

Analiza inicjujących materiałów wybuchowych

Termin „inicjujące materiały wybuchowe” (IMW) stosuje się na oznaczenie substancji, które charakteryzują się bardzo dużą zdolnością do detonacji, wysoką wrażliwością na bodźce mechaniczne i cieplne oraz krótkim okresem narastania szybkości rozkładu. Właściwości te sprawiają, że nawet bardzo niewielka (rzędu 0,01g) masa IMW osiąga maksymalne parametry detonacji. Największe znaczenie użytkowe mają piorunian rtęci, azydek ołowiu, trinitrorezorcynian ołowiu i tetrazen.

Zapotrzebowanie na analizy IMW pojawiło się stosunkowo niedawno i wynika przede wszystkim z dążności do niewybuchowego, przyjaznego dla środowiska naturalnego niszczenia przeterminowanych zapalników, spłonek, detonatorów itp. Dlatego też prace badawcze poświęcone analizie tej grupy związków są znacznie uboższe^{1,2} od literatury traktującej o analizie wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych^{3,4} lub materiałów miotających^{5,6}. Istotne znaczenie ma również fakt, że IMW stosowane są w bardzo małych ilościach. Oznacza to, że powybuchowe pozostałości tych związków nie zanieczyszczają środowiska i nie mogą być wykorzystane do badań kryminalistycznych miejsc zdarzeń, co uzasadnia niewielkie zainteresowanie IMW.

Część doświadczalna

Prace doświadczalne polegały na ocenie możliwości zastosowania instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej (TLC) do:

- analizy identyfikacyjnej IMW,
- oznaczania śladów piorunianu rtęci, azydku ołowiu i trinitrorezorcynianu ołowiu w postaci kompleksów metali ww. związków z ditizonem,

- wykorzystania zaproponowanych rozwiązań analitycznych do oceny szybkości rozkładu IMW w elektrolitach.

Aparatura i materiały

Aplikator Linomat IV (Camag), pozioma komora chromatograficzna typu DS (UMCS Lublin), densytometr CS-9000 (Shimadzu), płytki chromatograficzne pokryte żelalem krzemionkowym 60 F254 (Merck, nr katalogowy 1.05548) lub żelalem krzemionkowym z chemicznie związanym okta-decyłem (Merck, nr katalogowy 1.05559), rozpuszczalniki organiczne (J.T. Backer i Merck); standardy analitów (tabela 1) – synteza i oczyszczanie w Instytucie Chemii WAT.

nanych nanoszono techniką napyłania po 15 µl roztworów wzorców, poszukując układu chromatograficznego i techniki rozwijania odpowiednich do rozdzielania analitów. Poprawność rozdzielania oceniano następująco: trinitrorezorcynian ołowiu (produkt o żółtym zabarwieniu) wizualizowano bezpośrednio w świetle widzialnym, piorunian rtęci – po wywołaniu reakcji barwnej z 10-procentowym wodnym roztworem siarczku sodu (z piorunianem rtęci tworzy on produkt intensywnym czarnym zabarwieniem), tetrazen – po wywołaniu reakcji barwnej z metanolem, następnie roztworem N,N-dimetylo-p-tenylenodiaminy (jest to sól Würstera, która z tetrazenem tworzy fioletowy produkt reakcji), azydek ołowiu – po-

Wykaz badanych substancji
List of examined substances

IMW	Struktura chemiczna
Piorunian rtęci	$\text{Hg}(\text{ON}\equiv\text{C})_2$
Azydek ołowiu	$\text{Pb}(\text{N}\equiv\text{N})_2$
Trinitrorezorcynian ołowiu	
Tetrazen	N_4H_4

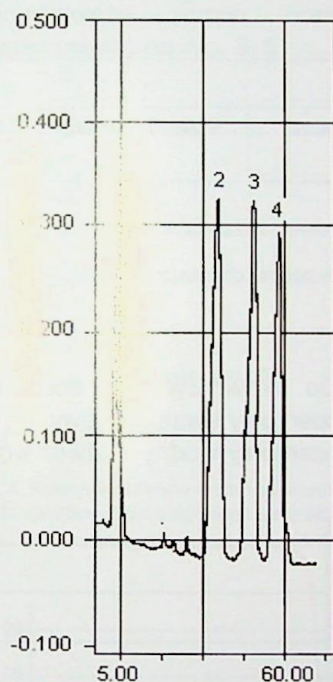
Analiza identyfikacyjna

Sporządzono wzorcowe roztwory analitów o stężeniu 10 ng/µl, rozpuszczając piorunian rtęci, trinitrorezorcynian ołowiu i tetrazen w octanie etylu, zaś azydek ołowiu (związek ten jest trudno rozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych) – w roztworze octanu sodu. Na linie startowe płytek chromatograficz-

przez obserwację wygaszania fluorescencji.

