

Marta Magdzińska
Grażyna Kucyłyma

Praktyczne aspekty związane z oględzinami miejsca zdarzenia z użyciem nadtlentków acetonu i urotropiny. Badania zabezpieczonych śladów

Wstęp

Nadtlenki acetonu (TATP) i urotropiny (HMTD) zaliczane są do organicznych związków chemicznych mających w swojej strukturze co najmniej dwa atomy tlenu połączone ze sobą wiązaniem chemicznym – jest to tzw. grupa nadtlenkowa lub grupa peroxy (-O-O-). Nadtlenki są związkami łatwopalnymi, stwarzającymi duże niebezpieczeństwo wybuchu, co wynika z ich budowy chemicznej. Podwójny tlen w grupie nadtlenkowej sprawia, że jest ona chemicznie niestabilna, może się łatwo rozkładać, wytwarzając szybko dużą ilość ciepła, co powoduje podwyższenie temperatury. Nadtlenki organiczne palą się bardzo szybko i intensywnie, ponieważ energia wyzwalam jest wskutek rozpadu wysokoenergetycznych wiązań nadtlenkowych. Z rozkładem nadtlentków organicznych związane są dwa pojęcia: deflagracja, czyli szybkie spalanie oraz detonacja. Deflagracja i detonacja są chemicznie podobnymi procesami, w detonacji jednak szybkość palenia jest większa od prędkości, z jaką rozchodzi się fala dźwiękowa. Ta naddźwiękowa prędkość powoduje powstanie fali uderzeniowej, której prędkość wynosi od 2000 do 9000 metrów na sekundę i to niezależnie od ciśnienia zewnętrznego. Natomiast szybkość deflagracji rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia [1]. TATP i HMTD charakteryzują się krótkim czasem przejścia procesu spalania w detonację. Pełną detonację osiągają w niewielkiej masie materiału (od setnych do dziesiątych części grama, zależnie od ich czystości). TATP i HMTD odznaczają się bardzo dużą wrażliwością na bodźce zewnętrzne, zarówno mechaniczne – nakłucie, tarcie, uderzenie, zgniecenie, jak i ognia otwartego – iskry elektrycznej czy rozżarzonej spirali. Właściwości te skłaniają do umieszczenia nadtlentków w grupie inicjujących materiałów wybuchowych [2].

W ostatnich latach w województwie pomorskim zaobserwowano wzrost liczby oględzin miejsc związanych z domową produkcją nadtlentków urotropiny (HMTD) i acetonu (TATP). Nadtlenki te produkowane były w niewielkich ilościach (do kilku gramów) przez młodych ludzi, pasjonatów, w celach eksperymentalnych, niezwiązanych z typową działalnością przestępczą. O wyborze nadtlentków zdecydowały takie czynniki jak: łatwy dostęp do odczynników chemicznych, niskie koszty oraz

nieskomplikowane metody wytwarzania dostępne między innymi w Internecie. Otrzymane nadtlenki wykorzystywane były do produkcji samodiałowych zapalników służących do pobudzania różnych mieszanin pirotechnicznych oraz prochu czarnego. Ekspersi Laboratorium Kryminalistycznego Komendy Wojewódzkiej Policji w Gdańsku uczestniczyli w oględzinach miejsc produkcji nadtlentków, w oględzinach miejsc po wybuchu samodiałowych urządzeń wybuchowych, do pobudzania których służyły zapalniki elaborowane nadtlenkami oraz w oględzinach miejsc neutralizacji nadtlentków przez funkcjonariuszy SPAP. W każdym z tych przypadków pobrano do badań laboratoryjnych próbki nadtlentków oraz próbki gleby po wybuchu zapalników, które następnie poddano badaniom analitycznym.

Metody badawcze wykorzystane do identyfikacji nadtlentków

Za pomocą prób uderzeniowych można przeprowadzić wstępną identyfikację nadtlentków acetonu i urotropiny, wykorzystując ich wrażliwość na bodźce zewnętrzne – mechaniczne. Do pełnej identyfikacji przydatne są: metoda chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym (GC/MS) oraz spektrofotometria w podczerwieni (FTIR). W tabeli 1 podano charakterystyczne najintensywniejsze jony w widmie masowym oraz podstawowe pasma absorpcji w podczerwieni dla TATP i HMTD [2].

Istotne znaczenie w identyfikacji nadtlentków ma sposób przygotowania próbek do analizy. Nadtlenki organiczne, do których zaliczane są TATP i HMTD, charakteryzują się dużą lotnością oraz małą odpornością termiczną, dlatego też odpowiednią metodą przygotowania próbek do badań wydaje się być mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej SPME (*Solid Phase Microextraction*). SPME jest techniką ekstrakcyjną prowadzącą do podziału analitu pomiędzy fazę ciekłą bądź gazową (matrycę) a fazę stacjonarną umieszczoną na włóknie SPME. Technika SPME cechuje się niewielką ingerencją w próbkę, jest niewrażliwa na zawiesiny obecne w próbce oraz może być stosowana do próbek gazowych i stałych, gdy zastosuje się ekstrakcję analitów z fazy nadpowierzchniowej (HS-SPME).

HS-SPME (*Head Space/Solid Phase Microextraction*), czyli technika bezrozpuszczalnikowa, ma wiele zalet, takich jak: prostota operacji, krótki czas przeprowadzanych badań, niskie koszty, a ponadto może być stosowana w próbkach o skomplikowanych matrycach. Główną wadą tej techniki jest względnie duży koszt włókna i ograniczony czas jego użytkowania z uwagi na zanieczyszczenia w trakcie ekstrakcji i ewentualną degradację [3, 4].

Tabela 1

Najintensywniejsze jony w widmie masowym oraz podstawowe pasma absorpcji w podczerwieni, dla TATP i HMTD

Ions of highest intensity in mass spectrum and basic absorption IR bands for TATP and HMTD

Związek	Najintensywniejsze jony w widmie masowym	Pasma absorpcji (cm^{-1})
TATP	43, 59, 75, 58	1182, 1366, 886, 785, 946, 550, 616
HMTD	29, 30, 28, 208, 88	1233, 950, 1362, 1056, 874, 1034, 1337, 441, 543, 585, 486, 1445

źródło (tab. 1–5): opracowanie własne

LK KWP w Gdańsku nie wykorzystuje techniki SPME, podstawowym narzędziem analitycznym jest chromatograf gazowy sprzężony z detektorem mas (GC/MS). W tym przypadku przygotowanie próbki do badań opierało się na zastosowaniu ekstrakcji materiału dowodowego rozpuszczalnikami organicznymi.

Technika GC/MS jest metodą charakteryzującą się dużą czułością, w której spektrometr masowy zastosowany jako detektor to właściwie niezależny i samodzielny aparat analityczny, umożliwiający uzyskanie i potwierdzenie rezultatów z dużym stopniem pewności i dokładności.

Cel pracy

Pozytywne wyniki badań na obecność nadtlenków w próbkach gleby zabezpieczonych przez ekspertów LK KWP w Gdańsku na miejscach zdarzeń oraz pobranych w przeciągu kilku minut po neutralizacji nasunęły pytanie, czy po dłuższym czasie, jaki upłynąłby od czasu wybuchu do czasu pobrania próbek, identyfikacja nadtlenków również byłaby możliwa.

Tak zrodził się pomysł na badania, które obejmowałyby syntezę nadtlenków w warunkach laboratoryjnych, przygotowanie zapalników elaborowanych nadtlenkami i sprawdzenie ich działania w warunkach poligonowych oraz możliwość identyfikacji użytego materiału po upływie określonego czasu.

Część doświadczalna

Przygotowanie materiału badawczego

Synteza nadtlenku acetonu i urotropiny

Na potrzeby badań w warunkach laboratoryjnych dokonano syntezy nadtlenku acetonu (TATP) i nadtlenku urotropiny (HMTD) (ryc. 1–3).

Po zakończonej syntezie otrzymane bezbarwne kryształy TATP przemyto wodą destylowaną, a następnie metanolem. W trakcie przemywania część kryształów uległa rozpuszczeniu, dlatego w następnych syntezach do przemycia otrzymanych kryształów użyto jedynie wody destylowanej. W przypadku syntezy HMTD otrzymane bezbarwne kryształy przemyto wodą destylowaną, a następnie metanolem.

Uzyskane substancje pozostawiono na 12 godzin w temperaturze pokojowej do swobodnego wysuszenia, z dala od źródeł ciepła.

Konstruowanie zapalników

Z otrzymanych nadtlenków skonstruowano łącznie 50 sztuk zapalników lontowych. Tuleje spłonek wykonano ze szkła oraz dwóch rodzajów tworzyw sztucznych (ryc. 4–5).

Wypełnienie spłonek ze szkła: TATP o gęstości usypowej $0,72\text{g/cm}^3$, HMTD o gęstości usypowej $0,86\text{g/cm}^3$. Wypełnienie spłonek z PCV: TATP o gęstości usypowej $0,73\text{g/cm}^3$, HMTD o gęstości usypowej $0,75\text{g/cm}^3$ (przez gęstość usypową rozumie się gęstość otrzymaną przez podzielenie masy materiału przez objętość jaką ten materiał zajmuje).

