

Oznaczanie powybuchowych pozostałości materiałów wysokoenergetycznych w próbkach drewna

Rozwiązywanie zadań kryminalistycznych i teoretycznych uwarunkowane jest konkretnymi zdarzeniami i polega na ustaleniu ich rodzaju, przebiegu oraz przyczyn. Cenną pomocą w tym zakresie są informacje zdobywane w procesach analitycznych. Wyniki badań próbek pobranych z miejsc zdarzeń umożliwiają określenie rodzaju zastosowanego materiału wybuchowego (MW), jego składu oraz sposobu zainicjowania, a w konsekwencji – ułatwiają poszukiwania sprawców zdarzeń. Analiza powybuchowych pozostałości materiałów wybuchowych w próbkach środowiskowych jest więc istotnym elementem kryminalistycznych badań miejsc zdarzeń [1, 2].

Kontynuując badania związane z tą tematyką [3, 4], podjęto próbę zastosowania instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej (TLC) do analiz powybuchowych pozostałości MW w drewnie. W literaturze naukowej znaleźć można nieliczne prace poświęcone takim pomiarom. Ba-

dania te dotyczą przede wszystkim próbek gleby (piasku), rzadziej cegły lub betonu (dotychczas nie prowadzono pomiarów nieprzereagowanych pozostałości MW w drewnie). Na szczególną uwagę zasługują wyniki badań T. Barana [5], który jako jeden z pierwszych wykazał, że nie całe MW ulega przemianie detonacyjnej, co umożliwia jego identyfikację w próbkach zebranych w otoczeniu wybuchu.

Oznaczenia analitów w próbkach drewna są szczególnie skomplikowane, ze względu na złożoność matrycy (ryc. 1).

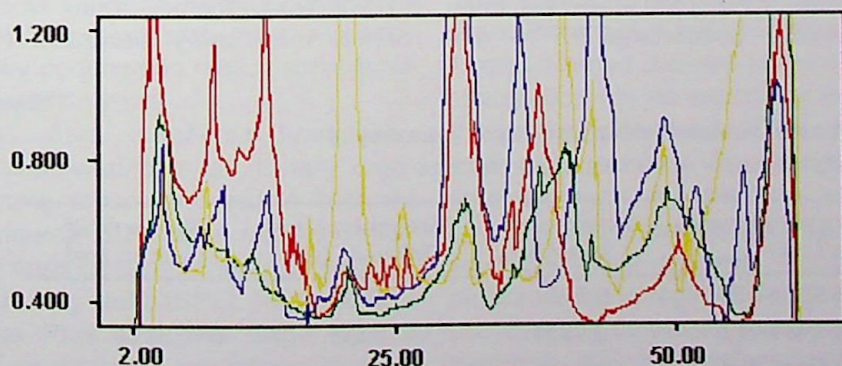
Do ekstraktów przechodzi bardzo dużo zanieczyszczeń, które interferują z analitami, uniemożliwiając ich identyfikację i oznaczenia dowolną metodą analityczną. Podstawowym zadaniem analitycznym jest w tym przypadku odpowiednie przygotowanie próbki do analizy, a ocena możliwości wykorzystania do tych celów TLC była podstawowym celem niniejszej pracy.

Pomiary parametrów analitycznych materiałów wybuchowych

Do badań wytypowano kruszące materiały wybuchowe (trotyl; TNT – 2,4,6-trinitrotoluen, heksogen; RDX – 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan, oktagon; HMX – 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktan, pentryt; PETN – tetraazotan pentaerytrytu) i tetryl; TETRYL – 2,4,6-trinitrofenylo-N-metylonitroaminę) oraz podstawowy składnik górniczych MW – azotan amonu (AA). W pierwszym etapie badań dążono do: (i) – znalezienia układu chromatograficznego umożliwiającego rozdział analitów, (ii) – sprecyzowania metod wizualizacji MW oraz (iii) – oceny relacji ilościowych w pomiarach densytometrycznych. Pomiary wysokoenergetycznych MW wykonywano łącznie; oznaczenia AA potraktowano jako oddzielny problem analityczny.

