) und Brennstoffen reagieren in der Regel langsamer und sind somit weniger brisant. Die Leistungsfähigkeit solcher Mischungen kann durch den Zusatz brisanter Sprengstoffe deutlich gesteigert werden.

2.1. Brisante Sprengstoffe

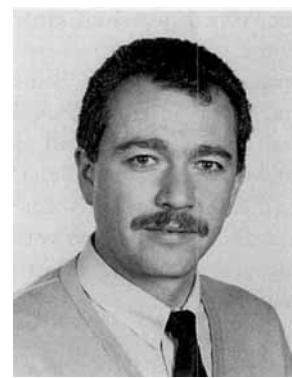
Bei brisanten Sprengstoffen handelt es sich traditionell um Nitroverbindungen. Die Nitrogruppe ist relativ einfach in organische Moleküle einführbar, und die erhaltenen Nitroverbindungen sind trotz der notwendigen hohen Zahl an Nitrogruppen relativ stabil. In Schema 1 sind typische Nitroverbindungen



Schema 1. Typische Nitroverbindungen in Sprengstoffen. EGDN = Ethylenglycoldinitrat, NG = Nitroglycerin, PETN = Pentaerythritetranitrat, TNT = Tri-nitrotoluol, RDX = Hexogen.

gezeigt, die als Sprengstoffe oder Sprengstoffkomponenten eingesetzt werden. Man unterscheidet nach Bindungsart der Nitrogruppen zwischen Salpeteräureestern (Nitroglycerin, Nitropenta), Nitraminen (Hexogen, RDX) und Nitroarenen (TNT). Unter dem Gesichtspunkt der Detektion ist die Nitrogruppe und insbesondere die Nitrogruppendichte ein besonderes Merkmal.

Peter Kolla, geboren am 17. Januar 1960, studierte von 1980 bis 1985 Chemie an der Universität des Saarlandes. Bereits gegen Ende seines Studiums lagen seine Interessen besonders auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie und der Instrumentellen Analytik. 1986 wechselte er zum Max-Planck-Institut für Kohlenforschung nach Mülheim an der Ruhr in den Arbeitskreis von Prof. Schomburg. Seine Dissertation über ein ionenchromatographisches Verfahren wurde gleichzeitig von Prof. Engelhardt, Universität des Saarlandes, betreut. Nach der Promotion und einem weiteren, kurzen Forschungsaufenthalt am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung wechselte er zum Bundeskriminalamt, wo er sich auf Explosivstoffe und unkonventionelle Sprengvorrichtungen spezialisierte. Neben seiner Tätigkeit als kriminaltechnischer Sachverständiger auf diesem Gebiet beschäftigt er sich als wissenschaftlicher Berater für die zuständigen Dienststellen mit der Detektion von Sprengstoffen im Rahmen der Luftsicherheit. Er ist durch Publikationen in Fachzeitschriften sowie zahlreiche Vorträge auf internationalen Tagungen und Workshops auf dem Gebiet der kriminaltechnischen Untersuchung und Detektion von Sprengstoffen bekannt.



2.2. Initialsprengstoffe

Initialsprengstoffe sind ebenfalls brisante Sprengstoffe, haben aber zusätzlich eine hohe Zündempfindlichkeit und unterscheiden sich chemisch von den Nitrosprengstoffen. Die am häufigsten eingesetzten Verbindungen^[4] sind: Bleitrizinat, Bleiazid, Quecksilberfulminat sowie Diazodinitrophenol. Für die Detektion kann bei den Blei- und den Quecksilberverbindungen der Schwermetallgehalt genutzt werden.

2.3. Gewerbliche Sprengstoffe

Der Begriff gewerbliche Sprengstoffe^[5] wird für Sprengstoffe verwendet, die für die zivile Anwendung, z. B. für Sprengungen in Steinbrüchen, im Bergbau, beim Tunnelbau etc., hergestellt werden. Diese Sprengstoffe müssen billig sein und ein gutes Arbeitsvermögen aufweisen, dürfen in der Regel aber keine hohen Detonationsgeschwindigkeiten aufweisen. Sie bestehen vorwiegend aus Nitratsalzen (meist Ammonsalpeter), denen Brennstoffe wie Öl oder andere Kohlenstoffträger und nach Bedarf leistungssteigende Zusätze (z. B. Sprengöle) zugemischt werden. Als Merkmal für die Detektion können die Nitratkomponente oder die leistungssteigernden Zusätze dienen.

2.4. Selbstlaborate

Für Selbstlaborate ist keine allgemeine chemische Klassifizierung möglich. Neben reinen organischen Substanzen, wie selbst hergestellten Nitroverbindungen oder Peroxiden (z. B. Triacetontrperoxid^[6]), gehören zu den Selbstlaboraten die unterschiedlichsten Mischungen von starken Oxidationsmitteln mit Brennstoffen. Die am häufigsten verwendeten Oxidationsmittel sind Nitrate, Chlorate, Perchlorate und Permanganate. Die Brennstoffe reichen von Mineralöl über Pflanzenöl und Zucker bis zu Metallpulvern, Schwefel und Phosphor. Die meisten Mischungen sind sehr empfindlich gegenüber Schlag oder Reibung, und zum Bau einer Sprengvorrichtung wird eine Verdämung benötigt. Wegen der großen Variabilität der Selbstlaborate ist eine Detektion nur durch Identifizierung der Substanz und nicht wegen eines gemeinsamen Merkmals möglich.

2.5. Treibladungspulver

Treibladungspulver^[7] sind eng verwandt mit Sprengstoffen. Der wesentliche Unterschied liegt in der Reaktionsgeschwindigkeit. Treibladungspulver brennen schnell ab, wobei die Geschwindigkeit durch Partikelgröße, Partikelgeometrie und chemische Zusätze gesteuert wird. In geschlossenen, festen Behältern

nissen sind die Treibladungspulver wie viele Selbstlaboratmischungen als Explosivstoffe verwendbar. Treibladungspulver für Munition bestehen aus Nitrocellulose, die mit Stabilisatoren, Phlegmatisierungsmitteln, Gelatinierungsmitteln und in mehrbasigen Pulvern mit Nitroglycerin und Diethylenglycoldinitrat versetzt sind. Feste Raketentreibstoffe bestehen z. B. aus starken Oxidationsmitteln wie Ammoniumperchlorat und polymeren Bindemitteln. Die Detektion von Treibladungspulvern ist im Fall der Nitrocellulosepulver über die Nitrogruppen möglich, die anderen Materialien müssen über die Substanz identifiziert werden.

3. Detektionstechniken

Die zur Sprengstoffdetektion eingesetzten Techniken sind eng mit den allgemeinen Methoden der instrumentellen chemisch-physikalischen Analytik verbunden, wobei zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze verfolgt werden: 1) Detektion durch Wechselwirkung mit Strahlung; 2) Gasanalyse von Inhaltsstoffen der Sprengstoffe. Der grundlegende Unterschied zwischen beiden Verfahren besteht darin, daß bei den gasanalytischen Verfahren tatsächlich Substanz, d. h. Moleküle aus dem zu detektierenden Sprengstoff gesammelt und verbraucht werden, wohingegen bei den Strahlungsmethoden die Detektion ohne Materialverbrauch möglich ist. Die Strahlungsmethoden sind an eine Mindestmenge real vorliegenden Sprengstoffes gebunden. Bei gasanalytischen Verfahren muß unabhängig von der tatsächlich vorliegenden Sprengstoffmenge eine Mindestmenge sammelbarer Spuren vorhanden sein.

3.1. Sprengstoffdetektion durch Wechselwirkung mit Strahlung

Auf Wechselwirkung mit Strahlung beruhende Analysenmethoden werden häufig bei Materialuntersuchungen eingesetzt, ihre Verwendung zur Detektion von Sprengstoffen ist allerdings deutlich schwieriger. Man hat es den eingangs genannten Randbedingungen zufolge nicht mit einfach präparierbaren Proben zu tun, sondern muß den in einem komplex aufgebauten Behältnis befindlichen Sprengstoff, der in beliebiger Form vorliegen kann, von außen detektieren können.