Badania poligonowe

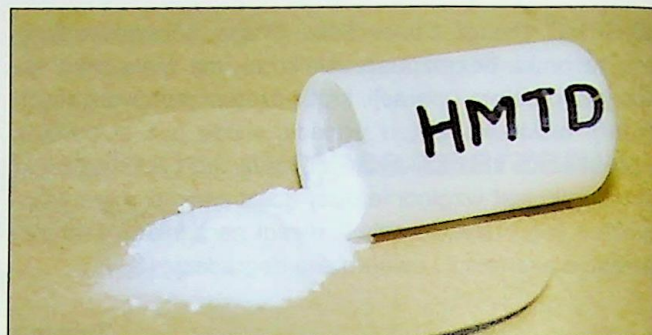
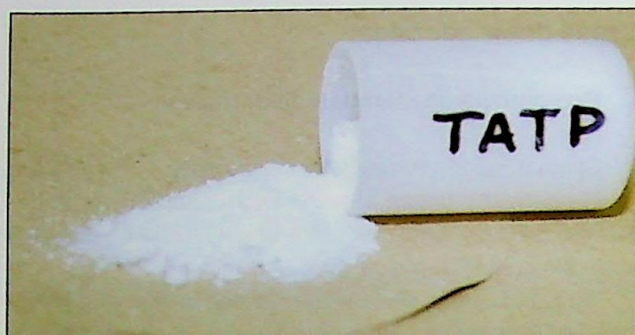
Przed przystąpieniem do właściwych badań nad identyfikacją nadtlenków w glebie z leja po wybuchu przetestowano sprawność techniczną skonstruowanych zapalników. W sierpniu 2008 r. odpalano 12 sztuk zapalników, a następnie pobrano próbki gleby do słoików typu twist i szczelnie je zamknięto.

Pozostałe 38 sztuk zapalników odpalono w sierpniu, październiku i grudniu 2008 roku. Średnie temperatury otoczenia wynosiły:

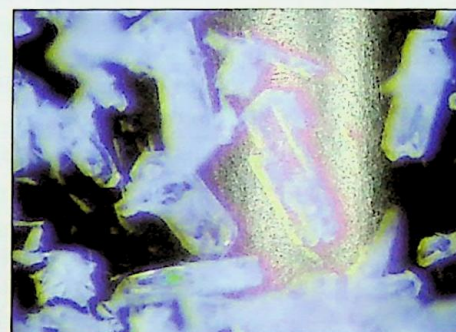
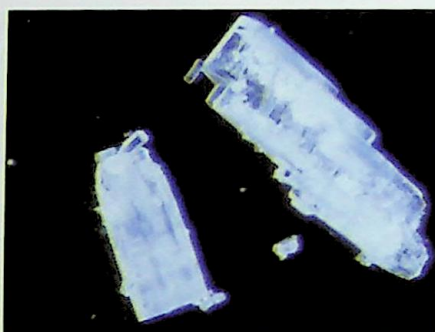
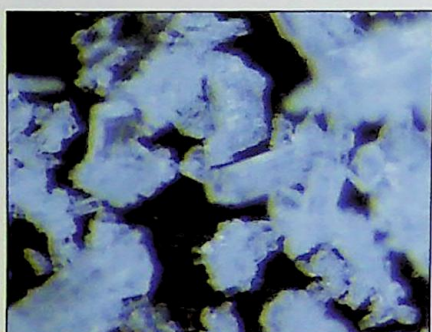
- w sierpniu od 10°C w nocy do 24°C w dzień,
- w październiku od 3°C w nocy do 10°C w dzień,
- w grudniu od -10°C w nocy do 3°C w dzień.

Podłoże, na którym odpalano zapalniki, było zawilgoczone (po opadach atmosferycznych: deszczu, śniegu), lecz w trakcie przeprowadzania eksperymentów nie zaobserwowano opadów.

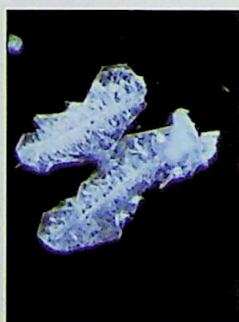
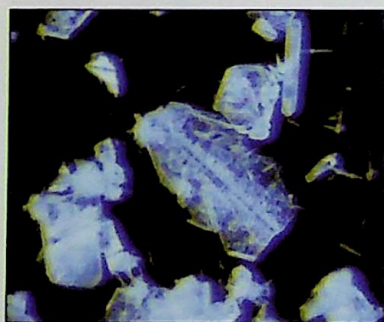
Skonstruowane zapalniki lontowe, 38 sztuk, odpalano kolejno na obszarze 1m^2 , na jednorodnym podłożu w postaci hałdy piasku (ryc. 6–7).



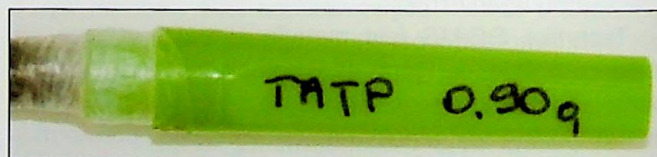
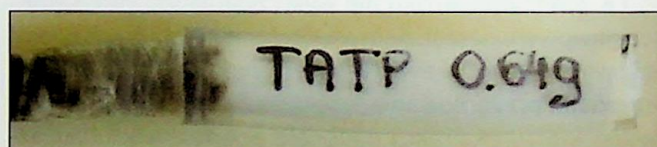
Ryc. 1. Nadtlenek acetonu (TATP) oraz nadtlenek urotropiny (HMTD) otrzymane po dwóch dobach krystalizacji w temperaturze 5°C
Fig. 1. Acetone peroxide (TATP) and hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) obtained after 48-hour crystallisation at 5°C
źródło (ryc. 1–27): autorki



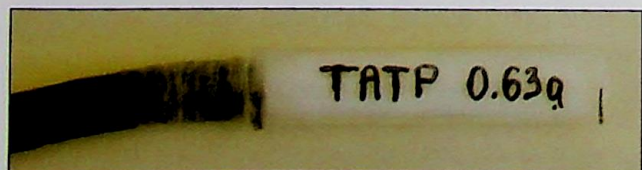
Ryc. 2. Obraz mikroskopowy kryształów nadtlenu acetonu w świetle padającym białym – mikroskop stereoskopowy Leica MZ95
Fig. 2. Microscopic image of acetone peroxide crystals in white incident light – Leica MZ95 Leica stereomicroscope



Ryc. 3. Obraz mikroskopowy kryształów nadtlenu urotropiny w świetle padającym białym – mikroskop stereoskopowy Leica MZ95
Fig. 3. Microscopic image of hexamethylene triperoxide diamine crystals in white incident light – Leica MZ 95



Ryc. 5. Zapalnik lontowy z tuleją wykonaną z tworzywa sztucznego
Fig. 5. Fuse with quill made of plastic



Ryc. 4. Zapalnik lontowy z tuleją wykonaną ze szkła
Fig. 4. Fuse with quill made of glass



Ryc. 6. Hałda piasku, na której odpalono przygotowane zapalniki
Fig. 6. Pile of sand used for blasting the fuse

Odpalono następujące zapalniki:

- osiem zapalników ze spłonką w osłonie szklanej, wypełnionej TATP (4 sztuki do badań SPME/GC/MS i 4 sztuki do badań metodą GC/MS),
- jedenaście zapalników ze spłonką w osłonie PCV, wypełnionej TATP (6 sztuk do badań SPME/GC/MS i 5 sztuk do badań metodą GC/MS),
- osiem zapalników ze spłonką w osłonie szklanej, wypełnionej HMTD (4 sztuki do badań SPME/GC/MS i 4 sztuki do badań metodą GC/MS),
- jedenaście zapalników ze spłonką w osłonie PCV, wypełnionej HMTD (6 sztuk do badań SPME/GC/MS i 5 sztuk do badań metodą GC/MS).



Ryc. 7. Odpalenie jednego z zapalników w obudowie z tworzywa sztucznego
Fig. 7. *Blasting of one of fuses in plastic casing*

Z lejów powybuchowych pobrano próbki podłoża w następujących odstępach czasowych:

- do badań metodą SPME/GC/MS:
 - od razu po detonacji, po 0,5 h, 2 h, 6 h – w przypadku spłonki w osłonie szklanej,
 - od razu po detonacji, po 0,5 h, 2 h, 6 h, 10 h i 24 h – w przypadku spłonki w osłonie z tworzywa sztucznego;
- do badań metodą GC/MS:
 - od razu po detonacji, po 0,5 h, 2 h, 6 h – w przypadku spłonki w osłonie szklanej,
 - od razu po detonacji, po 0,5 h, 2 h, 6 h i 24 h – w przypadku spłonki w osłonie z tworzywa sztucznego.

Do badań laboratoryjnych pobrano łącznie 38 próbek piasku z leja po wybuchu, zapalników ze spłonkami w osłonie szklanej i PCV elaborowanymi HMTD i TATP. Ponadto do badań pobrano dwie próbki kontrolne. Wszystkie próbki umieszczono w szczelnie zamkniętych słoikach o pojemności 0,9 l.

Badania laboratoryjne

Przygotowanie próbek do badań metodą GC/MS z wykorzystaniem techniki HS/SPME

Adsorpcję substancji na fazie stacjonarnej (włókno sorpcyjne pokryte fazą polidimetylosiloksanu PDMS

o grubości 100 μm i długości 1 cm) prowadzono w czasie 30 minut, w temperaturze 20°C. Oznaczenia pobranych próbek piasku i czasy pobrania podano w tabeli 2.