Najkorzystniejszy rozdział uzyskano podczas elucji krokowej w następującym układzie chromatograficznym: faza stacjonarna-wysokosprawny żel krzemionkowy, faza ruchoma: I krok (zasięg elucji 2 cm): metanol: acetonitryl: chlorek metylenu 4:3:1 (v/v); krok II (zasięg elucji 4 cm): metanol: acetonitryl 1:2 (v/v);

krok III (zasięg elucji 3 cm): metanol: chlorek metylenu 2:3 (v/v). Po rozwinięciu chromatogramów i usunięciu resztek fazy ruchomej płytki chromatograficznej przenoszono do densytometru i skanowano chromatogramy z zachowaniem odpowiedniej dla każdego analitu (lub produktu derywatywacji) długości fali (ryc. 1).



Ryc. 1. Rozdział IMW. Oś rzędnych – absorbancja, oś odciętych – zasięg elucji [mm]. Oznaczenia pików: 1 – azydek ołowiu, 2 – trinitrorezorcynian ołowiu, 3 – tetrazen, 4 – piorunian rtęci
Fig. 1. IMW separation. Y axis – absorbance, X axis – range of elution [mm]. Peaks: 1 – lead azide, 2 – lead trinitroresorcinate, 3 – tetrazene, 4 – mercury fulminate

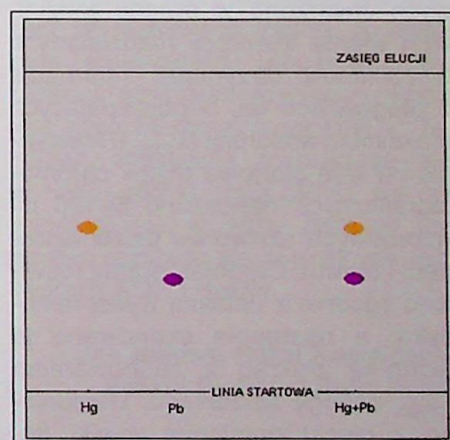
Analizę IMW komplikuje słaba rozpuszczalność tych substancji w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, dlatego doświadczenia muszą być wykonywane z użyciem roztworów o stężeniach rzędu ng/ml, co wskazuje na potrzebę załężania analitów. Efekt ten uzyskano poprzez nanoszenie roztworów techniką napyłania. Słaba rozpuszczalność IMW komplikuje również ich rozdział (trudność doboru fazy ruchomej). To właśnie dlatego korzystny efekt uzyskano dopiero podczas elucji krokowej.

Oznaczenia

Większość metod wizualizacji zastosowanych w analizie identyfikacyjnej IMW okazała się nieprzydatna do analiz ilościowych. Produkty reakcji piorunianu rtęci bardzo szybko się rozkładają, szybko obniża się też intensywność zabarwienia trinitrorezorcynianu ołowiu, a sygnały absorpcji UV (otrzymywane podczas wizualizacji azydku ołowiu) okazały się zbyt małe do oznaczeń. Dlatego też – korzystając z doniesień literatury⁷, z których wynika, że IMW łatwo odszczepiają metal w roztworach kwaśnych – podjęto próbę pośrednich oznaczeń IMW zawierających Pb lub Hg, to znaczy oznaczania kompleksów ww. metali z ditizonem.