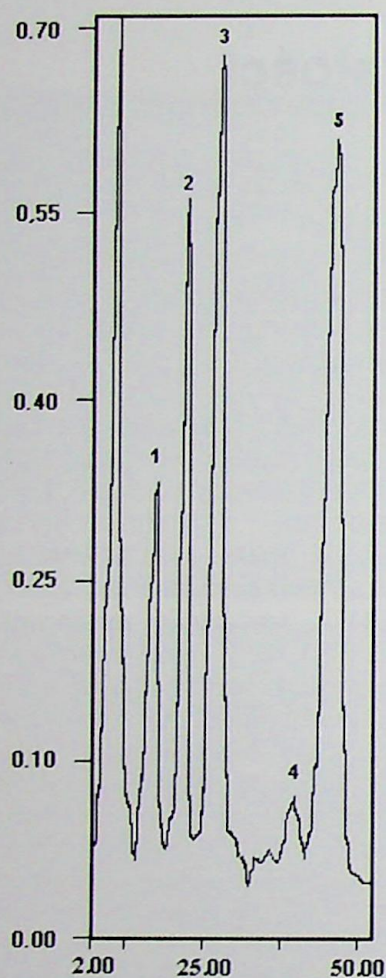
Analiza kruszących materiałów wybuchowych

Doświadczenia prowadzono z roztworami wzorców; badając możliwość rozdzielania analitów w NP i RP, w komorach poziomych i pionowych (nasyconych i nienasyconych) techniką jednokrokowej elucji izokratycznej. Poprawność rozdziału oceniano na tym etapie badań obserwując gaszenie fluorescencji (położenie PETN, który nie gasi fluorescencji, oceniano po wywołaniu reakcji barwnej z solą Wüsterera). Najkorzystniejszy efekt uzyskano w poziomej komorze DS, rozwijając chromatogram na odcinku 5 cm (ryc. 2). Skład układu chromatograficznego był następu-



Ryc. 1. Densytogram ekstraktu drewna. Piki zaznaczone linią niebieską, czerwoną, żółtą i zieloną oznaczają sygnały otrzymywane podczas skanowania chromatogramu wiązką UV o długości fali równej odpowiednio 230, 270, 310 i 350 nm

Fig. 1. Densitogram of wood extract. Blue, red, yellow and green peaks refer to signals received while scanning of chromatogram with UV beam of 230, 270, 310 and 350 nm, wavelengths respectively.



Ryc. 2. Rozdział materiałów wybuchowych kruszących. Oznaczenia pików: 1) – oktożen, 2) – heksogen, 3) – teteryl, 4) – pentryl, 5) – trotyl. Oś rzędnych – absorbancja w jednostkach względnych przyrządu; oś odciętych – zasięg elucji [mm]
Fig. 2. Separation of high explosive materials. Peaks: 1) – HMX, 2) – hexogen, 3) – teteryl, 4) – pentryl, 5) – TNT. Y-axis – absorbance in instrument relative units; X-axis – range of elution [mm].

jący: faza stacjonarna – wysoko-sprawy żel krzemionkowy (Merck nr kat. 1.05548), faza ruchoma – tetrachlorek węgla: acetonitryl 8:1(v/v).

W celu oceny zależności ilościowych zmierzono *in situ* widma absorpcji UV rozdzielonych składników mieszaniny, uzyskując informacje o długościach fal $\lambda_{\max}$ odpowiadających maksimum absorpcji poszczególnych MW. Następnie na linie startowe płytek chromatograficznych nanoszono techniką napylania (Linomat, Camag) zmienne objętości (5–500 μ l) roztworów wzorców MW o stężeniu 10 ng/ μ l i rozdzielano składniki w zaproponowanym układzie faz. Analizy ilościowe wykonywano metodą wzorca zewnętrznego przy użyciu densytometru (Shimadzu CS 3000). Chromatogramy skanowano techniką *zig-zag* przy długościach fali odpowiadających $\lambda_{\max}$ poszczególnych analitów (jak już wspomniano, ocenę ilościową PETN wykonywano dopiero po wywołaniu reakcji barwnej z solą Würstera). Uśrednione z pięciu pomiarów wyniki badań umożliwiły sprecyzowanie równania krzywych wzorcowych, oszacowanie wykrywalności granicznych oraz maksymalnych zakresów liniowości wskazań detektora (tabela 1).