Przygotowanie ekstraktów do badań metodą GC/MS

Próbki piasku pobrane po wybuchu zapalników elaborowanych TATP wyekstrahowano metanolem. Natomiast próbki piasku pobrane po wybuchu zapalników elaborowanych HMTD wyekstrahowano chloroformem (w celu dobrania odpowiednich rozpuszczalników i otrzymania ekstraktów z próbek piasku przeprowadzono badania rozpuszczalności nadtlenu acetonu i urotropiny w metanolu oraz chloroformie, badania opisano w części Wyniki badań – Ekstrakcja). Otrzymane ekstrakty zatężano najpierw w strumieniu zimnego powietrza, a następnie w strumieniu azotu. Oznaczenia pobranych próbek piasku i czasy pobrania podano w tabeli 3.

Przeprowadzone badania analityczne

Metoda HS/SPME-GC/MS

Termiczną desorpcję związków zaadsorbowanych na powierzchni włókna (z próbek opisanych w tabeli 2) prowadzono w porcie injektora GC, w czasie 1 minuty, w temperaturze 220°C. Analizę materiałów odniesienia i zaadsorbowanych na włóknie substancji prowadzono, wykorzystując chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas typu pułapka jonowa (GC/MS TraceGC 2000/PolarisQ firmy Finnigan), na kolumnie Rtx-5MS (o długości 15 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm), dozownik typu split-splitless.

Parametry zastosowanej metody:

- gaz nośny He – 1,5 ml/min,
- tryb pracy dozownika – splitless,
- czas dozowania 1 min,
- temperatura dozownika – 220°C,
- temperatura linii transferowej 260°C,
- opóźnienie rozpuszczalnikowe – brak,
- program temperaturowy – izoterma 50°C/0,5 min; przyrost 16°C/min do 250°C; izoterma 250°C/2,5 min,
- czas całkowity 16 min,
- tryb pracy spektrometru – skanowanie w zakresie 29–550 m/z.

Metoda GC/MS

Analizie poddano przygotowane ekstrakty metanolowe i chloroformowe z materiału opisanego w tabeli 3. Badania przeprowadzono z użyciem zestawu GC/MS – QP5050 firmy SHIMADZU, z kolumną kapilarną ZB-5 o długości 20 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm.

Parametry zastosowanej metody:

- gaz nośny: He – 1,7 ml/min, objętość nastrzyku split 1 : 50,
- temperatura dozownika: 140°C,

Tabela 2

Oznaczenia próbek piasku pobranych do badań laboratoryjnych wykorzystujących technikę HS/SPME – GC/MS
Determination of samples of sand collected for laboratory analysis with use of HS/SPME GC/MS technique

	Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie z PCV						Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie z PCV					
Czas po jakim pobrano próbkę [h]	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	10	24	0	0,5	2	6	10	24
Nr próbki	1Ts	2Ts	3Ts	4Ts	1Hs	2Hs	3Hs	4Hs	1Tp	2Tp	3Tp	4Tp	5Tp	6Tp	1Hp	2Hp	3Hp	4Hp	5Hp	6Hp

Tabela 3

Oznaczenia próbek piasku pobranych do badań laboratoryjnych metodą GC/MS
Determination of samples of sand collected for laboratory analysis with use of GC/MS method

	Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie z PCV					Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie z PCV				
Czas po jakim pobrano próbkę [h]	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	24	0	0,5	2	6	24
Nr próbki	1ts	2ts	3ts	4ts	1hs	2hs	3hs	4hs	1tp	2tp	3tp	4tp	6tp	1hp	2hp	3hp	4hp	6hp

- temperatura linii transferowej 150°C,
- program temperaturowy dla TATP: 70–150°C z przyrostem 5°C/min, izoterma 5 min, całkowity czas 21 min,
- program temperaturowy dla HMTD: 70–150°C z przyrostem 5°C/min, izoterma 10 min, całkowity czas 26 min,
- detektor: skanowanie w zakresie 17–400m/z od 5 min,
- detektor w trybie pracy SIM: rejestracja detektora względem najintensywniejszych jonów powstałych w wyniku rozpadu jonowego: dla TATP – 43, 59, 75, dla HMTD – 29, 30, 28, 208, 88.

Metoda FTIR

Nadtlenek urotropiny i acetonu otrzymany w laboratorium oraz ekstrakty metanolowe TATP z próbek po wybuchu (tabela 3), po odparowaniu rozpuszczalnika w strumieniu zimnego powietrza, badano metodą spektrofotometrii w podczerwieni z użyciem spektrofotometru Perkin Elmer Spectrophotometer 1600 FTIR z przystawką dyfuzyjną Perkin Elmer Diffuse Reflectance. Stosowano następujące parametry analizy:

- rozdzielczość 4 cm⁻¹,
- zakres 4000–500 cm⁻¹,
- skan 64.

Zastosowanie rozpuszczalnika chloroformowego spowodowało wyekstrahowanie z piasku związków olejowych

uniemożliwiających całkowite odparowanie rozpuszczalnika. W związku z powyższym odstąpiono od badań ekspektów chloroformowych tą metodą.

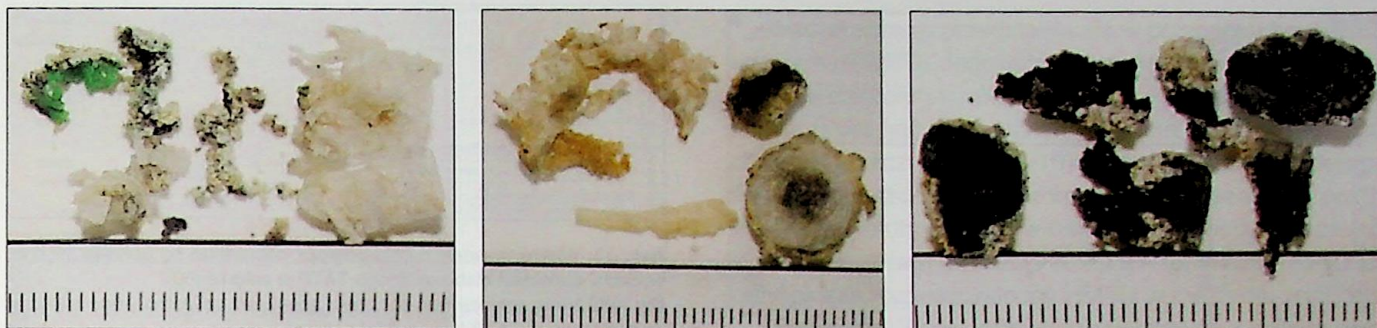
Wyniki badań

Wyniki badań przeprowadzonych na poligonie

Wszystkie skonstruowane zapalniki były sprawne technicznie i wybuchły. Po wybuchu pozostał lej powybuchowy o średnicy około 15 cm, fragmenty obudowy z tworzywa sztucznego oraz fragmenty lontu prochowego LPW. W leju powybuchowym nie pozostawały fragmenty z obudowy szklanej (ryc. 8).

We wszystkich próbkach piasku zabezpieczonych po wybuchu zapalników elaborowanych TATP, zarówno ze spłonkami w osłonie szklanej, jak i w osłonie z PCV, pobranych w odstępach czasu: 0 h, 0,5 h, 2 h, 6 h, 10 h i 24 h, stwierdzono obecność nadtlenku acetonu. W próbkach kontrolnych nie stwierdzono TATP (ryc. 9–15).

W żadnej próbce podłoża zabezpieczonej po wybuchu zapalników elaborowanych HMTD, zarówno ze spłonkami w osłonie szklanej, jak i w osłonie z PCV, nie stwierdzono obecności nadtlenku urotropiny ani produktów jego rozkładu, np. urotropiny, metyloaminy.



Ryc. 8. Ujawnione w lejach powybuchowych fragmenty obudowy zapalników z tworzywa sztucznego
Fig. 8. Fragments of fuse casing made of plastic detected in post-blast craters

Wyniki badań przeprowadzonych w laboratorium

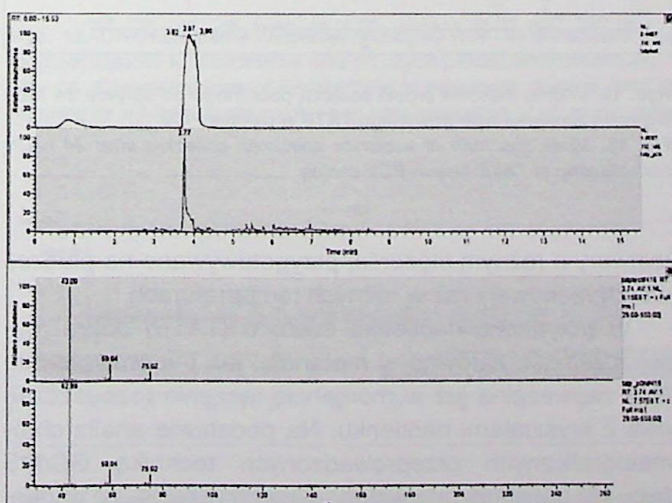
Metoda HS/SPME-GC/MS

Tabela 4

Wyniki badań próbek podłoża otrzymane metodą HS/SPME-GC/MS
HS/SPME GC/MS analytical results for substrate specimens