Wstępne pomiary wykonywano z użyciem wodnych roztworów azo-

tanu (V) ołowiu (II) i azotanu (V) rtęci (I) o stężeniu jonów równym 1,2 ng/ml oraz roztworem ditizonu w tetrachlorku węgla o stężeniu 1 ng/ml. Do 10 ml roztworu azotanu ołowiu dodano roztwór ditizonu (zachowując 50-procentowy nadmiar ditizonu, liczony w stosunkach moliowych), a otrzymaną mieszaninę wytrząsano przez 5 minut. Jony metalu reagowały wówczas z ditizonem, tworząc fioletowy ditizonian ołowiu. Podobną procedurę zastosowano w przypadku soli rtęci, otrzymując pomarańczowożółty roztwór ditizonianu rtęci. Roztwory te nanoszono na linie startowe płytek chromatograficznych i poszukiwano układu chromatograficznego odpowiedniego do rozdzielania ditizonianów i wydzielania ich od pozostałości ditizonu. Korzystny rozdział (ryc. 2) uzyskano



Ryc. 2. Rozdział ditizonianu ołowiu i rtęci
Fig. 2. Separation of lead mercury ditizonate

Tabela 2

Parametry analityczne ditizonianów Hg i Pb

Analytical parameters of Hg and Pb ditizonates

Ditizonian	R _f	λ _{max} [nm]	Krzywa wzorcowa			
			A = f(c) *	Współczynnik korelacji R ²	Oznaczalność graniczna [ng]	Maks. zakres liniowości [ng]
Hg	0,38	470	A = 332c - 1406	0,9926	6	120
Pb	0,53	500	A = 426c - 83	0,9964	1	20

* A – powierzchnia pików densytometrycznych wyrażona w jednostkach względnych przyrządu, c – masa [ng] jonu w paśmie chromatograficznym

Z PRAKTYKI

w następującym układzie chromatograficznym: faza stacjonarna – wysokosprawny żel krzemionkowy, faza ruchoma – dwuskładnikowa mieszanina chlorku metylenu i tetrachlorku węgla w stosunku 1/2 (v/v).

nym stosowanym w analizie identyfikacyjnej) skanowano je techniką zig-zag przy $\lambda_{\max} = 590$ nm. Doświadczenie powtórzono pięciokrotnie, a uśrednione wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 3.

Próbki azydku ołowiu, piorunianu rtęci i trinitrorezorcynianu ołowiu o masie 2 mg wprowadzano do 50 ml danego elektrolitu i łagodnie mieszało. Po 5, 15, 30 i 60 minutach pobierano po 1 ml otrzymywanych roztwo-

Tabela 3

Parametry analityczne tetrazenu
Tetrazene analytical parameters

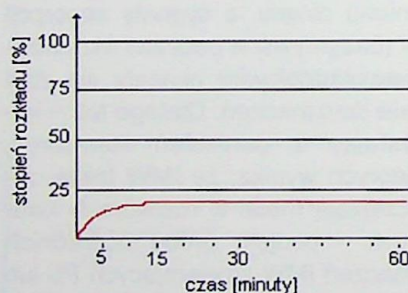
R_f	$\lambda_{\max}$ [nm]	Krzywa wzorcowa			
		$A=f(c)^*$	Współczynnik korelacji R^2	Oznaczalność graniczna [ng]	Maks. zakres liniowości [ng]
0,69	590	$A = 510c + 5314$	0,9926	100	1000

* A – powierzchnia pików densytometrycznego wyrażona w jednostkach względnych przyrządu, c – masa [ng] analitu w paśmie chromatograficznym

W celu otrzymania relacji ilościowych zmierzono w świetle widzialnym widma absorpcji rozdzielonych ditizonianów, otrzymując informacje o długościach fal, odpowiadających maksimum absorpcji ($\lambda_{\max}$). Następnie na linie startowe płytek chromatograficznych nanoszono 5–120 ml wzorcowych roztworów ditizonianów rtęci i ołowiu. Chromatogramy rozwijano zgodnie z opisaną wyżej metodą, a następnie skanowano je techniką zig-zag z zachowaniem $\lambda_{\max}$ danego ditizonianu. Uśrednione z pięciu pomiarów wyniki doświadczeń pozwoliły wyznaczyć równanie krzywej wzorcowej, oszacować wykrywalność graniczną oraz maksymalny zakres liniowości wskazań detektora. Wyniki te zestawiono w tabeli 2.