Betrachtet man die Arten der zur Verfügung stehenden Strahlungsarten und deren spezifische Wechselwirkungen mit Materie (Schema 2), so wird schnell deutlich, daß man vom analytischen Standpunkt aus gesehen vor einem Dilemma steht. Die Strahlungsarten, die wegen der geeigneten Wellenlänge eine spezifische Information über Moleküle und Bindungen liefern können, wie Mikrowellen, Infrarotstrahlung, sichtbares Licht oder UV-Strahlung, dringen wegen dieser Wechselwirkungen nicht

Wechselwirkung	Ionisierung von Atomen und Molekülen						Molekül-Schwingungen und Rotationen						Spin Orientierung Elektronen			Kerne
	Kerne	innere Schalen-elektronen	"weiche" Röntgen-Str.	Vakuum-UV	nahes UV	sichtbar	nahes IR	Infrarot	fernes IR	Mikro-wellen	Radio-wellen					
λ	γ Strahlung	Röntgen-Str.	1 nm	10 nm	200 nm	400 nm	800 nm	2.5 μ m	25 μ m	400 μ m	25 cm					

Schema 2. Strahlungsarten und deren Wechselwirkungen mit Materie.

soweit in Materie ein, daß man ein Objekt durchstrahlen könnte. Die nieder- oder höherenergetischen Strahlungen^[8] treten entweder nicht in Wechselwirkung oder lösen Elektronenübergänge im atomaren Bereich oder gar Kernreaktionen aus. Inwieweit diese Strahlungsarten dennoch zur Sprengstoffdetektion nutzbar sind wird im folgenden ausgeführt.

3.1.1. Detektion durch Radio- und Mikrowellen

Radiowellen können mit Kernspinzuständen in Magnetfeldern wechselwirken. Dieser Effekt ist die Grundlage der vielfältig genutzten Kernresonanzverfahren (NMR).^[9] Deren Anwendung zur Detektion verborgener Sprengstoffe in Behältnissen erfordert einige umfangreiche Änderungen der technischen Spezifikationen und die Wahl des geeigneten Kerns. Ernsthaftige Probleme treten durch Interferenzen mit den ebenfalls in den Behältnissen befindlichen Stoffen des täglichen Lebens wie Textilien, Kunststoffen und Lebensmitteln auf. Die klassische Messung der chemischen Verschiebung von ¹H-Kernen zur Charakterisierung organischer Verbindungen ist wegen der von diesen Interferenzen herrührenden komplexen Spektren nicht anwendbar. Spezifischer für Sprengstoffverbindungen in einer komplexen Umgebung ist die Relaxationszeit^[10] von ¹H-Kernen. Die Anforderungen an die Detektionsempfindlichkeit bei geringen Sprengstoffmengen, z. B. in Koffern, und die begrenzte Meßzeit an der Kontrollstelle führen zu vielen falsch-positiven Alarmen.^[11]

Als interessante Alternative bieten sich die vielen ¹⁴N-Kerne in Sprengstoffen an.^[12, 13] Die dafür angewendete Methode der Kern-Quadrupol-Resonanz (NQR) ist deutlich spezifischer als die ¹H-NMR-Spektroskopie, aber eine verlässliche Detektion von Sprengstoffen in unterschiedlichen Umgebungen ist nach wie vor problematisch.

Mit Mikrowellen könnte die Elektronenspinresonanz (ESR) eingesetzt werden. Diese Methode ähnelt der Kernspinspektroskopie, wobei im Unterschied hierzu die Energiezustände von Elektronen mit ungepaarten Spin für die Wechselwirkung genutzt werden. Die Anwendbarkeit der ESR auf die Detektion verborgener Sprengstoffe ist sehr begrenzt. Die meisten Sprengstoffe weisen keine ungepaarten Elektronen in ihren Molekülen auf; gelegentlich wird ein schwaches ESR-Signal wegen unbekannter Verunreinigungen erhalten. Am besten läßt sich Schwarzpulver detektieren, das ein sehr intensives ESR-Signal liefert.^[14]

Neben der Wechselwirkung mit magnetischen Eigenschaften ungepaarter Elektronen werden Mikrowellen im durchdringenden Material gestreut.^[15] Diese Mikrowellenstreuung basiert auf der makroskopischen Struktur des Materials, wobei die Dichte einen beträchtlichen Einfluß hat. Höherfrequente Mikrowellen, mit denen Informationen über die molekulare Struktur erhalten werden könnten, durchdringen in der Regel nicht die Behälterwände oder die Umgebung der Sprengstoffe.

Der größte Nachteil der Radio- und Mikrowellen liegt in der leichten Abschirmbarkeit und der einfachen Tarnbarkeit von Sprengstoffen gegen diese Strahlung. Schon eine leichte Metallfolie als Verpackung ist ausreichend. Weitere Nachteile sind: Interferenzen mit Stoffen des täglichen Lebens; enormer Anstieg der Fehlalarmrate mit der Vielfalt der zu erkennenden Sprengstoffe; Beschädigung von elektronischen Bauteilen und

Datenträgern durch die bei NMR und ESR verwendeten starken Magnetfelder; wenig brauchbare räumliche Auflösung innerhalb des durchstrahlten Behältnisses infolge der großen Wellenlänge der Strahlung.

Vorteilhaft sind jedoch die Automatisierbarkeit und die Tatsache, daß NMR und ESR molekulspezifische Informationen liefern, was die Detektion von flüssigen Sprengstoffen ermöglicht.

3.1.2. Detektion mit Röntgen- und γ -Strahlung

Unter den kurzweligen Strahlungen gehören die Röntgen- und die γ -Strahlung zu denen, die Materie durchdringen. Die Wellenlängen sind kleiner als 10 und größer als 0.001 nm.^[16] Wegen dieser kleinen Wellenlängen sind Wechselwirkungen mit chemischen Bindungen oder die Schwingungs- und Rotationsanregungen von Molekülen nicht möglich. Röntgen- und γ -Strahlen durchdringen fast alle Materialien und sind deshalb von besonderem Interesse für die Detektion verborgener Sprengstoffe.^[17]

Um die Anwendbarkeit von Röntgen-Strahlen im Detektionsbereich zu beurteilen, muß man zunächst die verschiedenen Wechselwirkungsarten und analytischen Anwendungsformen betrachten. Man kennt drei analytische Anwendungsformen.

3.1.2.1. Emission von Röntgen-Strahlung

Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß die Frequenz der von angeregten Atomen emittierten Röntgen-Strahlung charakteristisch für die Elementart sind und die Intensität proportional zur Zahl der angeregten Atome ist. Die Anregung der Atome kann durch direkten Elektronenbeschluß (direkte Emissionsanalyse) und durch Bestrahlung mit höherenergetischer Röntgen-Strahlung (Röntgen-Fluoreszenzanalyse) erreicht werden.

Der direkte Elektronenbeschluß ist auf die Sprengstoffdetektion nicht anwendbar, da die Elektronen an der Behälteroberfläche absorbiert werden und eine Durchdringung des Objektes nicht möglich ist.

Höherenergetische Röntgen-Strahlen durchdringen zwar das Objekt, so daß eine Anregung möglich ist, die resultierende Fluoreszenzstrahlung hat aber eine um den Faktor 1000 geringere Intensität als die durch Elektronenbeschluß emittierte Strahlung. Neben technischen Problemen wie der spektralen Auflösung wären somit sehr empfindliche Röntgen-Detektoren notwendig.

Organische Nitroverbindungen, die die Gruppe derbrisanten Sprengstoffe in der Hauptsache ausmachen, sind mangels Fluoreszenzintensität nicht detektierbar, da die Methode für Elemente mit Ordnungszahlen < 12 ungeeignet ist.

3.1.2.2. Absorption von Röntgen-Strahlung

Die unterschiedliche Absorptionswirkung von Materialien je nach Elementzusammensetzung, Schichtdicke und Dichte wird schon seit langem zur Darstellung des von außen nicht sichtbaren Inhaltes beliebiger Objekte eingesetzt. Die Transmission eines monochromatischen Röntgen-Strahls wird durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben [Gl. (a); I = Intensität,

$$I = I_0 \exp(\mu g t) \quad (a)$$

μ = Massenabsorptionskoeffizient, t = Materialdicke, g = Dichte].^[18] Der Massenabsorptionskoeffizient ist unabhängig vom physikalischen oder chemischen Zustand des Materials. Er hängt ab von der Energie (Wellenlänge) der Röntgen-Photonen sowie vom absorbierenden Atom und beruht auf vier physikalischen Effekten, deren Summe der gemessenen Abschwächung entspricht: a) Der photoelektrische Effekt beschreibt die Absorption eines Photons durch ein Atom und den Austritt eines Elektrons (mit einer Energie gleich der Photonenergie minus der Bindungsenergie des Elektrons). Dieser Effekt ist wichtig für schwere Elemente (hohe Ordnungszahl). b) Die klassische Streuung ohne Energieänderung wird bei höherer Energie durch den Compton-Effekt überlagert. c) Der Compton-Effekt beruht auf der Wechselwirkung zwischen einem Röntgen-Photon und einem Elektron des absorbierenden Atoms. Das Photon überträgt einen Teil seiner Energie auf das Elektron, und ein Photon geringerer Energie tritt in veränderter Richtung aus. Der Compton-Effekt ist bedeutend für leichte Elemente. d) Die Paarbildung, die Umwandlung eines hochenergetischen Photons in ein Positron und ein Elektron bei der Wechselwirkung mit dem Kern eines schweren Atoms, ist nur wichtig bei Strahlungsenergien größer als 1 MeV und wird im Abschnitt 3.1.3.1 beschrieben.