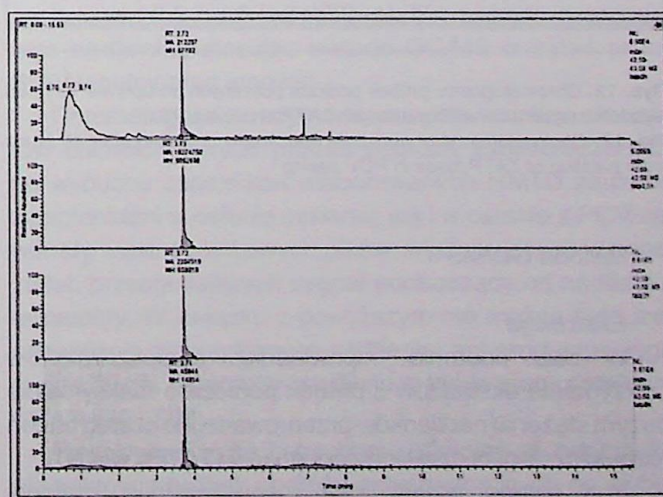
	Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie z PCV						Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie z PCV					
Czas po jakim pobrano próbkę [h]	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	10	24	0	0,5	2	6	10	24
Nr próbki	1Ts	2Ts	3Ts	4Ts	1Hs	2Hs	3Hs	4Hs	1Tp	2Tp	3Tp	4Tp	5Tp	6Tp	1Hp	2Hp	3Hp	4Hp	5Hp	6Hp
Wyniki badań*	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-

* + stwierdzono obecność nadtlenu
- nie stwierdzono obecności nadtlenu



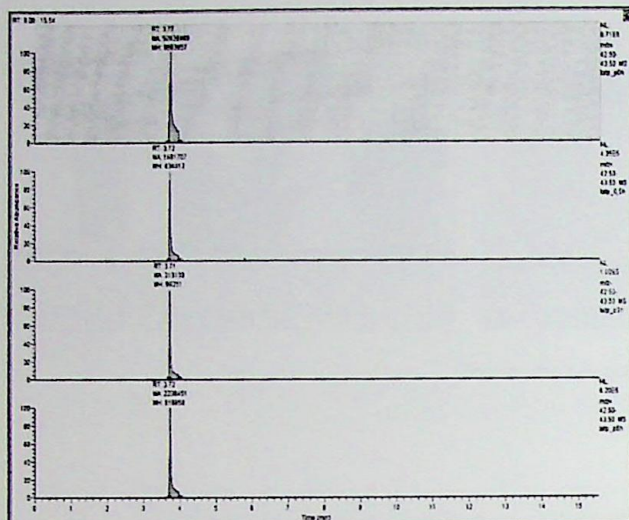
Ryc. 9. Chromatogram oraz widmo masowe materiału odniesienia nadtlenu acetonu (TATP)

Fig. 9. Chromatogram and mass spectrum of acetone peroxide (TATP) reference material



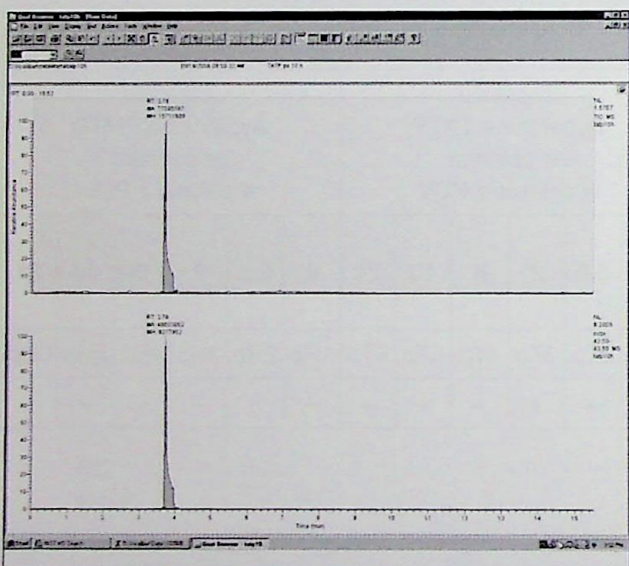
Ryc. 10. Chromatogramy próbek podłoża pobranych po wybuchu zapalników elaborowanych TATP w osłonie szklanej

Fig. 10. Chromatograms of substrate specimens collected after blasting of TATP fuses in glass casing



Ryc. 11. Chromatogramy próbek podłoża pobranych po wybuchu zapalników elaborowanych TATP w osłonie PCV

Fig. 11. Chromatograms of substrate specimens collected after blasting of TATP fuses in PCV casing



Ryc. 12. Chromatogramy próbek podłoża pobranych po upływie 10 h, od wybuchu zapalników elaborowanych TATP w osłonie PCV

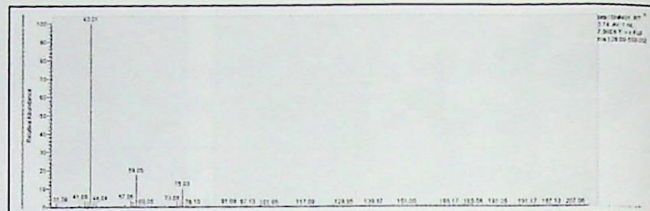
Fig. 12. Chromatograms of substrate specimens collected after 10 hours from blasting of TATP fuses in PCV casing

Metoda GC/MS

Ekstrakcja

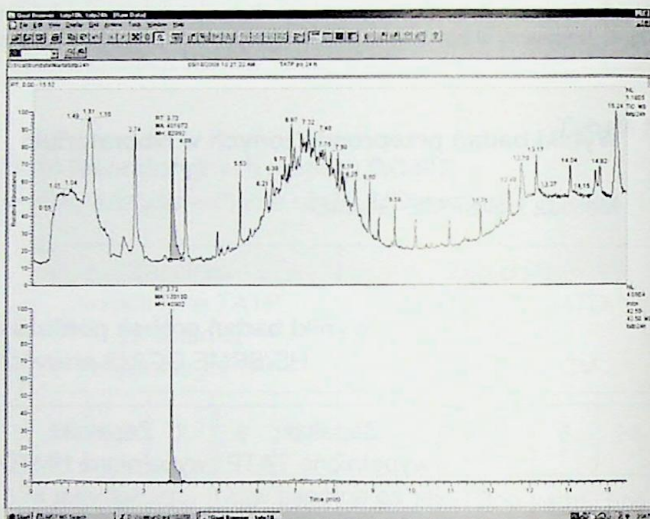
W celu dobrania odpowiednich rozpuszczalników i otrzymania ekstraktów z próbek podłoża o maksymalnie dużym stężeniu nadtlenu przeprowadzono szereg badań rozpuszczalności czystych nadtlenu (TATP i HMTD).

Pod uwagę wzięto dwa rozpuszczalniki: metanol (z uwagi na niższy stopień rozpuszczalności zanieczyszczeń często występujących w badanym materiale) oraz chloroform (z uwagi na sugerowany najwyższy stopień rozpuszczalności badanych nadtlenu). Analizowano



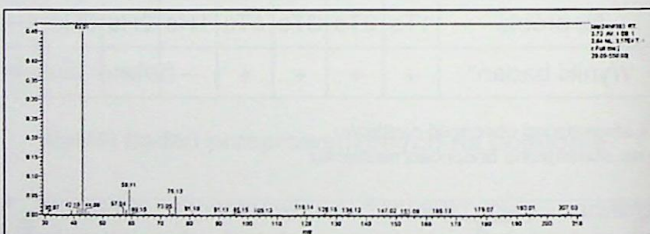
Ryc. 13. Widmo masowe próbki podłoża pobranego po upływie 10 h od wybuchu zapalnika elaborowanego TATP w osłonie PCV

Fig. 13. Mass spectrum of substrate specimen collected after 10 hours from blasting of TATP fuse in PCV casing



Ryc. 14. Chromatogramy próbki podłoża pobranego po upływie 24 h od wybuchu zapalnika elaborowanego TATP w osłonie PCV

Fig. 14. Chromatograms of substrate specimen collected after 24 hours from blasting of TATP fuse in PCV casing

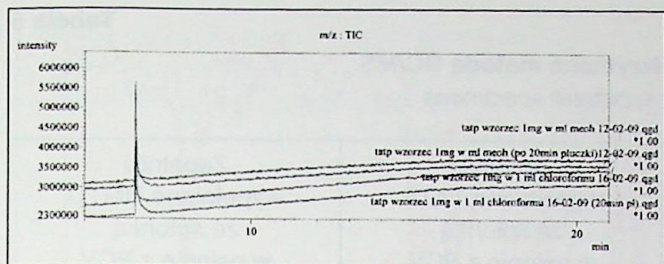


Ryc. 15. Widmo masowe próbki podłoża pobranego po upływie 24 h od wybuchu zapalnika elaborowanego TATP w osłonie PCV

Fig. 15. Mass spectrum of substrate specimen collected after 24 hours from blasting of TATP fuse in PCV casing

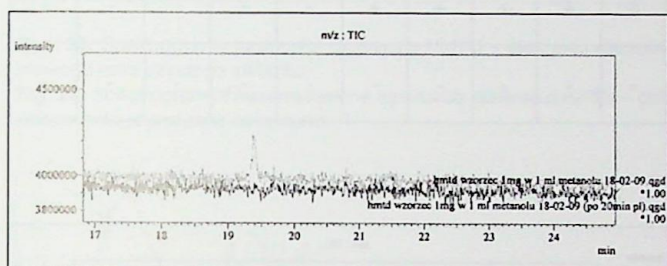
roztwory o różnym stężeniu, przygotowywane na płuczce ultradźwiękowej oraz w różnych temperaturach.