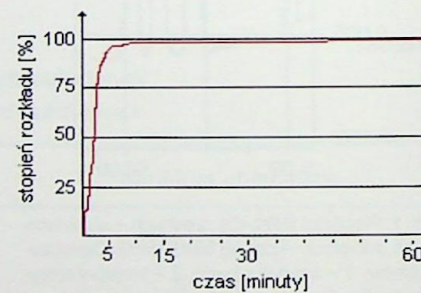
Tetrazen oznaczano z użyciem nasyconego, metanolowego roztworu soli Würstera. W celu określenia parametrów analitycznych tego analitu na linie startowe płytek chromatograficznych nanoszono techniką napyłania roztwór tetrazenu w octanie etylu o stężeniu 10 ng/ μ l. Objętość dozowania wynosiła 10, 20, 30, 50, 75 i 100 μ l. Po rozwinięciu chromatogramów (w układzie chromatograficz-

Pomiary szybkości roztrawiania IMW w elektrolitach



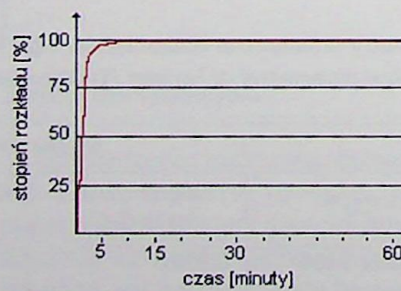
80% H_3PO_4

row. Do roztworów tych dodawano 30-procentowy kwas azotowy (V) lub 25-procentowy wodny roztwór wodo-

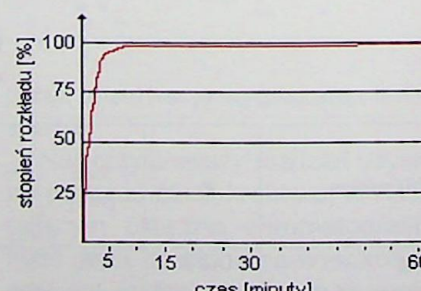


25% NH_3 [60°C]

Ryc. 3. Kinetyka rozkładu piorunianu rtęci
Fig. 3. Kinetics of decomposition of mercury fulminate



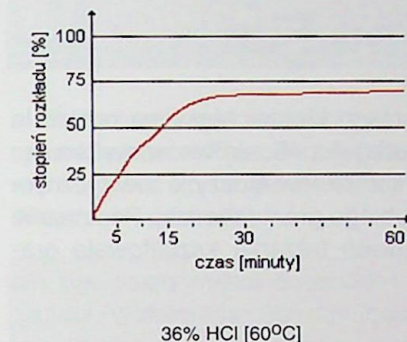
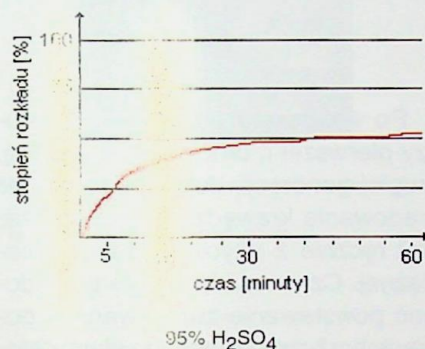
65% HNO_3



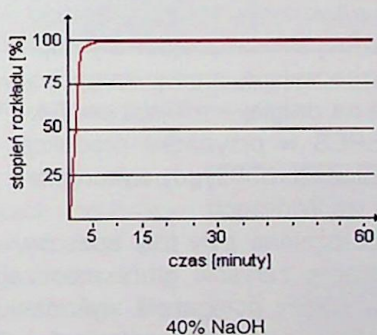
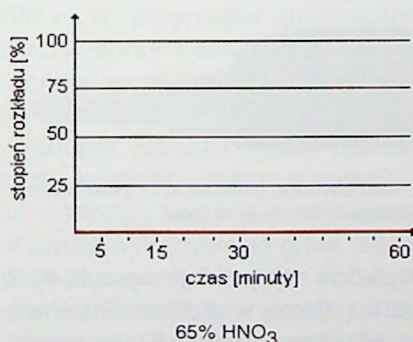
40% $NaOH$

Ryc. 4. Kinetyka rozkładu azydku ołowiu
Fig. 4. Kinetics of decomposition of lead azide

rotlenku amonu i sprowadzano pH do odpowiedniej dla danego jonu wartości (1,8 w przypadku Hg i 6,9 w przypadku Pb). Następnie kompleksowano metale roztworem ditizonu w tetrachlorku węgla (stężenie ditizonu i procedura ekstrakcji były identyczne jak w poprzednich doświadczeniach). Wyekstrahowane ditizoniany oznaczano metodą wzorca zewnętrznego. Najciekawsze wyniki pomiarów przedstawiono na ryc. 3–5.