Diese Effekte können auf unterschiedliche Weise für die Sprengstoffdetektion genutzt werden. Man kann die Transmission von Röntgen-Strahlen auf der gegenüberliegenden Seite der Quelle messen (Abb. 1), oder die gestreuten Röntgen-Photonen können an anderen Stellen um das untersuchte Objekt herum detektiert werden.

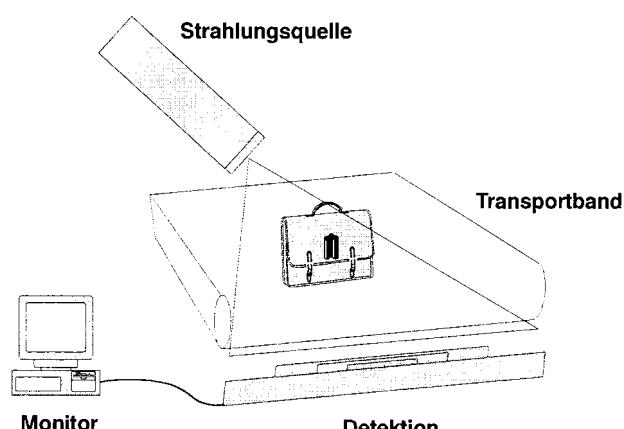


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Durchleuchtungseinrichtung.

Bei der üblichen Anwendung wird die Transmission der Röntgen-Strahlen in einem linearen Feld von Röntgen-Detektoren gemessen. Das zu untersuchende Objekt bewegt sich dabei auf einem Fließband durch die Röntgen-Strahlung. Die an Kontrollpunkten eingesetzten Röntgen-Geräte arbeiten üblicherweise mit Energien unterhalb 150 keV, so daß die ersten drei Effekte, der photoelektrische Effekt, die klassische Streuung und der Compton-Effekt zur Abschwächung beitragen.

Der höchste Informationsgehalt wäre zu erreichen, wenn jedes Flächenelement mit einer energiedispersiven Analyse unter-

sucht werden könnte. Mit den erhaltenen Spektren wäre eine qualitative Elementanalyse möglich, da der photoelektrische Effekt für die Elemente typische Absorptionskanten liefert. Die energiedispersive Analyse solcher Flächenelemente ist aber unter den Randbedingungen der Sprengstoffdetektion technisch kaum realisierbar. Zudem werden vorwiegend Informationen über Atome von Elementen mit höherer Ordnungszahl erhalten, so daß die Methode für organische Sprengstoffe wenig interessant erscheint.

Führt man eine reine Absorptionsmessung ohne Energieauflösung durch, so steht man vor dem Problem, daß die Transmission nicht allein von der Größe des Massenabsorptionskoeffizienten abhängt, sondern auch durch die Dicke und die Dichte des Materials beeinflußt wird. Dicke, gering absorbierende Materialien liefern eine ähnliche Absorption wie dünne, stark absorbierende Materialien. Um dieses Problem zu lösen, wurde die Dual-Energy-Methode eingeführt.^[19, 20] Diese ist technisch einfach zu realisieren, indem zwei Detektortypen eingesetzt werden oder ein Teil der Detektoren mit einem stärker absorbierenden Material abgeschirmt wird. Bei der Dual-Energy-Methode wird die Tatsache genutzt, daß der photoelektrische Effekt stark von der Ordnungszahl abhängt. Leichte Materialien absorbieren nur Röntgen-Photonen mit niedriger Energie, die schweren absorbieren niedrig- und höherenergetische Röntgen-Photonen. Im Verhältnis zwischen den Transmissionswerten bei hoher und bei niedriger Energie ist der Einfluß der Dicke und der Dichte somit nicht mehr enthalten, und man hat ein Maß für die Materialart. Erhält man einen hohen Wert für die Quotienten, so handelt es sich um organische Materialien, schwere Elemente geben dagegen kleine Werte.

Der Compton-Effekt kann gezielt genutzt werden, indem die Röntgen-Detektion auf der Objektseite durchgeführt wird, auf der sich die Quelle befindet (Compton-Rückstreuung^[21]). Es werden so Informationen über leichte Materialien innerhalb des Objektes erhalten, sofern diese nicht durch schwere Materialien abgedeckt sind.

Die erfolgreiche Verwendung der Röntgen-Strahlung zur Detektion verborgener Sprengstoffe ist vorwiegend auf Sprengstoffe beschränkt, die Elemente mit höherer Ordnungszahl enthalten. Hierzu zählen viele Initialsprengstoffe und Selbstlaborate mit hohem Chlor- und/oder Metallgehalt. Organische Verbindungen lassen sich nur dann unterscheiden, wenn sie Elemente mit eindeutig voneinander abweichenden Ordnungszahlen enthalten. Hierbei gibt es immer noch ausreichende Ähnlichkeiten zwischen Sprengstoffen und harmlosen Materialien. Mit neuesten Systemen, die auf dem Prinzip der Bestimmung der effektiven Ordnungszahl basieren, sind allerdings auch Abgrenzungen aufgrund geringer Unterschiede möglich.

Da in der Regel keine direkte Elementauflösung durchführbar ist und eine verlässliche Identifizierung von Sprengstoffen nicht möglich ist, können bei zu tolerant gewählten Grenzwerten viele Fehlalarme (falsch-positiv und falsch-negativ) auftreten. Der große Vorteil moderner Röntgen-Verfahren, wie der Dual-Energy-Methode, der Compton-Rückstreuung oder gar der Röntgen-Tomographie, liegt in der hervorragenden bildlichen Darstellung des Inhaltes von Objekten. Mögliche Gefahrenquellen können mit diesen Verfahren erkannt und später mit einer spezifischen Methode näher untersucht werden.

3.1.2.3. Kohärente Röntgen-Streuung

Bei dieser aus der Kristallstrukturanalyse bekannten Methode wird die kohärente Streuung von Röntgen-Strahlen an den Netzebenen kristalliner Stoffe genutzt. Röntgen-Photonen mit einer bestimmten Energie werden unter einem definierten Winkel gestreut.^[22] Der mathematische Zusammenhang wird durch das Bragg-Gesetz [Abb. 2; Gl. (b)] beschrieben (n = Ordnung

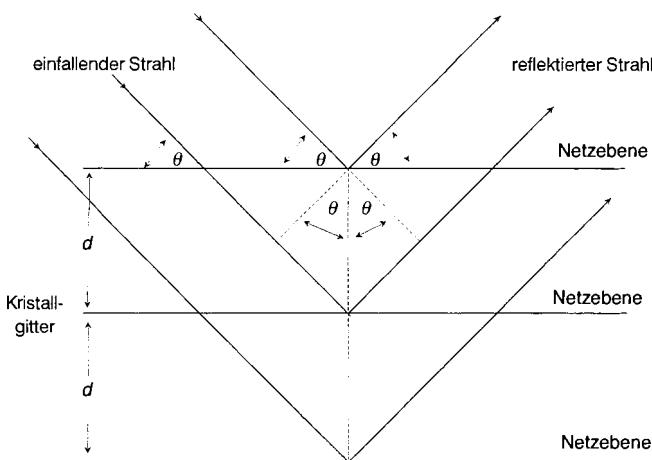


Abb. 2. Zur Röntgen-Beugung an Netzebenen von Kristallen.

des Reflexes). Ein Photon der Wellenlänge λ wird unter dem Beugungswinkel θ in einem Kristall mit dem Netzebenen-

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (b)$$

abstand d gestreut. Dies lässt sich analytisch auf zwei Wegen nutzen:

1) Mit einem monochromatischen Röntgen-Strahl wird man eine begrenzte Zahl von Streuwinkeln erhalten. Plaziert man einen Film oder ein Detektorfeld hinter die Probe, so erhält man je nach Probentyp (Pulver oder Monokristall) Linien oder Punkte in bestimmten Abständen vom Originalstrahl.