Analiza azotanu amonu

Azotan amonu jest produktem bezbarwnym i – podobnie jak PETN – nie

absorbują UV (nie gasi fluorescencji). Próby wizualizacji tego związku przy użyciu difenyloaminy – jest to podstawowa, kolorymetryczna metoda wykrywania azotanów [6] – okazały się nieskuteczne. Po dodaniu do wodnego roztworu AA kilku kropel difenyloaminy i stężonego kwasu siarkowego (VI) roztwór zmienia barwę na ciemnoniebieską, która jest jednak nietrwała. Nie powiodła się też próba wywołania tej reakcji bezpośrednio na płytce chromatograficznej, ponieważ zbyt kwaśne środowisko reakcji uszkadza adsorbent. Wzrost efektywności analitycznej uzyskano podczas oznaczeń AA zmodyfikowaną metodą Griessa-Ilosvaya [6]. Reakcja polega na redukcji jonów NO_3^- do NO_2^- , diazowaniu i sprzęganiu otrzymanej soli z aminą aromatyczną do barwnego związku diazowego.

Azotan amonu bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, co ułatwia ekstrakcję i umożliwia prowadzenie reakcji Griessa-Ilosvaya bezpośrednio w ekstraktach. Oczywiście, w przypadku analiz śladowych, ilość powstającego kompleksu jest zbyt mała, aby spowodować dostrzegalne zmiany barwy roztworu. Istnieje więc potrzeba zażycia kompleksu i przeprowadzenia go (ze względu na technikę nanoszenia) do fazy organicznej. Oznaczenia te wykonywano następująco. Sporządzono 0,5 N wodny roztwór wodorotlenku sodu, wodny roztwór mieszaniny siarczanu (VI)

Tabela 1

Parametry analityczne materiałów wybuchowych kruszących
Analytical parameters of high explosive materials

Nazwa związku	R_f	$\lambda_{\max}$ [nm]	Równanie krzywej wzorcowej $A = f(c)^*$	Współczynnik korelacji	Maksymalny zakres liniowości [ng]	Wykrywalność graniczna [ng]
TNT	0,71	232	$A = 35\,051c - 838$	0,9981	2800	70
HMX	0,12	226	$A = 42\,949c - 212$	0,9721	2000	150
RDX	0,28	226	$A = 26\,302c - 484$	0,9877	1800	150
TETRYL	0,35	228	$A = 19\,012c - 112$	0,9977	2200	100
PETN**	0,52	600	$A = 27\,031c + 887$	0,9920	1800	60

A – powierzchnia pików densytometrycznych, c – masa analitu w paśmie [μ g]; ** – po wywołaniu reakcji barwnej z solą Würstera

Z PRAKTYKI

hydrazyny i siarczanu (VI) miedzi (1 g siarczanu (VI) hydrazyny + 0,0164 g siarczanu (VI) miedzi w 1 litrze wody), roztwór kwasu sulfanilowego (1,2 g kwasu sulfanilowego + 55,5 ml stężonego kwasu chlorowodorowego w 1 litrze wody), wodny roztwór acetonu (240 ml acetonu w 1 litrze wody)

owano dwiema porcjami metanolu, każda o objętości 0,5 ml. Na linie startowe płytek chromatograficznych nanoszono techniką napyłania (Lino-mat) od 10 do 100 μ l otrzymanych eluatów. Korzystne wydzielenie analitu od nieoznaczanych składników eluatu uzyskano w pionowej komorze

wyrażona w jednostkach względnych przyrządu. Poszukiwano zależności $A = f(m)$, gdzie m – masa kompleksu w paśmie chromatograficznym. Uśrednione z pięciu pomiarów wyniki doświadczeń przedstawiono w tabeli 2; zestawiono w niej również pozostałe parametry analityczne AA.