W przypadku nadtlenu acetonu (TATP) dobra rozpuszczalność zarówno w metanolu, jak i w chloroformie była zauważalna już w momencie łączenia rozpuszczalnika z kryształami nadtlenu. Na podstawie analiz chromatograficznych przeprowadzonych techniką GC/MS (ryc. 16) potwierdzono wstępne spostrzeżenia, że nadtlenu acetonu dobrze rozpuszcza się zarówno w chloroformie, jak i w metanolu. Zastosowanie płuczki ultradźwiękowej (w czasie 20 min, w temperaturze 40°C) nie wpływa na rozpuszczalność.



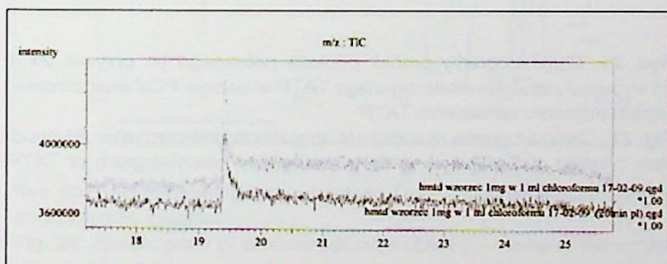
Ryc. 16. Chromatogramy nadtlenu acetonu (TATP) obrazujące jego rozpuszczalność w metanolu i chloroformie oraz po użyciu płuczki ultradźwiękowej

Fig. 16. Chromatograms of acetone peroxide (TATP) showing its solubility in methanol and chloroform and after application of ultrasonic rinsing



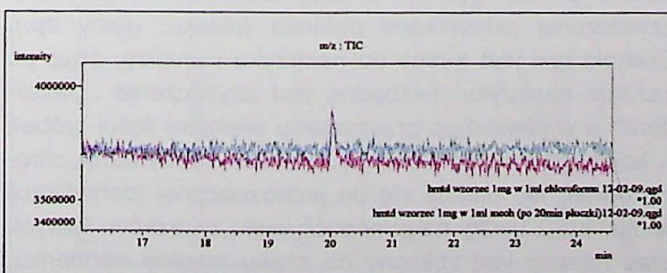
Ryc. 17. Chromatogramy nadtlenu urotropiny (HMTD) obrazujące jego rozpuszczalność w metanolu oraz po użyciu płuczki ultradźwiękowej

Fig. 17. Chromatograms of hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) showing its solubility in methanol and after application of ultrasonic rinsing



Ryc. 18. Chromatogramy nadtlenu urotropiny (HMTD) obrazujące jego rozpuszczalność w chloroformie oraz po użyciu płuczki ultradźwiękowej

Fig. 18. Chromatograms of hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) showing its solubility in chloroform and after application of ultrasonic rinsing



Ryc. 19. Chromatogramy nadtlenu urotropiny (HMTD) obrazujące jego rozpuszczalność w chloroformie i metanolu z użyciem płuczki ultradźwiękowej

Fig. 19. Chromatograms of hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) showing its solubility in chloroform and methanol with application of ultrasonic rinsing

Inaczej sprawa przedstawia się w przypadku nadtlenu urotropiny (HMTD). Jego rozpuszczanie, zarówno w metanolu, jak i w chloroformie, przebiegało powoli, a po zadaniu rozpuszczalnika nadal widoczne były liczne kryształy. Analiza chromatograficzna (ryc. 17–18) wykazała, iż nadtlenek urotropiny rozpuszcza się znacznie lepiej w temperaturze pokojowej w chloroformie aniżeli w metanolu. Zastosowanie płuczki ultradźwiękowej (w czasie 20 min, w temperaturze 40°C) przyspiesza rozpuszczalność HMTD w metanolu (ryc. 19).

Sporządzenie ekstraktów metanolowych z próbek podłoża pobranych po wybuchu zapalników elaborowanych nadtlaniem acetonu nie sprawiało większych trudności. Otrzymano stosunkowo czyste ekstrakty, łatwe do odparowania w strumieniu powietrza i azotu. Natomiast odparowanie ekstraktów chloroformowych z próbek podłoża pobranych po wybuchu zapalników elaborowanych nadtlaniem urotropiny doprowadziło do otrzymania w efekcie końcowym gęstej, brunatnej cieczy. Niestety chloroform jest dobrym rozpuszczalnikiem nie tylko nadtlenu urotropiny, ale również wielu składników (zanieczyszczeń) występujących w piasku. Po każdorazowym nastrzyku ekstraktu chloroformowego niezbędne było czyszczenie „glassline-ra”. Chromatogram zawierał wiele pików pochodzących od zanieczyszczeń, występujących również w pobliżu pików nadtlenu urotropiny i często go przesłaniających.

Badania chromatograficzne

Wyniki badań przygotowanych ekstraktów metodą chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym podano w poniższej tabeli:

Stosując metodę GC/MS w trybie pracy SIM, stwierdzono obecność TATP w ekstraktach z próbek podłoża zabezpieczonych po wybuchu zapalników ze spłonkami w osłonie z PCV, pobranych w odstępach czasu: bezpośrednio po wybuchu, 0,5 h, 2 h, 6 h (ryc. 20) i 24 h (ryc. 21) oraz ze spłonkami w osłonie szklanej, pobranych w odstępach czasu 0,5 h i 6 h (tabela 1). Nie wykryto natomiast tego nadtlenu, stosując metodę GC/MS w trybie pracy SCAN (pełny prąd jonowy).

Chromatogramy otrzymane w wyniku analizy ekstraktów chloroformowych próbek podłoża zabezpieczonych po wybuchu zapalników elaborowanych HMTD zarówno ze spłonkami w osłonie szklanej, jak i w osłonie z PCV zawierały wiele dodatkowych pików, występujących w pobliżu lub przesłaniających sygnał pochodzący od nadtlenu urotropiny. W związku z powyższym nie można było jednoznacznie zidentyfikować nadtlenu ani produktów jego rozkładu, np. urotropiny (zarówno w trybie pracy detektora SCAN jak i SIM).

Negatywne wyniki otrzymano również w przypadku ekstraktów z próbek podłoża zabezpieczonych po wybuchu zapalników elaborowanych TATP, w osłonie szklanej, pobranych od razu po wybuchu i po 2 h.

W próbkach kontrolnych nie stwierdzono obecności TATP oraz HMTD.

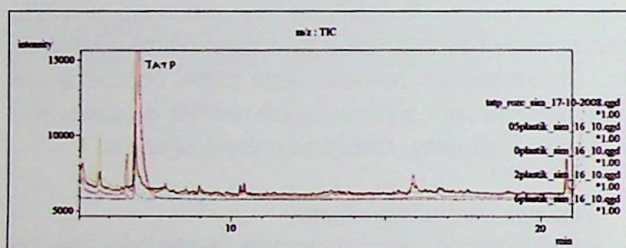
Wyniki badań próbek podłoża otrzymane metodą GC/MS

GC/MS analytical results for substrate specimens

	Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie z PCV					Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie z PCV				
Czas po jakim pobrano próbki [h]	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	24	0	0,5	2	6	24
Nr próbki	1ts	2ts	3ts	4ts	1hs	2hs	3hs	4hs	1tp	2tp	3tp	4tp	6tp	1hp	2hp	3hp	4hp	6hp
W trybie pracy SIM*	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
W trybie pracy SCAN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

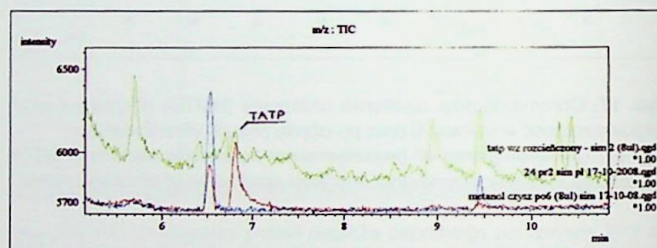
* + stwierdzono obecność nadtlenu

– nie stwierdzono obecności nadtlenu



Ryc. 20. Chromatogramy próbek podłoża pobranego natychmiast, po upływie 0,5 h, 2 h i 6 h od wybuchu zapalnika elaborowanego TATP w osłonie PCV oraz chromatogram materiału odniesienia TATP

Fig. 20. Chromatograms of substrate specimens collected immediately, and following 30 min., 2 hours and 6 hours from blasting of TATP fuse, when applying GC/MS method in SCAN mode (full ion current)



Ryc. 21. Chromatogramy próbek podłoża pobranego po upływie 24 h od wybuchu zapalnika elaborowanego TATP w osłonie PCV oraz chromatogram materiału odniesienia TATP

Fig. 21. Chromatograms of substrate specimens collected after 24 hours from blasting of TATP fuse in PCV casing and chromatogram of TATP reference material

Badania spektrofotometryczne

Z użyciem metody spektrofotometrii w podczerwieni FTIR uzyskano widma (ryc. 22–23) pozwalające na identyfikację nadtlenu acetonu (TATP) i urotropiny (HMTD), zsyntezowanych związków, jak również suchych pozostałości uzyskanych po odparowaniu (w strumieniu powietrza i azotu) ich metanolowych ekstraktów.