2) Mit einem polychromatischen Röntgen-Strahl kann man in einem bestimmten Abstand vom Originalstrahl Energien (Spektren) messen, die kohärent gestreut werden. Die bei der Auftragung der Intensität gegen die Wellenlänge erhaltenen Signale sind substanzspezifisch.

Die Anwendung der kohärenten Röntgen-Streuung auf das Problem der Sprengstoffdetektion bietet sehr interessante Perspektiven. Man kann mit einer durchdringenden Strahlung eine substanzspezifische Information gewinnen, die unabhängig von der elementaren Zusammensetzung ist. Zur technischen Realisierung müssen jedoch große Schwierigkeiten überwunden werden wie die Selektion der Sprengstoffspektren aus der Überlagerung der vielen Beugungsspektren, die aus dem komplex aufgebauten Behältnisinhalt resultieren, oder die Erfordernisse an exakte geometrische Einstellungen. Ein Lösungsansatz besteht in der räumlichen Auflösung des Untersuchungsobjektes in Volumeneinheiten.

3.1.3. Detektion mit γ -Strahlung – radiochemische Methoden

γ -Strahlen weisen die höchsten Energie im elektromagnetischen Spektrum auf. Sie werden durch Kernreaktionen oder

durch Beschleuniger erzeugt, und ihre Anwendung wird in der Analytischen Chemie zu den radiochemischen Methoden gezählt. Die Grenzen zwischen γ - und hochenergetischer Röntgen-Strahlung sind verschwommen. Üblicherweise zählt man Strahlung mit höheren Energien als 500 keV zur γ -Strahlung. Die analytischen Anwendungen kann man wie bei der Röntgen-Strahlung in Absorptions- und Emissionsanalysen unterteilen.

3.1.3.1. γ -Absorption

Ähnlich der Absorption von Röntgen-Photonen, bei der Photonen absorbiert werden, deren Energien ebenso groß sind wie die Elektronenbindungsenergien, werden γ -Photonen bestimmter Energie von Atomkernen absorbiert. Die aufgenommene Energie wird in Form einer Fluoreszenzstrahlung emittiert. Dieser Effekt wird als Resonanzfluoreszenz^[23, 24] bezeichnet. Die Messung der Absorption liefert Informationen über die Konzentration bestimmter Elemente im bestrahlten Objekt. Man kann z. B. den Gehalt von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff messen, deren Resonanz-Absorptions-Energien sich unterscheiden. Nachteilig sind Interferenzen mit Signalen anderer Elemente (Fehlalarme) und eine geringe Nachweisempfindlichkeit.

3.1.3.2. Paarbildung

Eine Methode zur Emissionsanalyse beruht auf der bereits erwähnten Paarbildung von höherenergetischen Photonen. Bei der Wechselwirkung zwischen einem γ -Photon mit definierter Energie und einem Atomkern wird ein Positron-Elektron-Paar gebildet, und die Photonenergie wird auf das Positron-Elektron-Paar übertragen. Ein solcher Prozess läuft vorwiegend bei schweren Elementen und Photonenergien über 1.02 MeV ab. Diese Energie entspricht der doppelten Masse eines Elektrons ($2mc^2$).^[25, 26] Umgekehrt werden die beiden ausgelöscht, wenn ein Positron ein Elektron trifft, und es werden zwei γ -Photonen mit Energien von je 0.5 MeV gebildet und in entgegengesetzter Richtung emittiert.

Die unteren Grenzenergien für die Paarbildung unterscheiden sich von Element zu Element. Sie beträgt für Stickstoff 10.8 MeV. Oberhalb dieser Energie wird eine (γ, n)-Reaktion ausgelöst, die ^{14}N in ^{13}N umwandelt, das in ^{13}C und ein Positron zerfällt. Das Positron trifft auf ein Elektron, und es entstehen zwei Photonen mit einer Energie von je 0.5 MeV, die auf gegenüberliegenden Detektoren gemessen werden können.

Die Anwendbarkeit dieser Methode hinsichtlich der Detektion von Sprengstoffen wurde intensiv erforscht.^[27, 28] Zusätzlich zu den enormen Problemen bei der Handhabung derart hoher Energien, erwies sich die Methode aber als zu wenig selektiv: Ihre Selektivität ist nicht einmal für Stickstoff ausreichend. Bei der Detektion von γ -Photonen aus der Positron-Elektron-Reaktion können neben Stickstoff auch einige andere Elemente Signale liefern.

3.1.3.3. Neutronenaktivierungsanalyse

Die vielversprechenden Neuentwicklungen bei der Sprengstoffdetektion Ende der 80er und Anfang der 90er Jahre basieren auf der Neutronenaktivierungsanalyse.^[29–32] Aus der Ra-

diochemie sind viele Anwendungen zur Elementanalyse durch Anregung mit schnellen oder thermischen Neutronen bekannt. Die Messung der dabei vorwiegend entstehenden γ -Strahlung ist für die Sprengstoffdetektion nutzbar. Die γ -Photonen werden dabei durch Einfang thermischer Neutronen oder durch inelastische Streuung von schnellen Neutronen gebildet. Bei denbrisanten organischen Sprengstoffen lassen sich lediglich die Elemente Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff nachweisen. Mögliche Reaktionstypen diese Elemente und die Energie der entstehenden Strahlung sind in Tabelle 1 aufgelistet. In Abhängigkeit von der Energie der aktivierenden Neutronen und der folgenden Reaktion kann man zwei Anwendungstypen unterscheiden: die thermische (TNA) und die schnelle Neutronenaktivierung (FNA).

Tabelle 1. Ausgewählte, durch Neutronenbeschuß ausgelöste Kernreaktionen.

Element	Reaktion	Neutronen-energie [MeV]	Energie der γ -Strahlen [MeV]
C	n,n'	> 5	4.4
N	n,n'	> 5	2.3
N	n, γ	[a]	10.8
O	n,n'	> 6.5	6.1

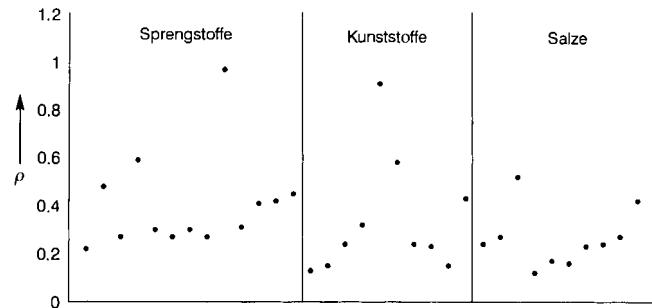
[a] Thermische Neutronen.

Zur Aktivierung mit thermischen Neutronen für die Sprengstoffdetektion wird die selektive Emission von γ -Photonen einer Energie von 10.8 MeV genutzt. Dies ist eine der höchsten Energien, die in einer derartigen Reaktion freigesetzt werden kann.^[30] Die Intensität und die räumliche Verteilung der Strahlung liefern deutliche Hinweise über die Anwesenheit von Stickstoff.^[33] Bei dieser Methode verläßt man sich auf den außergewöhnlich hohen Stickstoffgehalt von Sprengstoffen. Dies ist aber nicht unproblematisch: Einerseits gibt es Sprengstoffe, die nicht den hohen Stickstoffgehalt vonbrisanten Nitroverbindungen aufweisen, andererseits gibt es auch Stoffe des täglichen Lebens wie Polymere mit Amid- oder Urethanstruktur sowie Proteine, die ebenfalls hohe Stickstoffgehalte aufweisen. Das Problem der falsch-positiven Alarne wird in Abschnitt 4.2 diskutiert. In Tabelle 2 sind die Elementdichten einiger ausgewählter Stoffe mit hohem Stickstoffgehalt zusammengestellt. Dabei wurden nicht Durchschnittswerte für repräsentative Materialien aufgelistet, sondern der Schwerpunkt liegt auf möglichen Interferenzen bei der Stickstoffdetektion. Die Werte wurden aus den Molekulargewichten errechnet und mit den physikalischen Dichten korrigiert, um die Elementdichten pro Volumeneinheit zu erhalten. Bei den pulvelförmigen Stoffen wurden darüber hinaus die Schüttdensen berücksichtigt. Zum besseren Vergleich sind die Angaben aus Tabelle 2 auch grafisch dargestellt (Abb. 3).

