Badania i identyfikacja nadtlenków organicznych używanych w zamachach terrorystycznych

Materiały wybuchowe takie, jak: trotyl, plastyczny materiał wybuchowy, dynamit, używane dotychczas w zamachach terrorystycznych coraz częściej zastępowane są bardziej prymitywnymi mieszaninami wybuchowymi mającymi zdolność do detonacji po dostarczeniu odpowiedniego bodźca zewnętrznego. Do takich materiałów wybuchowych należy zaliczyć dobrze znane mieszaniny pirotechniczne, które są mechanicznymi mieszaninami organicznych utleniaczy z paliwami, ewentualnie z dodatkiem innych substancji spełniających funkcje spoiwa, powodujących obniżenie temperatury palenia bądź efekty drażniące.

Ostatnio obserwuje się, że oprócz mieszanin pirotechnicznych duże zagrożenie mogą powodować pojawiające się coraz częściej organiczne nadtlenki. Są one wykorzystywane w prosty sposób do produkcji bomb używanych w zamachach terrorystycznych ze względu na swoje własności wybuchowe. Częstość stosowania mieszanin pirotechnicznych do produkcji tzw. samodziałów związana jest z łatwością pozyskiwania składników do ich wytworzenia. Są to przeważnie różnego rodzaju substancje ogólnie dostępne w sklepach ogrodniczych, aptekach, sklepach spożywczych itp.

To samo dotyczy organicznych nadtlenków otrzymywanych w wyniku działania nadtlenku wodoru np. na ketony. W takich przypadkach poza łatwością w zdobyciu niezbędnych składników do ich produkcji, istotna jest prostota w samym sposobie otrzymywania interesujących sprawcę związków. Własności chemiczne organicznych nadtlenków (ze względu na obecność grup piroforycznych) warunkują ich skłonność do wybuchowego rozkładu. Szczególnie niebezpieczne są nadtlenki eterów, które tworzą się np.: z eteru dietylowego, eteru diizopropylowego, tetrahydrofuranu i dioksanu, podczas ich przechowywania na wolnym powietrzu i w warunkach dobrego oświetlenia. Nadtlenki są mniej lotne niż etery i dlatego w miarę oddestylowania eteru podczas jego oczyszczania, ich udział ilościowy wzrasta, co często prowadzi do pożaru, a nawet wybuchu.

Do najbardziej znanych i wykorzystywanych do celów przestępczych nadtlenków należy zaliczyć nadtlenek acetonu (TATP), nadtlenek urotropiny (HMTD) i nadtlenek benzoilu (BP). Ich zaletą jest to, że występują w postaci stałej, a nie ciekłej jak nadtlenki eterów. Ich konsystencja pozwala na łatwiejsze uzyskanie formy użytkowej w postaci odpowiednich ładunków wybuchowych.

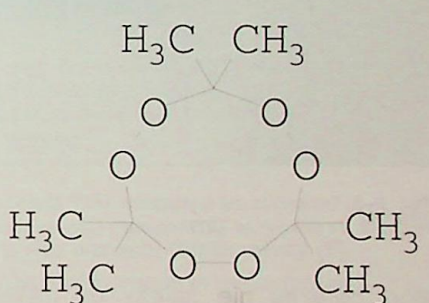
Dane statystyczne potwierdzają, że najwięcej zdarzeń zanotowanych na świecie związanych jest z użyciem nadtlenku acetonu. W latach osiemdziesiątych Izrael przeżył prawdziwą falę bomb. Były to puszki po napojach i listy nafaszerowane TATP. Ponadto materiał ten był również znany w byłym ZSRR, a także wykorzystywany przez grupy terrorystyczne działające na terenie Turcji, a nawet Cypru. Podobna sytuacja istnieje obecnie również w Niemczech, a powoli zjawisko związane z użyciem nadtlenku acetonu zbliża się do Polski.