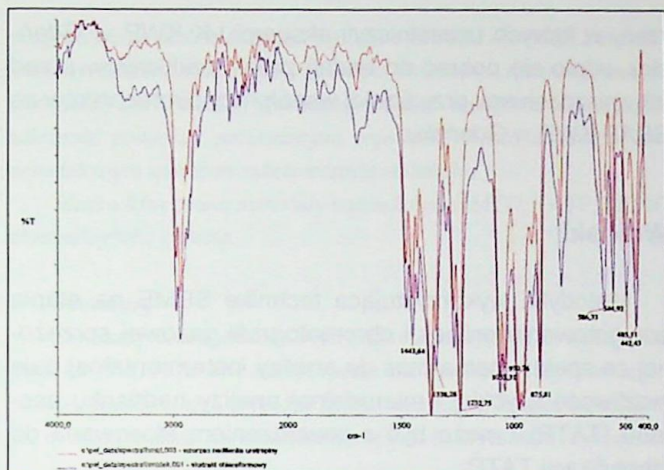
Zanieczyszczenia podłoża (piasku), na którym przeprowadzono eksperymenty, jego bogaty skład oraz niewielkie ilości pozostałości nadtlenu po wybuchu uniemożliwiły identyfikację TATP i HMTD z zastosowaniem powyższej metody (ryc. 24–25).

Dyskusja wyników

Z nadtlenu acetonu i urotropiny można skonstruować w warunkach domowych sprawne zapalniki. Wszystkie próby badania sprawności zakończyły się powodzeniem. Do ekstrakcji nadtlenu acetonu z próbek podłoża

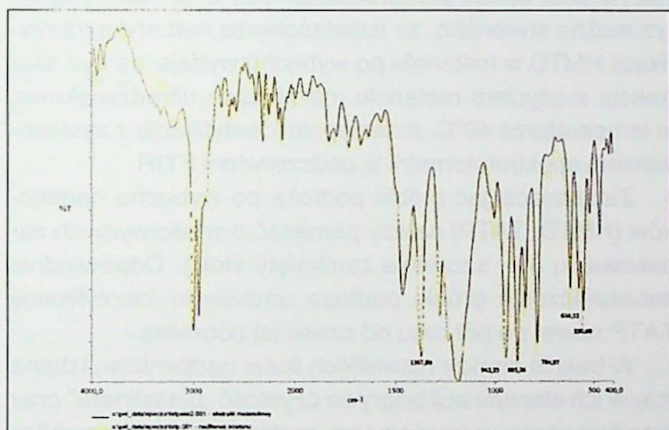
w postaci piasku wystarczająco skuteczny jest metanol. Do ekstrakcji nadtlenu urotropiny z zanieczyszczonych próbek podłoża lepszy wydaje się być metanol w temperaturze 40°C niż chloroform. W przypadku ekstrakcji chloroformem otrzymuje się końcowy (zależny) ekstrakt w postaci gęstej, mazistej substancji silnie zanieczyszczonej składnikami podłoża (piasku, gleby itp.). Ekstrakt taki jest trudny do nastrzyku i analizy, gdyż po każdym nastrzyku niezbędne jest czyszczenie „glasslinera”, a w efekcie po przebadaniu większej ilości próbek – kondycjonowanie kolumny. Ponadto otrzymany chromatogram nie nadaje się do jednoznacznej identyfikacji nadtlenu, z uwagi na obecność wielu związków, których czas retencji jest zbliżony do czasu retencji nadtlenu.

Jednym z celów podjętych badań była ocena skuteczności zastosowania ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz mikroekstrakcji do fazy stałej SPME z fazy nadpowierzchniowej HS w połączeniu z GC/MS do identyfikacji i oznaczania śladowych pozostałości po wybuchu nadtlenu urotropiny (HMTD) i nadtlenu acetonu (TATP) w podłożu.



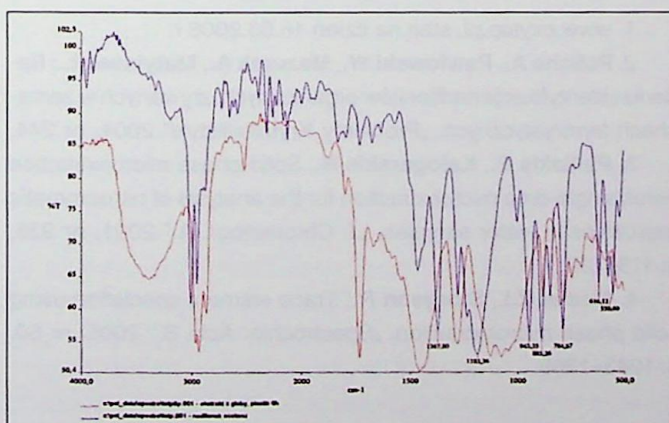
Ryc. 22. Spektrogramy nadtlenu urotropiny HMTD – ekstraktu chloroformowego oraz czystego związku

Fig. 22. Spectrogram of hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) – chloroform extract and pure compound



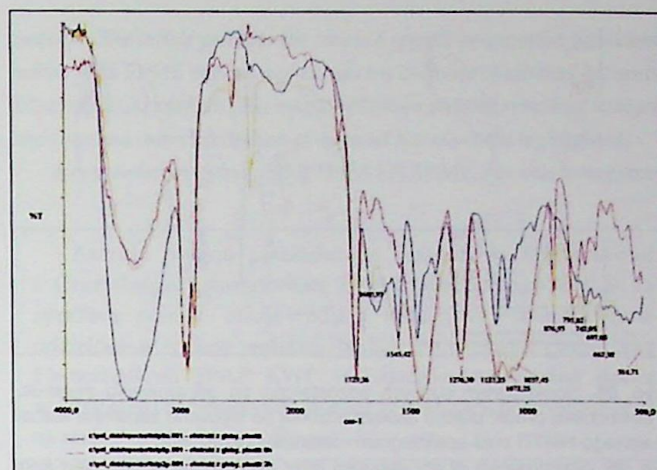
Ryc. 23. Spektrogram nadtlenu acetonu TATP – ekstraktu metanolowego oraz czystego związku

Fig. 23. Spectrogram of acetone peroxide (TATP) – methanol extract and pure compound



Ryc. 24. Spektrogram suchych pozostałości po odparowaniu metanolu z próbki piasku zabezpieczonej po 6 h od wybuchu zapalnika w osłonie plastikowej, elaborowanego TATP oraz spektrogram materiału odniesienia

Fig. 24. Spectrogram of dry residues after evaporation of methanol from sand specimen collected after 6 hours from blasting of TATP fuse in plastic casing and spectrogram of reference material



Ryc. 25. Spektrogramy suchych pozostałości po odparowaniu metanolu z próbek piasku zabezpieczonych bezpośrednio po wybuchu, 2 h i 6 h od wybuchu zapalnika w osłonie plastikowej, elaborowanego TATP

Fig. 25. Spectrograms of dry residues after evaporation of methanol from sand specimens collected immediately after blasting, as well as 2 hours and 6 hours from blasting of TATP fuse in plastic casing

Zastosowana analiza ekstraktów metanolowych nadtlenu acetonu metodą chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym w trybie pracy SIM jest mniej skuteczna w porównaniu z analizą próbek podłoża metodą mikroekstrakcji do fazy stałej SPME z fazy nadpowierzchniowej HS w połączeniu z GC/MS (w przypadku metody GC/MS w dwóch próbkach nie ujawniono TATP, w przypadku HS/SPME-GC/MS we wszystkich próbkach ujawniono TATP).

Konieczność przygotowania ekstraktów z podłoża do badań metodą GC/MS sprawia, że jest to metoda dużo bardziej pracochłonna, a na jej skuteczność ma wpływ wiele czynników, takich np. jak: rodzaj podłoża, sposób pobrania próbki czy, rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika. Metoda mikroekstrakcji do fazy stałej połączona z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrem mas daje możliwość szybkiej, nieskomplikowanej oraz charakteryzującej się wysoką wykrywalnością analizy nadtlenu acetonu (TATP). Obie te metody okazały się nieskuteczne w przypadku identyfikacji nadtlenu urotropiny w próbkach podłoża.

Nie należy jednak rezygnować z podejmowania próby identyfikacji HMTD. W trakcie wykonywania ekspertyz w LK KWP w Gdańsku udało się zidentyfikować nadtlenu urotropiny metodą spektrofotometrii w podczerwieni. Próbkę podłoża (gleby) zabezpieczoną po wybuchu wyekstrahowano metanolem w temperaturze 40°C, a następnie odparowano rozpuszczalnik. Spektrogram tzw. suchych pozostałości zawierał pasma absorpcji charakterystyczne dla HMTD (ryc. 26).