Der Einsatz schneller Neutronen zur Aktivierung hat den Vorteil, daß man neben Stickstoff auch Kohlenstoff und Sauerstoff erfassen kann. Die Bildung von γ -Photonen beruht auf der inelastischen Streuung von Neutronen an den Kernen. Eine optimale Anwendung des FNA-Effektes zur Detektion verborgener Sprengstoffe in Behältnissen ist die gepulste Aktivierung mit schnellen Neutronen (PFNA). Durch den gepulsten Neutronenfluß wird die Untergrund- γ -Strahlung verringert. Koordiniert

Tabelle 2. Elementdichten ρ von Sprengstoffen und anderen stickstoffreichen Materialien.

Material	ρ_C [g mL ⁻¹]	ρ_N [g mL ⁻¹]	ρ_O [g mL ⁻¹]
PETN-Pulver	0.24	0.22	0.75
RDX-Pulver	0.21	0.48	0.55
Seismoplast	0.23	0.27	0.92
C-4	0.29	0.59	0.68
TNT-Block	0.59	0.3	0.68
EGDN	0.23	0.27	0.93
NG	0.25	0.3	1.01
Pb-Styphnat	0	0.27	0.91
Pb-Azid	0	0.97	0
Hg-Fulminat	0.26	0.31	0.35
Geosit-3 (gel. Dynamit)	0.11	0.41	0.92
Gelamon-22 (gel. Dynamit)	0.07	0.42	0.85
Ammongelit 3 (gel. Dynamit)	0.04	0.45	0.7
Triacetontrperoxid	0.41	0	0.36
Polyurethan	0.67	0.13	0.3
Nylon 6	0.76	0.15	0.17
Polyharnstoff	0.71	0.24	0.14
Polyacrylnitril	0.82	0.32	0
Melamin-Harz	0.52	0.91	0
Polyharnstoff-formaldehyd	0.5	0.58	0.33
Polyacrylamid	0.61	0.24	0.27
Polyethylacrylnitril	0.79	0.23	0
Polyvinylpyrrolidon	0.78	0.15	0.17
Polyvinylidencyanid	0.74	0.43	0
Eiweiß	0.67	0.24	0.21
Ammoniumcarbonat	0.12	0.27	0.63
Ammoniumchlorid	0	0.52	0
Ammoniumcitrat	0.16	0.12	0.5
Ammoniumperoxydisulfat	0	0.17	0.79
Ammoniumdihydrogenphosphat	0	0.16	0.72
Ammoniummonohydrogenphosphat	0	0.23	0.53
Ammoniumsulfamat	0	0.24	0.42
Ammoniumsulfat	0	0.27	0.63
Harnstoff	0.18	0.42	0.24
Urotropin	0.46	0.36	0

Abb. 3. Stickstoffdichte (●) [g mL⁻¹] von Sprengstoffen und anderen stickstoffreichen Materialien.

man die zeitliche Folge des Neutronenpulses, die γ -Photonen-Detektion und die Lage des Objektes auf einem Fließband, so kann man eine räumliche Auflösung erhalten. So liefert die optimale Anwendung der PFNA-Methode Informationen über die C-, N- und O-Dichten und deren Verhältnisse zueinander sowie die Ortung in einer Volumeneinheit von $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$.^[34, 35]

Die PFNA-Methode liefert gegenüber der TNA-Methode weitaus mehr Informationen, wodurch die Sicherheit der Detektion steigt. Allgemein steht die Anwendung der γ -Strahlungsmethoden zur Sprengstoffdetektion in einem schlechten Verhältnis zum technischen und finanziellen Aufwand. Die γ -Absorptionsanalyse liefert lediglich unselektiv Informationen zu allgemeinen Elementkonzentrationen und ist ungeeignet für organische Sprengstoffe. Die γ -Emissionsanalyse, sofern durch γ -Photonen

induziert, liefert ebenfalls nur unselektiv Informationen, da gleiche Photonenenergien für unterschiedliche Elemente gemessen und nur über die Anregungsschwelle unterschieden werden können. Bei der Detektion von Stickstoff werden auch mit Elementen wie Kupfer, Silber und Gold Signale erhalten.

Die thermische Neutronenaktivierung liefert zwar sehr selektiv den Stickstoffgehalt, dieser ist allerdings kein spezifisches Merkmal von Sprengstoffen. Die Aktivierung mit gepulsten schnellen Neutronen liefert die Elementverhältnisse zwischen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie deren räumliche Verteilung, und weist damit den höchsten Informationsgehalt auf.

Ein bedeutendes Hindernis, das gegen die allgemeine Einführung von γ -Strahlungstechniken spricht, ist die Erzeugung und Verwendung der hochenergetischen Strahlung sowie der Neutronen. Man benötigt aufwendige Abschirmungen und Schutzmaßnahmen, die in der Regel sogar mit baulichen Veränderungen an einem Kontrollpunkt verbunden sind. Die notwendigen Neutronenquellen wie ^{252}Cf oder Deuterium-Tritium führen zu weiteren Problemen.

3.2. Detektion gasförmiger Inhaltsstoffe

Die Sprengstoffdetektion über die Analyse gasförmiger Inhaltsstoffe unterscheidet sich grundlegend von der Detektion über Wechselwirkung mit Strahlung.^[36, 37] Man wählt für dieses Detektionsprinzip auch den Begriff „Dampfdruckdetektion“ (explosive vapor detection, EVD), da man in den Anfängen dieser Technik allein die gasförmigen Ausdünstungen anhand des Dampfdrucks analysierte. Heute erfäßt man – je nach Auslegung der Probenahme und Probenzuführung – auch partikelförmige Spuren an Stäuben und Mikropartikeln des Sprengstoffes. Bei dieser Detektionsart ist man auf jeden Fall darauf angewiesen, daß Substanz aus dem Sprengstoff gesammelt und einer chemischen Analyse zugeführt werden kann, unabhängig davon, ob gasförmige Stoffe, Tröpfchen oder Partikel vorliegen. Entsprechend sind der Untersuchungsablauf und der Zeitaufwand völlig verschieden von der Art der Strahlungsdetektion. Zunächst stellt sich aber die Frage, welche chemischen Substanzen überhaupt aus dem Sprengstoff freigesetzt werden können und darüber hinaus für Sprengstoffe spezifisch sind. Erst mit dieser Kenntnis kann man geeignete analytische Methoden auswählen.

3.2.1. Sprengstoffspezifische Komponenten zur Dampfdruckdetektion

Ein wesentlicher Parameter für diese Betrachtung ist der Dampfdruck typischer Komponenten. Der Dampfdruck spielt deshalb eine Rolle, da eine Detektion auch ohne Partikel- oder Tröpfchenübertragung während des Verpackungsvorgangs möglich sein sollte. Diese Oberflächenkontamination erleichtert selbstverständlich den Detektionsvorgang mit spurenanalytischen Methoden deutlich. Da fast alle der in Frage kommenden spurenanalytischen Methoden nach dem Prinzip der Gasanalyse arbeiten, ist auch im Kontaminationsfall der Dampfdruck der Komponenten zu betrachten.

Die für Sprengstoffe charakteristischen Komponenten sind nur die Explosivstoffe selbst, deren Summenanteil in der Regel

über 80 % liegt. Auch bei gemischten gewerblichen Sprengstoffen liegen die Einzelanteile z. B. von Nitroverbindungen selten unter 5 %. Der niedrige Dampfdruck anorganischer Salze beschränkt die Betrachtung der in Frage kommenden Verbindungen, sieht man einmal von Initialsprengstoffen und Selbstlaboraten ab, auf die organischen Nitroverbindungen (siehe oben). In Tabelle 3 sind diese typischen Nitroverbindungen und deren Dampfdrücke zusammengestellt.^[38]

Tabelle 3. Dampfdrücke von reinen Explosivstoffen.