Po pierwsze, związane jest to z nieograniczonym dostępem do składników niezbędnych do jego produkcji, a po drugie, chęcią eksperymentowania przez młodocianych, domorosłych chemików. Ze względu na właściwości nadtlenku acetonu kończy się to często nieszczęśliwym wypadkiem.

W polskiej literaturze związek ten znany jest już od dawna, lecz na razie jego użycie w zamachach bombowych na terenie kraju jest marginalne. Związane to może być z łatwością dostępu do materiałów wybuchowych, które pozostały na terenie Polski w wyniku przebytych działań wojennych.

Otrzymywanie i własności nadtlenków organicznych

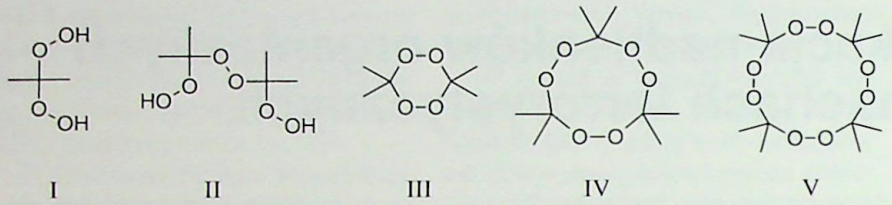
Nadtlenek acetonu



$C_9H_{18}O_6$

Zgodnie z informacjami dostępnymi w literaturze [1, 4, 5, 7, 9, 10, 18] znanych jest kilka postaci nadtlenku acetonu, których budowę przedstawiono poniżej (ryc. 1).

Nietrwałe związki I (lepka ciecz) i II (ciało stałe o temperaturze topnienia 35°C) powstają w trakcie reakcji acetonu z wodnym roztworem H_2O_2 w środowisku obojętnym. Dimeryczny nadtlenek III otrzymano działając na aceton kwasem nadsiarkowym w eterze dietylowym, zaś tetrameryczny nadtlenek V jest produktem reakcji acetonu i 30% H_2O_2 katalizowanej $SnCl_4$. [7].



Ryc. 1. Postacie nadtlenku acetonu
Fig. 1. *Structures of acetone peroxide*

Najbardziej znany jest trimer IV, często określany w literaturze skrótem TATP (ang. triacetonetriperoxide), powstający podczas działania na aceton roztworem H_2O_2 w środowisku kwaśnym. Ustalenie nazwy dla tego związku nie należy do najłatwiejszych. W literaturze można spotkać się z nazwą acetone peroxide (nadtlenek acetonu), typową dla mieszaniny izomerów [1]. Inne źródła literaturowe [3] dla tego związku przyporządkowują nazwy takie, jak: tricycloacetonetriperoxide (cykliczny trimer), TATP, AP, TCAP i 3,3,6,6,9,9-heksametylo-1,2,4,5,7,8-heksaoksocyklononan.

Preparatyka nadtlenku acetonu nie nastręcza większych problemów. Do otrzymania tego związku wystarczy aceton, woda utleniona i kwas mineralny – główne substraty oraz dodatkowo woda destylowana i odpowiednie szkło laboratoryjne.

Do zlewki szklanej wlewa się odpowiednią ilość acetonu i nadtlenku wodoru. Rolę katalizatora spełnia stopniowo dodawany kwas mineralny (siarkowy, azotowy, solny itp.).

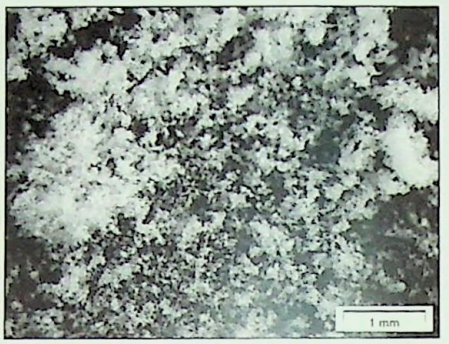
Po dodaniu wszystkich składników i upływie pewnego okresu w danej temperaturze wytrącają się białe kryształy (ryc. 2–3).