Ryc. 5. Kinetyka rozkładu trinitrorezorcynianu ołowiu
Fig. 5. Kinetics of decomposition of lead trinitroresorcinate



Ryc. 6. Kinetyka rozkładu tetrazenu
Fig. 6. Kinetics of tetrazene decomposition

Kinetykę roztwarzania tetrazenu oceniano podobnie (doświadczenia polegały ona na przeprowadzeniu znanej masy tetrazenu do elektrolitu, pobieraniu w określonych wyżej odstępach czasu próbek o objętości 1 ml). Różnica dotyczyła jedynie sposobu ekstrakcji; roztwory zobojętniano do pH 7, zaś tetrazen przeprowadzano do octanu etylu techni-

ką ekstrakcji cieczowej. Wybrane wyniki pomiarów pokazane są na ryc. 6.

Wnioski

Jak już wspomniano, w dotychczasowych badaniach materiałów wybuchowych najmniej uwagi poświęcano analizie IMW. Fakt ten wskazuje na nowatorski charakter prezentowanej pracy. Wynika z niej,

Istnieje możliwość pośredniego oznaczania trinitrorezorcynianu ołowiu, azydki ołowiu i piorunianu rtęci. Związki te stosunkowo łatwo odszczepiają metal, który może być następnie oznaczany w reakcjach kompleksowania, prowadzących do powstawania barwnych produktów. Doświadczenia wykazały, że ditizon doskonale kompleksuje metale wydzielone z IMW. Dodatkową korzyścią takich analiz jest przeprowadzenie powstających kompleksów do fazy organicznej, co umożliwia ich zatężenie (obniżenie oznaczalności granicznej).

Korzystnymi elektrolitami do rozkładu piorunianu rtęci są HNO_3 (65%) i HCl (36%); związek ten rozkłada się również w stężonym amoniaku, ale dopiero w 65°C . W kwasach tych rozkłada się również azydki ołowiu, który rozkłada się również w roztworach zasad. Korzystnym elektrolitem, umożliwiającym rozkład trinitrorezorcynianu ołowiu jest tylko 65-procentowy HNO_3 . Tetrazen doskonale rozpuszcza się w HNO_3 (65%) i HCl (36%), ale nie rozkłada się w nich. Związek ten szybko rozkłada się w wodnych roztworach KOH i NaOH .

Jan Błądek, Rafał Kowalczyk,
Sylvia Pietrzyk, Piotr Polak

PRZYPISY

- ¹ J. Yinon, S. Zitrin: The Analysis of Explosives, vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1981;
- ² J. Błądek, R. Kowalczyk, S. Cudziło: Application of TLC for an analysis of initiating explosives, 7th International Seminar – New trends in research of energetic materials, Pardubice, Czech Republic, April 20–22, 2004, s. 446–449;
- ³ J. Yinon, S. Zitrin: Modern methods and applications in analysis of explosives, Wiley & Sons, Chichester 1993;

3 J. Błądek: Explosives. Thin Layer Chromatography, [w:] Encyclopedia of Separation Science, [red.] I. Wilson, C. Cooke, C. Poole, Academic Press Ltd., Londyn 2000, s. 2782–2789;

4 J. Błądek, M. Miszczak: Testing Chemical Stability of Smokeless Propellants, „Chem. Anal.” 1993, nr 38, s. 813–816;

5 L.S. Lussier, H. Gagnon, M.A. Bohn: On the chemical reactions of DPA and its derivatives with NO₂ at

normal storage temperature condition, „Propellants, Explosives, Pyrotechnics” 2000, nr 25, s. 117–125;

6 A. Maranda, S. Cudziło, J. Nowaczewski, A. Papliński: Podstawy chemii materiałów wybuchowych, skrypt WAT, Warszawa 1997, s. 243.