Explosivstoff	Dampfdruck [ppt (v/v)]
EGDN	100 000 000
NG	580 000
DNT	56 000
TNT	9500
PETN	18
RDX	6

Wie bereits der für den Menschen leicht wahrnehmbare Geruch zeigt, weisen die Sprengöle Nitroglycerin (NG) und Nitroglycol (Ethylenglycoldinitrat, EGDN) einen deutlich höheren Dampfdruck (ppm-Bereich) auf als die übrigen Verbindungen. Die Sprengöle sind auch leicht ohne komplizierte Techniken detektierbar. Die Detektion von DNT oder TNT erfordert bereits bessere und vor allem empfindlichere Methoden. Die Dampfdrücke von Nitropenta und Hexogen liegen derart niedrig (unterer ppt-Bereich), daß diese Komponenten auch mit aufwendigen Methoden kaum detektierbar sind. Da die Anteile der Einzelkomponenten in gemischten Sprengstoffen oft unter 50 % liegen und diese mit Bindemitteln versetzt sind, erniedrigt sich der Dampfdruck entsprechend.

Das größte Hindernis für die Dampfdruckdetektion ist jedoch die üblicherweise vorhandene, offensichtliche oder als Tarnung gedachte Verpackung. Grob abgeschätzt verringert sich der Gleichgewichtsdampfdruck etwa um den Faktor 1000. Ein einigermaßen funktionstüchtiges System muß demnach eine Empfindlichkeit im unteren ppt-Bereich aufweisen. Bei dieser Betrachtung werden absichtlich keine Diffusionsvorgänge oder Absorptionsvorgänge berücksichtigt, da diese zu stark material- und zeitabhängig sind, um sie abschätzen zu können.

3.2.2. Detektionsmethoden

Die Erfordernisse der Dampfdruckdetektion führen direkt zu den gasanalytischen Methoden. Die notwendige Empfindlichkeit und Selektivität der Systeme schränkt die Zahl der zu Verfügung stehenden Methoden ein. Es muß ein besonderer Schwerpunkt auf die Selektivität der Systeme gelegt werden. Neben den möglichen Explosivstoffen mit Konzentrationen im Spurenbereich treten weitere Substanzen in beträchtlichen Mengen auf und gelangen in die gasanalytische Untersuchung. Diese Substanzen aus Stoffen des täglichen Lebens können Explosivstoffe vortäuschen oder deren Detektion überdecken. Ein selektives Detektionssystem muß, wie die Methoden der Strahlungsdetektion, auf charakteristische Eigenschaften von Explosivstoffen ansprechen.

3.2.2.1. Massenspektrometrie

Die wohl bekannteste gasanalytische Spurenanalytik ist die Massenspektrometrie, mit der Verbindungen anhand typischer Fragmentierungen oder anhand ihres Molekulargewichtes identifiziert werden können. Die bekannten massenspektrometrischen Methoden unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich Ionisierung und Probenzufuhr, sondern im wesentlichen in der Art der Dispersionstechnik (Magnetfeld, Quadrupol, Flugzeit). Die analytische Leistungsfähigkeit aller Systeme ist sehr hoch, und man kann eine große Menge an verarbeitbarer Informationen erhalten. Im Bereich der Sprengstoffspurenanalyse hat die ausschließliche Anwendung als Labormethode allerdings gezeigt, daß für einige Explosivstoffe die Selektivität nicht ausreicht.^[39] Besonders bei einfachen Salpetersäureestern wie EGDN, NG und PETN treten Probleme auf, da diese Substanzen nicht in signifikanter und unverwechselbarer Weise fragmentieren. Auch durch die übliche Kopplung mit der Gaschromatographie als vorangeschaltetem Trennsystem ist es nicht möglich, die sehr komplexen Gemische ausreichend aufzutrennen, um Überlagerungen mit Stoffen des täglichen Lebens auszuschalten. Darüber hinaus stehen oft mäßige Empfindlichkeit und hohe Kosten der Anwendung der klassischen Massenspektrometrie zur gasanalytischen Sprengstoffdetektion entgegen.

3.2.2.2. Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie

Die Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS) ähnelt der Flugzeit-Massenspektrometrie, mit dem Unterschied, daß diese im Hochvakuum, jene aber bei Atmosphärendruck durchgeführt wird. Bei diesem vergleichsweise hohen Druck werden die Ionen nicht aufgrund ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses getrennt, vielmehr hat der Stoßquerschnitt einen wesentlichen Einfluß auf die Flugzeit. IMS-Analysensysteme sind besonders interessant für die Sprengstoffdetektion wegen ihrer hohen Empfindlichkeit im Spurenbereich für Verbindungen mit Elektronen-Einsang-Eigenschaften, wie Nitroverbindungen. Die Ionisation wird ähnlich wie in einem Elektronen-Einsang-Detektor (ECI) durchgeführt.^[40]

Die Selektivität guter IMS-Geräte basiert auf der Kombination der selektiven Ionisierung und der Detektion unter ausgewählten Drift-Bedingungen. Die einfachen IMS-Systeme mit einfacher Ionisierung der Umgebungsluft und Detektion einzelner Signale führen noch zu vielen Fehlalarmen wegen Überlagerungen mit Stoffen des täglichen Lebens. Bei besseren IMS-Systemen werden mehrere Signale detektiert, die nach Reaktionen mit speziellen Drift-Gasen auftreten. Hierbei entstehen aus einem Sprengstoffmolekül z. B. durch Protonenabstraktion ($M - H$)⁻-Ionen, durch Reaktion mit dem chlorhaltigen Trägergas ($M + Cl$)⁻-Ionen sowie mit Nitraten ($M + NO_3$)⁻-Ionen. So führt die Kombination verschiedener selektiver Schritte zur spezifischen Identifizierung.

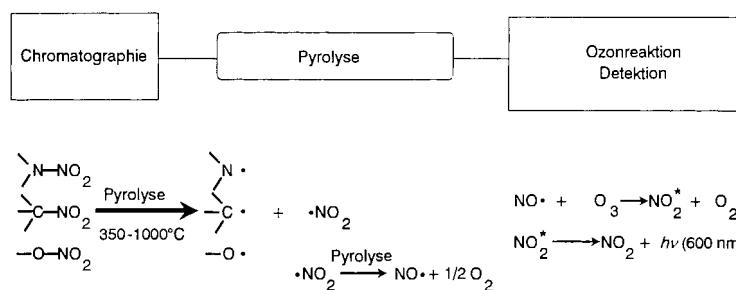
Die IMS-Technik eignet sich sehr gut zur Detektion organischer Sprengstoffe. Ein besonderer Vorteil liegt in der erweiterten Möglichkeit zur Detektion von Sprengstoffen ohne Nitrogruppen, wie selbsthergestellten Peroxiden.

3.2.2.3. Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion

Die Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion ist eine allgemein bekannte Methode der Spurenanalytik.^[41] Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist sehr nachweisempfindlich für Verbindungen mit elektronegativen funktionellen Gruppen, z. B. für Chloride, Ester und Nitroverbindungen. Der ECD besteht aus zwei Elektroden, zwischen denen das zu analysierende Gas hindurchströmt. Eine Elektrode ist mit einem Radioisotop beschichtet (⁶³Ni), das hochenergetische Elektronen emittiert. Diese liefern große Mengen an sekundären thermischen Elektronen im Trägergas, die an der gegenüberliegenden positiven Elektrode gesammelt werden. Verbindungen mit Elektroneneinfang-Eigenschaften reagieren mit den thermischen Elektronen und verringern so den Stromfluß, was als elektrisches Signal gemessen wird. Da die gaschromatographische Trennung unter üblichen Laborbedingungen für den Einsatz als Sprengstoffdetektor zu langsam ist, werden die hierfür konstruierten GC-ECD-Systeme meist mit sehr kurzen Trennkapillaren und hohen Gasströmen betrieben. Temperaturprogramme werden entweder äußerst schnell durchlaufen, oder die Systeme arbeiten isotherm bei höherer Temperatur. Die Geräte können meist zu relativ günstigen Preisen gebaut werden, führen aber wegen der geringen Selektivität des ECD zu hohen Fehlalarmraten und sind sehr störfest gegenüber Überladungen mit Fremdstoffen.

3.2.2.4. Gaschromatographie mit Chemolumineszenzdetektion

Die Gaschromatographie mit Chemolumineszenzdetektion wird sehr erfolgreich in der Spurenanalytik von Explosivstoffen im forensischen Bereich eingesetzt.^[42] Die GC-Chemolumineszenz ist sehr empfindlich und für Nitroverbindungen sehr selektiv.^[43] Das Funktionsprinzip beruht auf der Bildung von Stickstoff bei der Pyrolyse von Nitroverbindungen (Schema 3). Das



Schema 3. Chemolumineszenzdetektion von Nitroverbindungen.