Tabela 2

Parametry analityczne AA
AA analytical parameters

R_F	λ_{max} [nm]	Równanie krzywej wzorcowej $A = f(m)$ *	Współczynnik korelacji	Zakres liniowości [ng]	Oznaczalność graniczna [ng]
0,84	510	$A = 4505 \cdot m + 260$	0,9982	150	3

A – powierzchnia pików densytometrycznych; m – masa analitu w paśmie chromatograficznym [ng] obliczona z zależności stechiometrycznej

oraz roztwór α -naftyloaminy (0,9 g α -naftyloaminy + 2,4 ml stężonego kwasu chlorowodorowego w 1 litrze wody). Do wodnych roztworów AA dodawano najpierw roztwory wodorotlenku sodu i mieszaniny siarczanu (VI) hydrazyny z siarczanem (VI) miedzi w takiej ilości, aby uzyskać pH 9,6. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano w temperaturze 70°C przez 15 minut (etap redukcji), a następnie schładzano do temperatury około 0°C i dodawano aceton w celu usunięcia nadmiaru hydrazyny. Do otrzymanej mieszaniny wprowadzano roztwór kwasu sulfanilowego (etap diazowania), a powstały związek diazoniowy poddawano reakcji sprzęgania z α -naftyloaminą.

W celu zatężenia kompleksu i przeprowadzenia go do fazy organicznej stosowano różne techniki ekstrakcji, przy czym najkorzystniejszy efekt uzyskano podczas ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Na złożu C18 Polar Plus kompleks ulega retencji już na szczycie kolumny ekstrakcyjnej. Po zakończeniu ekstrakcji kolumny przemywano heksanem, chlorkiem metylenu i wodą (objętość każdego rozpuszczalnika wynosiła 1 ml), a oczyszczony kompleks elu-

wstępującej, podczas rozwijania chromatogramów na odcinku 5 cm, w następującym układzie chromatograficznym: faza stacjonarna – żel krzemionkowy z chemicznie związanym oktadecylem, faza ruchoma – metanol: woda (4:1; v/v). W układzie tym wartość R_F czerwono-fioletowego kompleksu soli diazoniowej z α -naftyloaminą wynosi 0,84.

Analizy ilościowe wykonywano – podobnie jak w przypadku kruszących MW – techniką densytometryczną. W tym celu skompleksowano znaczne ilości soli diazoniowej z α -naftyloaminą, a z otrzymanego wzorca sporządzono metanолоwый roztwór o stężeniu 1 ng/ μ l. Na linie startowe płytek chromatograficznych nanoszono zmienne (zawarte w przedziale 1–200 μ l) objętości tego roztworu. Po rozwinięciu chromatogramu w opisanym wyżej układzie chromatograficznym usuwano nadmiar fazy ruchomej, a następnie przenoszono płytki do densytometru. Zasady oznaczeń densytometrycznych były następujące: pomiar absorpcji VIS przy $\lambda_{max} = 510$ nm (długość fali, przy której absorpcja kompleksu osiąga wartość maksymalną); technika skanowania – zig-zag; sygnał mierzony – absorbancja (A)