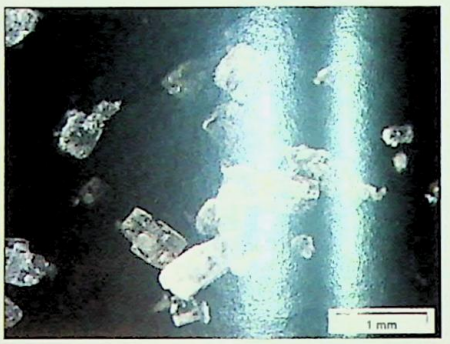


Ryc. 2–3. Tworzenie się kryształów TATP (zdjęcia udostępnione przez BKA)
Fig. 2–3. *Formation of TATP crystals (photos courtesy of BKA)*

Następnie całość produktu poddaje się filtracji, aby oddzielić kryształy, i przemywa wodą destylowaną, a w celu zwiększenia czystości można wykorzystać krystalizację z eteru etylowego. Należy jednak pamiętać, że w miarę utraty wody wewnątrzkrystalicznej nadtlenek acetonu staje się substancją bardziej wrażliwą na bodźce. Woda spełnia w tym przypadku rolę flegmatyzatora i wraz z jej ubytkiem nadtlenek acetonu ulega nieodwracalnemu procesowi starzenia się w wyniku sublimowania, co prowadzi do powstania kryształów o dużych rozmiarach. Na rycinach 4–7 przedstawiono etapy starzenia się kryształów TATP.

TATP ma postać przezroczystych kryształów i w większej masie postrzegany jest jako biały krystaliczny









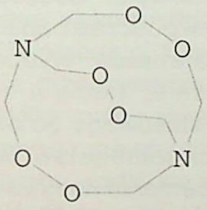
Ryc. 4–7. Wygląd kryształów nadtlenku acetonu zmienionych w wyniku procesu starzenia się (zdjęcia ze zbiorów BKA 4–5 oraz CLK KGP 6–7)
Fig. 4–7. *Crystals of acetone peroxide changed as a result of ageing process (photos 4–5 from BKA collection; 6–7 – CFLP)*

proszek. Nadtlenek acetonu po raz pierwszy został odkryty w 1895 roku [1]. Ze względu na dużą lotność (w otwartym naczyniu warstwa substancji traci połowę swego ciężaru w ciągu około trzech miesięcy) i ogromną czułość nie wszedł do powszechnego użytku. W pierwszej połowie XX wieku prowadzono badania mające na celu uporanie się z tymi niekorzystnymi własnościami TATP. Próbowano nawet łączyć go z fabrycznymi materiałami wybuchowymi, jednak bez powodzenia.

Nadtlenek acetonu jest substancją nierozpuszczalną w wodzie, rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych (eter, chloroform). Masa molowa 222,1, gęstość – 1,18 g/cm^3, prędkość detonacji 5300 m/s temperatura topnienia 91°C [5]. Związek ten jest bardzo wrażliwy na uderzenie, tarcie i płomień. W zamkniętej przestrzeni palenie przechodzi w detonację.

Dobrym sposobem na neutralizację TATP (rekomendowanym przez BKA) jest całkowite rozpuszczenie go w substancji palnej (benzyna, ropa) i spalenie z zastosowaniem wszelkiego rodzaju środków bezpieczeństwa.

Nadtlenek urotropiny



$(CH_2O)_6N_2$

Trinadtlenek heksametylenodiaminy HMTD jest związkiem niestabilnym i bardzo lotnym w temperaturze wyższej niż pokojowa. Jest to biały krystaliczny proszek, po raz pierwszy otrzymany w 1885 roku przez Leglera [3].