Stickstoff wird in einer Detektionskammer mit Ozon zur Reaktion gebracht, wobei sich elektronisch angeregtes Stickstoffdioxid bildet, das Photonen der Wellenlänge 600 nm liefert. Diese werden in einem Photomultiplier detektiert. Durch diese Detektionsart können nur GC-Signale von Nitro- und Nitrosoverbindungen registriert werden, die in einer Pyrolyse Stickstoff bilden. Die Anforderungen an die gaschromatographische Trennung ähneln denen bei der Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion. Auf dem Markt ist zur Zeit nur ein sehr teures, aber gut funktionierendes Gerät erhältlich, das nach diesem Detektionsprinzip arbeitet.

3.2.3. Probenahme

Der wichtigste und zeitaufwendigste Arbeitsschritt beim Einsatz von „Schnüffeldetektoren“ ist die Probenahme.^[44-46] Der in Spuren vorliegende Sprengstoff muß gesammelt und in das Analysensystem überführt werden. Ein Beispiel für eine Schnüffeldetektion ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Die Auf-

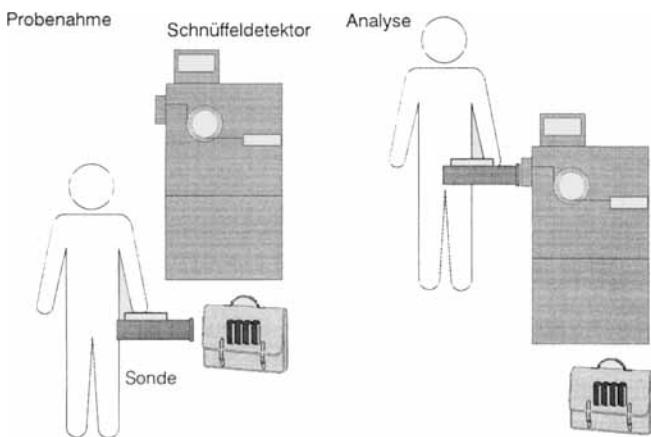


Abb. 4. Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei einer Schnüffeldetektion.

gabe, so viel wie möglich von allen möglichen Spurenformen einzusammeln, erfordert eine mechanisch unterstützte Probenahme. Saugt man nur Luft auf, werden viele Sprengstoffe nicht erfaßt, oder die gesammelte Menge ist zu gering. Erfahrungen aus der forensischen Spurenanalyse von Explosivstoffen haben gezeigt, daß diese oft sehr stark an Oberflächen kleben. Sie werden mit lösungsmittelfeuchter Watte aufgenommen.^[47] Diese Probenahme für forensische Untersuchungen ist vorwiegend mechanisch, da die Sprengstoffpartikel während des Wischens nicht gelöst werden. Das Lösungsmittel hilft lediglich zu einer besseren Ablösung von der Oberfläche und Haftung an der Watte.

Eine ähnliche leicht modifizierte Probenahme ist auch für die Schnüffeldetektion am besten geeignet. Die Oberfläche kann mit einem Papiertuch abgewischt werden, das dann untersucht wird. Größere Mengen an Lösungsmitteln müssen dabei selbstredend vermieden werden. Das Papiertuch kann zur Überführung der Probe im Analysensystem erhitzt und in ein Absorptionsteil überführt oder der Dampf direkt in die Gasanalyseapparatur geleitet werden. Bei Überführung in das Gasanalyse-System müssen durch speziell geheizte Luftfilter lose Staubpartikel, Fasern und sonstige Verunreinigungen zurückgehalten werden.

Die Optimierung der Probenahme ist ein wesentlicher Punkt, da diese die Empfindlichkeit des Systems entscheidend beeinflußt. So wird auch bei der Auswahl eines geeigneten Schnüffeldetektors immer das Gesamtsystem aus Probenahme und Gasanalysemethode getestet werden müssen.

4. Diskussion

Die Diskussion über Sprengstoffdetektionssysteme umfaßt immer zwei grundlegende Aspekte: die Fähigkeit versteckte Sprengstoffe zu detektieren und die Zahl der dabei auftretenden falsch-positiven Alarme.

Beide Fragen werden stark beeinflußt vom Zeitbedarf, vom technischen Aufwand und von den Kosten. Wie bereits beschrieben, kann man die beiden unterschiedlichen Verfahren, Wechselwirkung mit Strahlung und Dampfdruckdetektion, kaum miteinander vergleichen. Die Geräte für die Strahlungsmethoden werden zur Anwendung auf große Mengen an zu untersuchenden Gegenständen entwickelt, wie zur Gepäckkontrolle an Flughäfen. Die Arbeit mit Schnüffeldetektoren ist sehr zeitaufwendig und nicht automatisierbar. Sie sind gut zur Kontrolle einzelner verdächtiger Gegenstände geeignet. Schnüffeldetektoren sollten weitestgehend transportabel sein, wohingegen die Geräte für die Strahlungsmethoden an festen Punkten installiert werden können. Kein System kann das andere vollständig ersetzen.

4.1. Positive Erkennung von Sprengstoffen

Die Diskussion des richtigen Erkennens von Sprengstoffen (das Nichterkennen wäre ein falsch-negativer Alarm) ist nur im Zusammenhang mit der chemischen Natur der Sprengstoffe und vor allem mit dessen Verwendungshäufigkeit möglich. Die meisten kommerziell erhältlichen und militärischen Sprengstoffe wie Nitrate und Nitroverbindungen haben einen hohen Stickstoffgehalt. Ebenso enthalten viele Initialsprengstoffe Stickstoff, sie müssen aber nicht gleichzeitig Nitroverbindungen sein. Initialsprengstoffe sind überwiegend salzartig und haben nahezu keinen messbaren Dampfdruck. Bei Selbstlaboraten ist die Variabilität viel höher. Stickstoff oder Nitrogruppen sind lediglich vertreten, wenn Nitrate als Oxidationsmittel benutzt oder brisante Nitroverbindungen synthetisiert werden. In der Gruppe der Selbstlaborate ist die Bedrohung durch stickstofffreie Explosivstoffe nicht vernachlässigbar.

Es werden auch nicht immer festwandige Behältnisse zur Verdämmung benötigt, wie bei Chlorat-Zucker-Mischungen. So sind Mischungen aus Perchloration und Aluminium oder aus Chlorat und Phosphor auch ohne Verdämmung detonationsfähig. Bestimmte organische Peroxide weisen sogar ähnliche Eigenschaften wie brisante Nitroverbindungen auf und sind oft sogar leichter initiierbar.

Die positive Erkennung von Explosivstoffen kann sich demnach wie bei vielen Strahlungstechniken nicht allein auf die Detektion hoher Stickstoffdichten oder überhaupt auf die Elementerkennung stützen. Eine verlässliche Detektion ist nur durch Analyseverfahren möglich, mit denen molekultypische Merkmale erkannt werden. Bei den Strahlungstechniken stehen daher wegen der geforderten Durchleuchtbarkeit nur die mit Kernresonanzmethoden (große Wellenlängen) und die Röntgenstreuung (kurze Wellenlängen) zur Verfügung. Bei den Schnüffeldetektoren können zumindest molekulspezifische Wechselwirkungen im chromatographischen Trennsystem und Eigenschafts-spezifische Detektoren genutzt werden.

4.2. Falschalarme

Die Falschalarme (falsch-positiven Alarme) sind ein wesentliches Problem im Alltagsbetrieb von Sprengstoffdetektoren. Jedem Alarm, bei dem ein sprengstoffverdächtiger Gegenstand identifiziert wird, folgen entsprechende Maßnahmen, die oft sehr zeitaufwendig sind und den weiteren Betrieb empfindlich

stören. Die Fehlalarme stehen in eindeutigem Zusammenhang mit der Selektivität der Methode. Die Forderung nach Detektion aufgrund molekulärer Merkmale steht auch hier wie bei der positiven Erkennung im Vordergrund. Inwieweit die einzelnen Detektionsprinzipien die Forderung nach geringer Fehlalarmrate erfüllen, wurde bereits bei der Beschreibung der einzelnen Methoden diskutiert.

Nur folgende Verfahren basieren also auf molekulärer Merkmalen: bei den Strahlungstechniken die Kernresonanzmethoden und die Röntgen-Streuung, bei den Schnüffeldetektoren die Massenspektrometrie, die Ionenmobilitätsspektrometrie sowie indirekt die Gaschromatographie mit Chemolumineszenzdetektion.