Oszacowanie odzysków

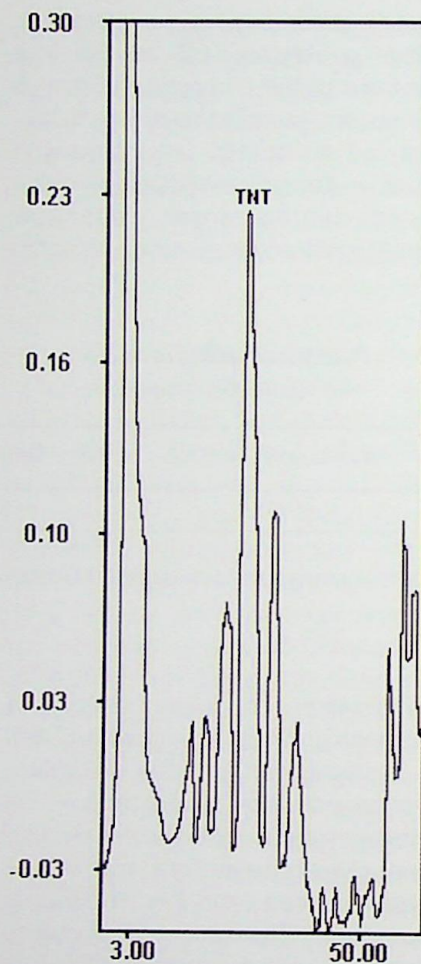
Dysponując metodą ilościowych analiz MW, podjęto próby oszacowania skuteczności ekstrakcji. Pomiary wykonywano z próbkami trocin o masie 10 g, które skażano roztworami MW; stopień skażenia wynosił 25, 50 i 100 μ g/g. Kruszące MW ekstrahowano w aparacie Soxhleta (150 ml acetonu, 5 wymian) lub dwiema porcjami acetonu, po 25 ml każda w ultradźwiękowej łaźni wodnej (30°C, 25 minut). Połączone warstwy organiczne suszono bezwodnym siarczanem magnezu, sączono, zatężano na wyparce obrotowej do około 5 ml, a następnie w strumieniu azotu do 500 μ l. Na linie startowe płytek chromatograficznych nanoszono po 5 μ l otrzymywanych roztworów.

Niestety, nie otrzymano rezultatów umożliwiających oznaczenia MW; obrazy chromatogramów były zbliżone do tych, które pokazane są na rycinie 1. Próby poprawy rozdzielania składników ekstraktu przez zmianę składu fazy ruchomej, a także rozwijanie chromatogramu techniką elucji dwukierunkowej nie przyniosły pożądanych rezultatów. Duża ilość interferentów o zbliżonych do MW właści-

wościach retencyjnych uniemożliwia-
ła oznaczenia. Podjęto więc próby
wydzielenia analitów w dwóch róż-
nych układach chromatograficznych.

Na linie startowe płytek chromato-
graficznych pokrytych żelom krze-
mionkowym z chemicznie związanym
oktadecylem, grupą aminową lub
oktylem nakładano ekstrakt drewna,
poszukując faz ograniczających ilość
interferentów o porównywalnej z MW
wartości R_F . Najlepsze efekty uzy-
skano w następującym układzie
chromatograficznym: faza stacjonar-
na – żel krzemionkowy z chemicznie
związanym oktadecylem (Merck nr
kat. 1.05559), faza ruchoma – aceto-
nitril: woda 5:3 (v/v). Układ ten wyko-
rzystano do oczyszczania ekstraktu
drewna. Na linię startową nanoszono
próbki ekstraktu w postaci sześciu
pasm o objętości 20 μ l każda. Po roz-
winięciu chromatogramu anality
o zbliżonej do danego MW wartości
 R_F usuwano wraz z adsorbentem
(płytke chromatograficzną wykorzy-
stano w tym przypadku do celów pre-
paratywnych). Adsorbent przenoszono
do kolumnki ekstrakcyjnej zesta-
wu do SPE, a następnie eluowano
analit dwiema porcjami acetonu,
każda o objętości 1 ml. Otrzymane
ekstrakty zatężano w atmosferze
azotu do objętości 500 μ l, a następ-
nie nanoszono je (100–300 μ l) na li-
nie startowe w jednym paśmie. Ilość
zanieczyszczeń towarzyszących MW
była w tym roztworze znacznie mniej-
sza niż w ekstrakcie początkowym,
dzięki czemu nanoszenie dużych ob-
jętości próbki nie powodowało prze-
ładowania próbki. Chromatogramy
rozwijano w opisanym wcześniej
układzie NP. Zaproponowane sprzę-
żenie TLC/TLC z wykorzystaniem
dwóch różnych układów chromato-
graficznych (RP i NP) okazało się
skuteczne; uzyskiwano wyraźnie wy-
dzielone pasma MW, zbliżone do
tych, które pokazane są na rycinie 3.