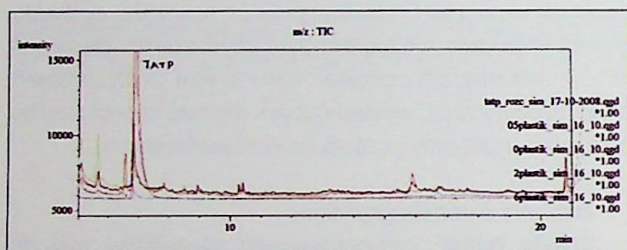
Istotne znaczenie dla późniejszej identyfikacji TATP z próbki podłoża ma sposób zabezpieczenia materiału do badań. Umieszczenie próbek w szczelnie zamkniętych słoikach umożliwiło identyfikację TATP w materiale dowodowym zabezpieczonym z leja powybuchowego po 24 godzinach od wybuchu oraz przechowywanym przez miesiąc,

Wyniki badań próbek podłoża otrzymane metodą GC/MS
GC/MS analytical results for substrate specimens

	Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie szklanej				Zapalniki wypełnione TATP ze spłonką w osłonie z PCV					Zapalniki wypełnione HMTD ze spłonką w osłonie z PCV				
Czas po jakim pobrano próbki [h]	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	0	0,5	2	6	24	0	0,5	2	6	24
Nr próbki	1ts	2ts	3ts	4ts	1hs	2hs	3hs	4hs	1tp	2tp	3tp	4tp	6tp	1hp	2hp	3hp	4hp	6hp
W trybie pracy SIM*	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
W trybie pracy SCAN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*+ stwierdzono obecność nadtlenu

– nie stwierdzono obecności nadtlenu



Ryc. 20. Chromatogramy próbek podłoża pobranego natychmiast, po upływie 0,5 h, 2 h i 6 h od wybuchu zapalnika elaborowanego TATP w osłonie PCV oraz chromatogram materiału odniesienia TATP

Fig. 20. Chromatograms of substrate specimens collected immediately, and following 30 min., 2 hours and 6 hours from blasting of TATP fuse, when applying GC/MS method in SCAN mode (full ion current)

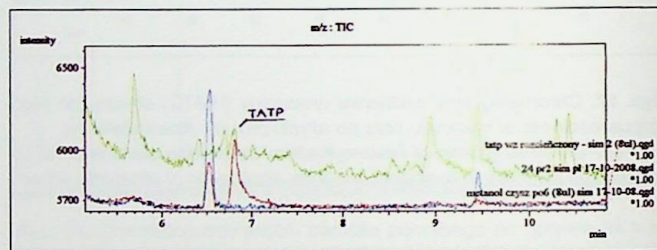
Badania spektrofotometryczne

Z użyciem metody spektrofotometrii w podczerwieni FTIR uzyskano widma (ryc. 22–23) pozwalające na identyfikację nadtlenu acetonu (TATP) i urotropiny (HMTD), zsyntezowanych związków, jak również suchych pozostałości uzyskanych po odparowaniu (w strumieniu powietrza i azotu) ich metanолоwych ekstraktów.

Zanieczyszczenia podłoża (piasku), na którym przeprowadzano eksperymenty, jego bogaty skład oraz niewielkie ilości pozostałości nadtlenu po wybuchu uniemożliwiły identyfikację TATP i HMTD z zastosowaniem powyższej metody (ryc. 24–25).

Dyskusja wyników

Z nadtlenu acetonu i urotropiny można skonstruować w warunkach domowych sprawne zapalniki. Wszystkie próby badania sprawności zakończyły się powodzeniem. Do ekstrakcji nadtlenu acetonu z próbek podłoża

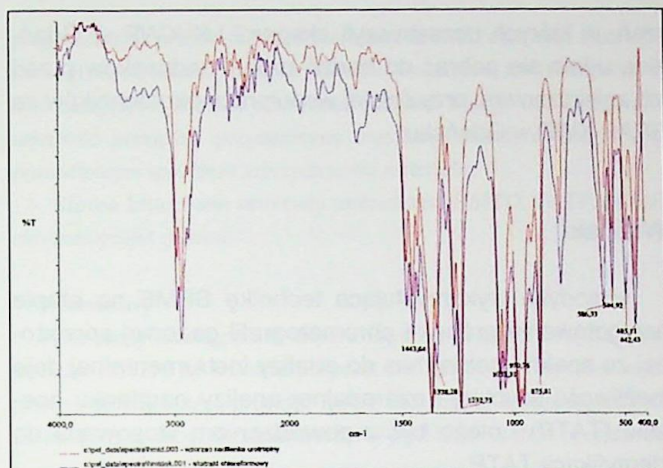


Ryc. 21. Chromatogramy próbek podłoża pobranego po upływie 24 h od wybuchu zapalnika elaborowanego TATP w osłonie PCV oraz chromatogram materiału odniesienia TATP

Fig. 21. Chromatograms of substrate specimens collected after 24 hours from blasting of TATP fuse in PCV casing and chromatogram of TATP reference material

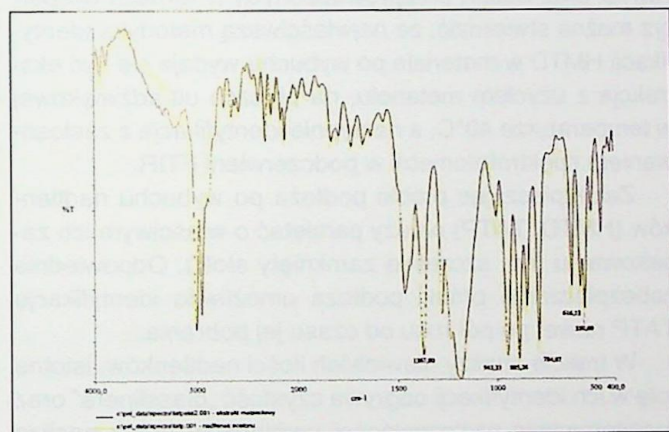
w postaci piasku wystarczająco skuteczny jest metanol. Do ekstrakcji nadtlenu urotropiny z zanieczyszczonych próbek podłoża lepszy wydaje się być metanol w temperaturze 40°C niż chloroform. W przypadku ekstrakcji chloroformem otrzymuje się końcowy (zatężony) ekstrakt w postaci gęstej, mazistej substancji silnie zanieczyszczonej składnikami podłoża (piasku, gleby itp.). Ekstrakt taki jest trudny do nastrzyku i analizy, gdyż po każdym nastrzyku niezbędne jest czyszczenie „glasslinera”, a w efekcie po przebadaniu większej ilości próbek – kondycjonowanie kolumny. Ponadto otrzymany chromatogram nie nadaje się do jednoznacznej identyfikacji nadtlenu, z uwagi na obecność wielu związków, których czas retencji jest zbliżony do czasu retencji nadtlenu.

Jednym z celów podjętych badań była ocena skuteczności zastosowania ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz mikroekstrakcji do fazy stałej SPME z fazy nadpowierzchniowej HS w połączeniu z GC/MS do identyfikacji i oznaczania śladowych pozostałości po wybuchu nadtlenu urotropiny (HMTD) i nadtlenu acetonu (TATP) w podłożu.



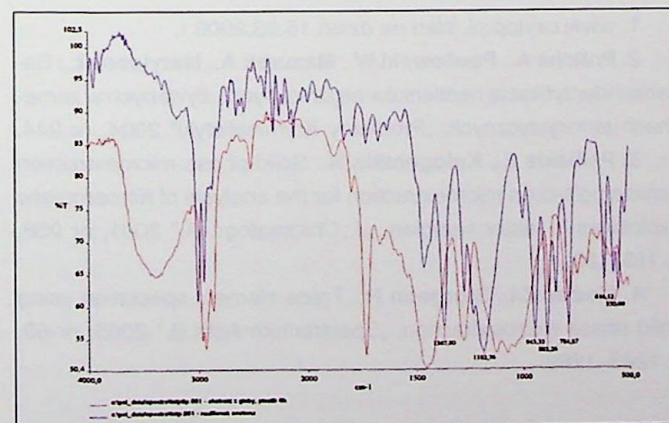
Ryc. 22. Spektrogramy nadtlenu urotropiny HMTD – ekstraktu chloroformowego oraz czystego związku

Fig. 22. Spectrogram of hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) – chloroform extract and pure compound



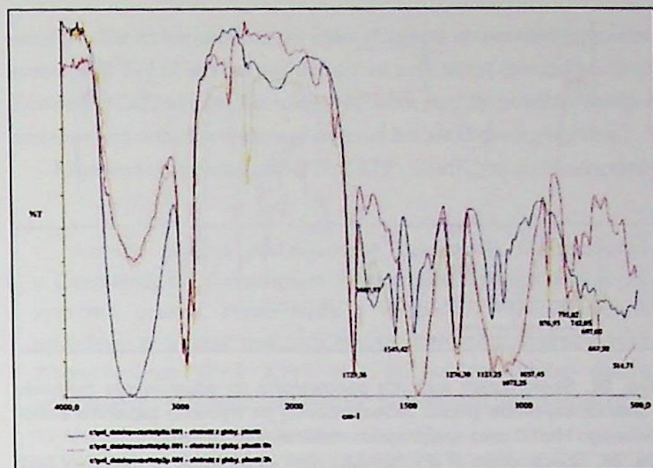
Ryc. 23. Spektrogram nadtlenu acetonu TATP – ekstraktu metanolowego oraz czystego związku

Fig. 23. Spectrogram of acetone peroxide (TATP) – methanol extract and pure compound



Ryc. 24. Spektrogram suchych pozostałości po odparowaniu metanolu z próbki piasku zabezpieczonej po 6 h od wybuchu zapalnika w osłonie plastikowej, elaborowanego TATP oraz spektrogram materiału odniesienia

Fig. 24. Spectrogram of dry residues after evaporation of methanol from sand specimen collected after 6 hours from blasting of TATP fuse in plastic casing and spectrogram of reference material



Ryc. 25. Spektrogramy suchych pozostałości po odparowaniu metanolu z próbek piasku zabezpieczonych bezpośrednio po wybuchu, 2 h i 6 h od wybuchu zapalnika w osłonie plastikowej, elaborowanego TATP

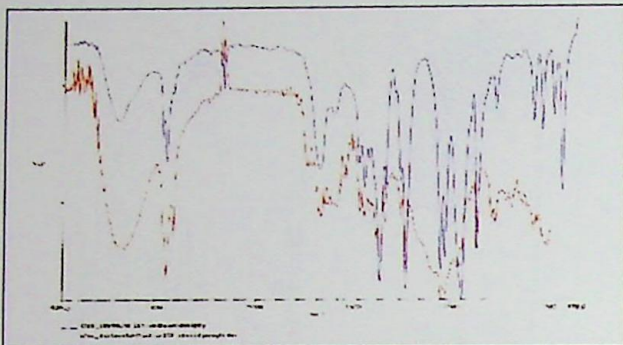
Fig. 25. Spectrograms of dry residues after evaporation of methanol from sand specimens collected immediately after blasting, as well as 2 hours and 6 hours from blasting of TATP fuse in plastic casing

Zastosowana analiza ekstraktów metanolowych nadtlenu acetonu metodą chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym w trybie pracy SIM jest mniej skuteczna w porównaniu z analizą próbek podłoża metodą mikroekstrakcji do fazy stałej SPME z fazy nadpowierzchniowej HS w połączeniu z GC/MS (w przypadku metody GC/MS w dwóch próbkach nie ujawniono TATP, w przypadku HS/SPME-GC/MS we wszystkich próbkach ujawniono TATP).