5. Schlußfolgerungen

Die Detektion verborgener Sprengstoffe erfordert anspruchsvolle technische Systeme. Die grundlegende Methode basiert auf Erfahrungen aus der Instrumentellen Analytischen Chemie. Die Anpassung an die spezielle Problematik der Sprengstoffdetektion schränkt die Zahl der anwendbaren Verfahren stark ein. Die Vorauswahl möglicher Methoden kann anhand theoretischer Betrachtungen getroffen werden, die tatsächliche Einsetzbarkeit zeigt sich aber erst im praktischen Test mit komplexen Objekten. Die stärksten Einschränkungen resultieren aus der Erfordernis der schnellen Kontrolle von geschlossenen Behältnissen. Das beste Beispiel für die hohen Anforderungen an Sprengstoffdetektionssysteme ist die Gepäckkontrolle an Flughäfen.

Die Detektionssysteme können in zwei Klassen eingeteilt werden: die Detektion durch Wechselwirkung mit Strahlung und die chemische Analyse von austretenden Inhaltsstoffen der Sprengstoffe (Schnüffeldetektion). Bei den Systemen mit Strahlungsdetektion wird wegen der erforderlichen Durchdringung der Objekte niederenergetische Strahlung wie Radiowellen oder sehr hochenergetische Strahlung wie Röntgen- oder γ -Strahlung verwendet. Sofern die Elementverteilung (z. B. die Stickstoffdichte) detektiert werden kann, weisen diese Verfahren allerdings viel zu hohe Fehlalarmraten (falsch-positive Alarne) auf.

Eine sinnvolle selektive Sprengstoffdetektion ist nur mit molekulärspezifischen Verfahren wie Kernresonanzspektroskopie oder Röntgen-Beugung möglich. Die modernen Röntgen-AbSORPTIONSverfahren sind trotz ihrer Untauglichkeit zur selektiven Sprengstoffdetektion hervorragend zur bildlichen Darstellung des Inhaltes von Behältnissen geeignet.

Die brauchbaren Schnüffeldetektoren detektieren nicht nur gasförmige Inhaltsstoffe der Sprengstoffe, sondern man kann mit deren Probenahme- und Analyseneinrichtung auch Partikel, Sprengstoffe auf Partikeln sowie Tröpfchen sammeln und analysieren. Entscheidend für den Erfolg dieser Methode ist aber, ob überhaupt Sprengstoffsubstanz in irgendeiner Form aus einem geschlossenen Objekt heraus aufgelesen werden kann.

Die Leistungsfähigkeit der Schnüffeldetektion kann in Zukunft deutlich gesteigert werden, wenn entsprechend einer bestehenden Konvention der International Civil Aviation Organization (ICAO) die schwer detektierbaren Plastik- und Folien-sprengstoffe mit leichter verdunstbaren Zusatzstoffen (wie Dimethyldinitrobutan) versetzt werden, um die Sprengstoffe leichter detektieren zu können. Dies bedarf jedoch einer gesetzlichen

Regelung in allen Ländern, in denen Plastik- und Foliensprengstoffe hergestellt werden.

Auf dem gewerblichen Markt gibt es viele Sprengstoffdetektoren, jedoch steht bis jetzt kein Gerät zur Verfügung, mit dem alle möglichen Sprengstoffe in beliebigen Mengen und Formen sicher und ohne Fehlalarme detektiert werden können. Die derzeit beste Lösung ist sicher immer noch die Kombination aus mehreren Systemen, wie der hochauflösenden Röntgen- sowie Dual-Energy-Detektion zur Vorselektion, einer weiteren Durchstrahlungsmethode zur Eingrenzung und der Schnüffeldetektion zur Endkontrolle.

Ein eingegangen am 1. Juli 1996 [A177]

- [1] a) *Proc. 3rd Int. Symp. Analysis and Detection of Explosives*, Mannheim, 1989; b) F. Conrad in Lit. [1a], S. 1-1.
- [2] a) *Proc. 1st Int. Symp. on Explosive Detection Technology*, Atlantic-City, USA, 1991; b) M. Robinson, P. Evans in Lit. [2a], S. 232.
- [3] a) J. Köhler, R. Meyer, *Explosivstoffe*, VCH, Weinheim, 1991; b) Lit. [3a], S. 125.
- [4] Lit. [3a], S. 3.
- [5] Lit. [3a], S. 174.
- [6] Lit. [3a], S. 148.
- [7] Lit. [3a], S. 330.
- [8] a) W. Finkelnburg, *Einführung in die Atomphysik*, Springer, Berlin, 1967; b) Lit. [8a], S. 47.
- [9] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 1979, S. 100.
- [10] a) *Advances in Analysis and Detection of Explosives* (Hrsg.: S. Yinon), Kluwer, Dordrecht, 1993; b) J. D. King, A. DeLosSantos in Lit. [10a], S. 351.
- [11] J. D. King, A. DeLosSantos, C. I. Nicholls, W. L. Rollwitz in Lit. [2a], S. 478.
- [12] A. N. Garroway, J. B. Miller in Lit. [2a], S. 435.
- [13] M. L. Buess, A. N. Garroway, J. B. Miller, J. P. Yesinowski in Lit. [10a], S. 361.
- [14] E. H. Poindexter, H. A. Lenpold, R. H. Wittstruck in Lit. [2a], S. 493.
- [15] D. G. Falconer, D. G. Watters in Lit. [2a], S. 486.
- [16] Lit. [8a], S. 50.
- [17] L. Grodzins in Lit. [2a], S. 201.
- [18] a) C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer, Berlin, 1977; b) Lit. [18a], S. 470.
- [19] K. W. Dolan, R. W. Ryon, D. J. Schneberk, H. E. Martz, R. D. Rikard in Lit. [2a], S. 252.
- [20] K. D. Krug, J. A. Stein in Lit. [2a], S. 282.
- [21] D. Schaefer, M. Annis, M. Hacker in Lit. [2a], S. 269.
- [22] Lit. [18a], S. 461.
- [23] F. Metzger, *Prog. Nucl. Phys.* **1989**, 7, 54.
- [24] Lit. [8a], S. 255.
- [25] Lit. [18a], S. 470.
- [26] Lit. [8a], S. 315.
- [27] J. R. Clifford, R. B. Miller, W. F. McCullough, W. K. Tucker in Lit. [1a], S. 7-1.
- [28] H. W. Pongratz in Lit. [2a], S. 319.
- [29] T. Gozani, R. E. Morgado, C. Seher, *J. Energy Mat.* **1986**, 4, 377.
- [30] T. Gozani, R. Morgado, C. Seher in Lit. [1a], S. 36-1.
- [31] T. Gozani, P. M. Shea in Lit. [10a], S. 335.
- [32] T. Gozani in Lit. [2a], S. 27.
- [33] S. B. Buchsbaum, D. Knize, L. Feinstein, J. Bendahan, P. Shea in Lit. [2a], S. 70.
- [34] Z. P. Sawa, T. Gozani in Lit. [2a], S. 82.
- [35] G. Vourpoulos, F. J. Schultz, J. Kehayias in Lit. [2a], S. 104.
- [36] D. Fetterolf in Lit. [1a], S. 33-1.
- [37] L. Elias, P. Neudorf in Lit. [2a], S. 43-1.
- [38] B. C. Dionne, D. P. Rounbehler, E. K. Achter, J. R. Hobbs, D. H. Fine, *J. Energy Mat.* **1986**, 4, 447.
- [39] T. Tamiri, S. Zitrin, S. Abramovich-Bar, Y. Bamberger, J. Sterling in Lit. [10a], S. 335.
- [40] L. L. Danylewych-May, C. Cumming in Lit. [10a], S. 335.
- [41] J. Yinon, S. Zitrin, *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives*, Wiley, Chichester, 1993, S. 46.
- [42] D. H. Fine, *Proc. 1st Int. Symp. on Analysis and Detection of Explosives*, FBI Academy, Quantico, USA, 1983, S. 159.
- [43] P. Kolla, *J. Forensic Sci.* **1991**, 36, 1342.
- [44] A. Jenkins, W. McGann, K. Ribeiro in Lit. [2a], S. 532.
- [45] E. A. Bromberg, A. L. Carroll, F. W. Fraim, D. P. Lieb in Lit. [2a], S. 552.
- [46] F. W. Fraim, E. K. Achter, A. L. Carroll, E. Hainsworth, A. D. Little in Lit. [2a], S. 559.
- [47] P. Kolla, A. Sprunkel, *J. Forensic Sci.* **1995**, 40, 406.