Skanując chromatogramy w spo-
sób identyczny jak podczas sporzą-
dzania krzywych wzorcowych uzyska-



Ryc. 3. Wydzielenie trotylu z ekstraktu drewna
techniką TLC/TLC; oznaczenia współrzędnych
jak na rycinie 2

Fig. 3. Separation of TNT from wood extract with
TLC/TLC; designations: see Fig. 2

no informacje o ilości analitów w pa-
smach chromatograficznych. Informa-
cje te wykorzystano do oszacowania
skuteczności ekstrakcji (tabela 3).

Znacznie korzystniejsze efekty
uzyskano podczas ekstrakcji AA.
Związek ten ekstrahowano wodą, co
znacznie ograniczyło ilość zanie-
czyszczeń przechodzących do elu-
atu. Ekstrakcję prowadzono w ukła-
dzie ciecz – ciało stałe (LSE wspo-
magana ultradźwiękami) dwiema
porcjami wody o objętości 25 ml,
a w połączonych ekstraktach prowa-
dzono reakcje redukcji, diazowania
i sprzęgania, zgodnie z opisaną wy-
żej metodyką. Podanie przeprowad-
zono też zatężanie i oznaczenia
kompleksu, uzyskując informacje
o skuteczności ekstrakcji. Uśrednio-
ną z pięciu pomiarów wartość odzy-
sku AA z trocin oszacowano na 69%,
przy odchyleniu standardowym rów-
nym 1,8%.

Pomiary powybuchowych pozostałości materiałów wybuchowych

Do badań wytypowano ww. kru-
szące MW oraz 98% amonal. Przy-
gotowano pakiety złożone z ładun-
ków MW (25 g) i otaczających je
trocin; masa trocin wynosiła 80 g
(ryc. 4).

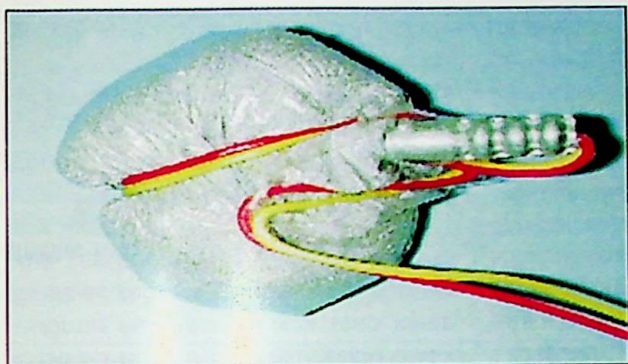
Doświadczenia wykonywano w ru-
rze stalowej, ułożonej na płycie, sta-
nowiącej element zamka jej podsta-
wy. Pakiety umieszczano w rurze,
a po detonacji ładunków wewnątrz
rury omiatano i zdejmowano ją z podsta-
wy. Pozostałości trocin zbierano
i poddawano analizom chromatogra-
ficznym. Bez względu na rodzaj MW,
czynności te powtarzano pięciokrot-

Tabela 3

Odzyski* MW z próbek drewna (wartości uśrednione z pięciu pomiarów)
Recovery of explosive from wood samples (averaged from five measurements)

MW	Aparat Soxhletha	LSE wspomagana ultradźwiękami
TNT	80,5/7,6	70,2/7,6
HMX	66,0/7,2	66,1/5,1
RDX	72,0/6,3	68,5/5,1
TETRYL	67,0/5,5	67,3/4,6
PETN	67,9/4,5	64,9/7,3

* – w liczniku odzysk [%]; w mianowniku odchylenie standardowe [%]



Ryc. 4. Widok uzbrojonego ładunku MW wraz z otaczającymi go trocinami
Fig. 4. Fused explosive charge with surrounding sawdust

nie, dążąc do uzyskania informacji umożliwiających ocenę powtarzalności i błędów analizy.