Wybrane zagadnienia technologii produkcji kluczy samochodów na potrzeby koncernu Fiat

Coraz powszechniejszym przestępstwem są fikcyjne kradzieże samochodów. Sprawcy dążą do wyłudzenia nienależnych odszkodowań od firm ubezpieczeniowych. W tego typu przestępstwach szczególną rolę odgrywają klucze samochodowe, które mogą być jedynym dowodem ich popełnienia. Poddawane są one badaniom mechanoskopijnym pod kątem określenia oryginalności, możliwości kopiowania, zakresu użytkowania. Do przeprowadzenia takich badań potrzebny jest nie tylko materiał porównawczy, ale również poznanie elementów technologii ich produkcji.

Klucze lub brzeszczoty kluczy przeznaczone do zamków samochodów marki Fiat, Iveco, Alfa Romeo, Lancia, Ferrari i Maserati produkowane są na potrzeby koncernu Fiat, m.in. w polskiej firmie Steering Systems Poland sp. z o.o., mieszczącej się w Pruszkowie k. Warszawy. Przed przekształceniami własnościowymi firma nosiła nazwę Spółdzielni Pracy Elektrotechniki Samochodowej (SPES).

Granie robocze kluczy samochodowych pierwszej generacji (bez transpondera) profilowano na frezarkach marki Giuliani. Surówka każdego klucza obrabiana była przez dwa frezy tarczowe ustawione naprzeciwko siebie, które wykonywały ruch obrotowy i posuwisty względem nieru-

chomego klucza. Maszyna pobierała z podajnika 40 surowców, wykonując 20 kompletów kluczy o identycznym przebiegu grani roboczej. Po zmianie ustawień frezarka kształtowała granie robocze o innym przebiegu dla następnych 20 kompletów kluczy. W ten sposób produkowano klucze brzeszczotowe, jednostronne i dwustronne – przy użyciu jednego lub dwóch frezów.

Uchwyty kluczy wykonywane były z tworzywa koloru czarnego. Po jednej stronie znajdowały napisy oznaczające markę samochodu, a na drugiej – miejsca produkcji: SPES w przypadku produkcji w Polsce lub B365, gdy wykonywano je we Włoszech.

Rozróżniane były trzy sposoby wykonania zarysów grani roboczej. Zarys zwykły polegał na wykonaniu przez frez nacięć na określonej głębokość pod konkretną zastawkę i wycofaniu go poza obrys klucza. Frez odwzorowywał swój kształt na brzeszczocie. Zarys skorygowany różnił się od zwykłego tym, że po wykonaniu nacięcia pod zastawkę frez nie wycofywał się poza obrys klucza, ale obrabiał część surówki klucza między zastawkami równolegle do osi klucza. Zarys idealny polegał na łagodnym przechodzeniu pomiędzy miejscami przeznaczonymi pod zastawki i w części grani roboczej pomiędzy nimi (ryc. 1).

Po wykonaniu grani roboczej kluczy pierwszej i, omówionej poniżej, drugiej generacji, następowało (nie było gradowanie krawędziowej czyszczanie) ręcznie z użyciem szczotki miedzianej. Czynność ta mogła powodować powstawanie zarysowań na powierzchni brzeszczotu. Do kluczy stosowano wkładki bębnekowe zamków (kod AB) zaopatrzone w 6 zastawek



Ryc. 1. Klucz pierwszej generacji o zarysie idealnym
Fig. 1. First generation key of ideal

w kształcie litery „L” umieszczonych na jedną stronę w rzędzie. Takie rozwiązanie dawało ok. 1,5 tys. kombinacji kodów. Brzeszczot klucza do ww. wkładek, miał grubość 2,5 mm, a szerokość 8,0 mm. We wkładkach bębnekowych zamków (kod W) montowano 9 zastawek ramowych rozmieszczonych na przemian. Zastosowanie 3 typów zastawek (o różnych nacięciach) dawało ok. 10 tys. kombinacji kodów. Klucze przeznaczone do tych wkładek miały brzeszczoty o grubości 2,8 mm i szerokości 8,5 mm. Wszystkie wkładki bębnekowe były, i nadal są, montowane ręcznie. Zastawki o określonych kształ-