Konieczność przygotowania ekstraktów z podłoża do badań metodą GC/MS sprawia, że jest to metoda dużo bardziej pracochłonna, a na jej skuteczność ma wpływ wiele czynników, takich np. jak: rodzaj podłoża, sposób pobrania próbki czy, rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika. Metoda mikroekstrakcji do fazy stałej połączona z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrem mas daje możliwość szybkiej, nieskomplikowanej oraz charakteryzującej się wysoką wykrywalnością analizy nadtlenu acetonu (TATP). Obie te metody okazały się nieskuteczne w przypadku identyfikacji nadtlenu urotropiny w próbkach podłoża.

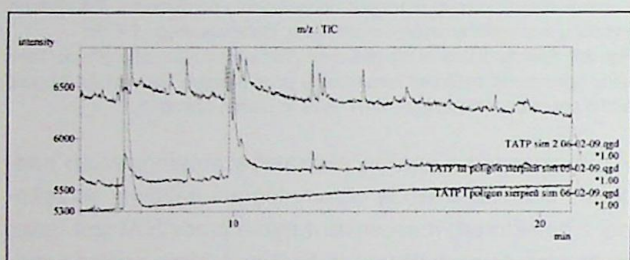
Nie należy jednak rezygnować z podejmowania próby identyfikacji HMTD. W trakcie wykonywania ekspertyz w LK KWP w Gdańsku udało się zidentyfikować nadtlenu urotropiny metodą spektrofotometrii w podczerwieni. Próbkę podłoża (gleby) zabezpieczoną po wybuchu wyekstrahowano metanolem w temperaturze 40°C, a następnie odparowano rozpuszczalnik. Spektrogram tzw. suchych pozostałości zawierał pasma absorpcji charakterystyczne dla HMTD (ryc. 26).

Istotne znaczenie dla późniejszej identyfikacji TATP z próbki podłoża ma sposób zabezpieczenia materiału do badań. Umieszczenie próbek w szczelnie zamkniętych słoikach umożliwiło identyfikację TATP w materiale dowodowym zabezpieczonym z leja powybuchowego po 24 godzinach od wybuchu oraz przechowywanym przez miesiąc,



Ryc. 26. Spektrogram suchych pozostałości po odparowaniu metanolu z dowodowej próbki piasku zabezpieczonej po wybuchu zapalnika elaborowanego HMTD oraz spektrogram materiału odniesienia

Fig. 26. Spectrogram of dry residues after evaporation of methanol from evidential sand sample collected after blasting of HMTD fuse and spectrogram of reference material



Ryc. 27. Chromatogram próbki podłoża zabezpieczonej po wybuchu zapalników elaborowanych TATP w sierpniu 2008 roku i poddanej analizie w lutym 2009 roku

Fig. 27. Chromatogram of substrate specimen collected after blasting of TATP fuses in August 2008 and analysed in February 2009

zarówno metodą HS/SPME-GC/MS, jak i GC/MS. Dodatkowe badania wykazały, że możliwa jest identyfikacja nadtlenu acetonu w próbce podłoża zabezpieczonej zaraz po wybuchu i umieszczonej w szczelnie zamkniętym słoiku nawet po półrocznym okresie jej przechowywania (ryc. 27).

Ze względu na niejednoznaczne wyniki badań identyfikacyjnych nadtlenu urotropiny w badanych próbkach podłoża zabezpieczonych z leja powybuchowego, w tym przypadku nie można wyciągnąć podobnych wniosków. Z wcześniejszych doświadczeń uzyskanych podczas badań nadtlenu w LK KWP w Gdańsku wynika, że na pozytywne wyniki badań identyfikacyjnych nadtlenu wpływa wiele czynników, takich jak: rodzaj zabezpieczonego podłoża i ilość związków chemicznych zanieczyszczających ekstrakt, sprawność kolumny aparatu GC (po wymianie kolumny na nową – tego samego typu – jej czułość w stosunku do nadtlenu okazała się dużo mniejsza), czystość „glasslinera” itp. Należy pamiętać, iż przy analizie niewielkich ilości związków bardzo istotną rolę odgrywa kontrola i właściwe przygotowanie sprzętu do pracy.

W przypadku nadtlenu urotropiny problem stanowi ekstrakcja z podłoża i przygotowanie ekstraktu, a nie sama identyfikacja tego nadtlenu. Pamiętając o tych trudnościach, w trakcie obsługi miejsc zdarzeń należy dążyć do pobrania próbki czystego nadtlenu urotropiny, oczywiście w miarę możliwości. Do tej pory, podczas obsługi wszystkich zda-

rzeń, w których uczestniczyli eksperci LK KWP w Gdańsku, udało się pobrać do badań próbki nadtlenu przed ich zniszczeniem, przy ścisłej współpracy pirotechników ze SPAP KWP w Gdańsku.

Wnioski

Metodyka wykorzystująca technikę SPME na etapie przygotowania próbek i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas do analizy instrumentalnej daje możliwość szybkiej i miarodajnej analizy nadtlenu acetonu (TATP) i może być z powodzeniem stosowana do identyfikacji TATP.

Do ekstrakcji nadtlenu TATP i HMTD z podłoża w postaci piasku czy gleby najodpowiedniejszym rozpuszczalnikiem jest metanol.

Na podstawie analiz próbek podłoża zawierającego HMTD oraz badań przeprowadzonych w ramach ekspertyz można stwierdzić, że najwłaściwszą metodyką identyfikacji HMTD w materiale po wybuchu wydaje się być ekstrakcja z użyciem metanolu, na płucze ultradźwiękowej w temperaturze 40°C, a następnie identyfikacja z zastosowaniem spektrofotometrii w podczerwieni FTIR.

Zabezpieczając próbki podłoża po wybuchu nadtlenu (HMTD, TATP) należy pamiętać o właściwym ich zapakowaniu (np. szczelnie zamknięty słoik). Odpowiednie zabezpieczenie próbek podłoża umożliwiło identyfikację TATP nawet po pół roku od czasu jej pobrania.

W trakcie analizy niewielkich ilości nadtlenu, istotną rolę w ich identyfikacji odgrywa czystość „glasslinera” oraz monitorowanie wykrywalności nadtlenu przez analizę w zadanej sekwencji próbek kontrolnych o stałym, známym stężeniu.

BIBLIOGRAFIA

1. www.oxytop.pl, stan na dzień 16.03.2008 r.
2. Policha A., Pawłowski W., Mazurek A., Matyjasek Ł.: Badania i identyfikacja nadtlenu organicznych używanych w zamachach terrorystycznych, „Problemy Kryminalistyki” 2004, nr 244.
3. Psillakis E., Kalogerakis N.: Solid-phase microextraction versus single-drop microextraction for the analysis of nitroaromatic explosives in water samples, „J. Chromatogr. A.” 2001, nr 938, s. 113–120.
4. Mester Z.I., Sturgeon R.: Trace element speciation using solid phase microextraction, „Spectrochim Acta B.” 2005, nr 60, s. 1243–1269.

Streszczenie

Wykorzystanie nadtlenu urotropiny (HMTD) i acetonu (TATP) do celów przestępczych, m.in. konstrukcji zapalników stosowanych w urządzeniach wybuchowych, wymusiło konieczność opracowania metod analitycznych umożliwiających identyfikację ich pozostałości po wybuchu w materiale dowodowym. W artykule przedstawiono sposoby

przygotowania próbek do badań metodami SPME i ekstrakcji z zastosowaniem odpowiednich rozpuszczalników, a następnie ich analizę metodą chromatografii gazowej. Zwrócono również uwagę na występującą zależność pomiędzy pozytywnymi wynikami badań, a czasem oraz prawidłowym sposobem zabezpieczenia materiału.

Słowa kluczowe: materiały wybuchowe, HMTD, TATP, SPME, chromatografia gazowa

Summary

The use of hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) and acetone peroxide (TATP) for criminal purposes, the construction of fuses in explosives among others, provided for the necessity of developing analytical methods to allow for identification of post-blast residues in evidential

material. The article presents the ways of sample preparation for examination with SPME method and extraction with use of relevant solvents, followed by GC analysis. The relation between positive results of analysis and time and correct collection of material has also been highlighted.

Keywords: explosives, HMTD, TATP, SPME, gas chromatography

Autorki pragną podziękować Łukaszowi Matyjaskowi z Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Policji za życzliwą pomoc, cenne rady i wskazówki merytoryczne udzielone w trakcie realizacji badań do niniejszej pracy oraz Pirotechnikom SPAP KWP w Gdańsku za bardzo dobrą współpracę i profesjonalną pomoc w realizacji pomysłów oraz za niekończącą się cierpliwość.