Nieprzereagowane pozostałości MW oszacowano wartością współczynnika nieprzereagowania. Parametr ten zdefiniowano jako stosunek masy MW znalezionej w trocinach po wybuchu do masy tego MW w pakiecie.

Wnioski

TLC uformowała się współcześnie jako samodzielna metoda analityczna, a instrumentacja metody (doko-

w przypadku potrzeby ich analiz w złożonych próbkach środowiskowych.

Zdecydowanie najtrudniejszym elementem pracy było opracowanie metodyki oznaczeń śladów AA. Zaproponowane rozwiązanie analityczne jest wprawdzie pracochłonne, ale cechuje je wysoka specyficzność i czułość oraz odpowiednia precyzja. Szczególną uwagę zwraca modyfikacja reakcji Griessa-Ilosvaya, która pozwala oznaczać jony azotanowe w roztworach o stężeniu co najmniej dwa rzędy wartości mniejszym od dotychczas analizowanych.

Tabela 4

Stopień nieprzereagowania MW*
Levels of unreacted materials

TNT	RDX	HMX	TETRYL	PETN	Amonal
0,0022	0,0052	0,0031	0,0014	0,0012	0,0069

* – wartość uśredniona z pięciu pomiarów

nana pod koniec ubiegłego wieku) stworzyła jakościowo nowe możliwości pod względem jej wykorzystania zarówno do celów analitycznych, jak i preparatywnych.

Fizykochemiczne właściwości większości MW (szczególnie dobra rozpuszczalność w wielu rozpuszczalnikach organicznych, stosunkowo mała lotność i trwałość chemiczna) ułatwiają ich analizę przy użyciu TLC; trudności pojawiają się jedynie

Odzyski MW z próbek drewna nie są duże. Należy jednak zauważyć, że informacje zestawione w tabeli 3 dotyczą nie tylko skuteczności ekstrakcji, w klasycznym rozumieniu tego parametru, ale również techniki oczyszczania; w przypadku AA w oszacowanym odzysku ujęta jest wydajność poszczególnych etapów reakcji wizualizacji. Istotne jest, że nie dostrzeżono zależności odzysków od stężenia analitu, co wskazu-

je na poprawność zaproponowanych rozwiązań.

Analizując wyniki badań przedstawione w tabeli 4 zauważyć można, że ilość nieprzereagowanego w sposób wybuchowy i przechodzącego do środowiska MW kształtuje się na poziomie dziesiątych części procenta. Z analitycznego punktu widzenia są to wartości duże, wystarczające do oznaczeń z zadowalającą precyzją. Oznacza to, że TLC może być wykorzystana do badań miejsc zdarzeń, powstałych w wyniku stosowania materiałów wybuchowych, dostarczając pewnych informacji o rodzaju materiału wybuchowego.

Jan Błądek
Sylwia Pietrzyk
Piotr Polak

BIBLIOGRAFIA

1. Yinon, Zitrin S.: Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives, John Wiley and Sons, Chichester, 1993.
2. Błądek J.: Entry: Explosives. Article: Thin Layer Chromatography, in: Encyclopedia of Separation Science (Ed.: I. Wilson, C. Cooke and C. Poole), Academic Press Ltd. London, 2000, pp. 2782–2789.
3. Błądek J., Papliński A., Rostkowski A. and Nefie S.: Application of TLC for Determination of High Explosive Residues in Water and Soil Samples, „Chem. Anal” 1998, 43, 711.
4. Błądek J., Cudziło S., Pietrasiak S.: Determination of residues of explosives in environmental samples, The 7th seminar: New trends in research of energetic materials, Pardubice 20–22 April 2004.
5. Baran T.: Kalistyczna i analityczna problematyka identyfikacji materiałów wybuchowych po wybuchu, „Problemy Kryminalistyki” 1976, 123, 562.
6. Jork H., Funk W., Fischer W., Wimmer H.: Thin-Layer Chromatography, VCH, Weinheim, 1994.