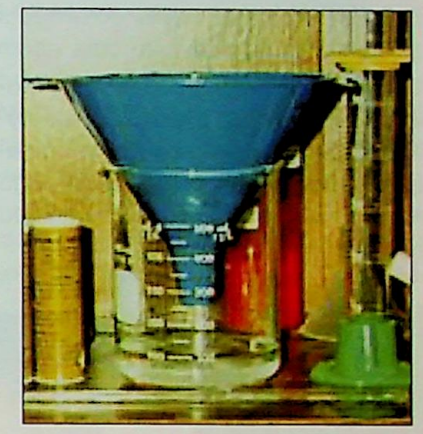
Niewielkie ilości HMTD (ok. 2 g) na wolnej przestrzeni ulegają gwałtownemu spalaniu. Większa ilość HMTD spalana w tych samych warunkach może ulec detonacji. Nadtlenek urotropiny jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie i trudno rozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych. Doświadczenia prowadzone z jego niewielkimi ilościami pozwoliły stwierdzić, że w temperaturze 75°C rozkłada się z wydzieleniem metyloaminy, a w temperaturze 100°C rozkłada się całkowicie po upływie około 48 godzin. Gotowany w wodzie przechodzi do roztworu z wydzieleniem tlenu. Roztwór wodny zawiera amoniak, formaldehyd, glikol etylenowy, kwas mrówkowy i urotropinę.

Nadtlenek urotropiny otrzymywany jest z heksametylenotetraaminy (heksaminy) i nadtlenku wodoru w obecności kwasu cytrynowego z wydajnym chłodzeniem.

Tak jak wspomniano, HMTD charakteryzuje się niską stabilnością termiczną, co przedstawiono w tabeli 1.

Podobnie jak nadtlenek acetonu, nadtlenek urotropiny otrzymuje się w równie prosty sposób, bez większych nakładów sprzętowych i trudności w zdobyciu danych literaturowych. Do wyprodukowania nadtlenku urotropiny niezbędna jest heksamina, nadtlenek wodoru oraz kwas cytrynowy. W nadtlenku wodoru rozpuszcza się heksaminę. Reakcję prowadzi się w obecności kwasu cytrynowego. Po upływie odpowiedniego czasu powinny pojawić się kryształy HMTD, które po przefiltrowaniu przemywa się wodą destylowaną i pozostawia do wysuszenia (ryc. 8).

Otrzymany w ten sposób nadtlenek urotropiny ma masę molową wynoszącą 208,1, gęstość – 1,57 g/cm^3, prędkość detonacji 4500 m/s i temperaturę topnienia 75°C [5]. Należy jednak pamiętać, że przechowywanie suchego HMTD jest niebezpieczne, dlatego należy postępować z nim ostrożnie. Dane literaturowe podają, że bezpiecznie przechowuje się go przez dłuższy czas pod warstwą wody [3] (ryc. 9–11).

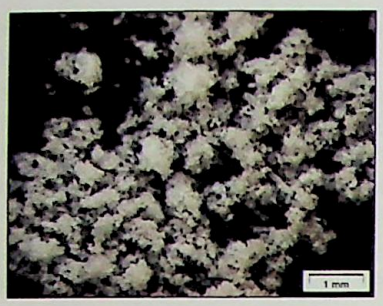


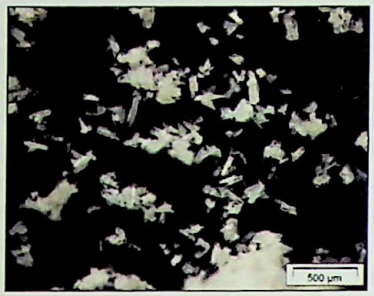
Ryc. 8. Zestaw do otrzymywania HMTD (zdjęcie zaczerpnięte z Internetu) [18]
Fig. 8. *Set for HMTD production (source: Internet)*

Tabela 1

Utrata masy w % dla HMTD w wyniku wzrostu temperatury [5]
Loss of mass [%] for HMTD as a result of increase in temperature

Godziny/ Temperatura	60°C	75°C	100°C
2 h	0,10	0,25	3,25
8 h	0,35	0,60	29,6
24 h	0,5	1,3	68,0
48 h	0,5	2,25 wyczuwalna woń	całkowity rozkład



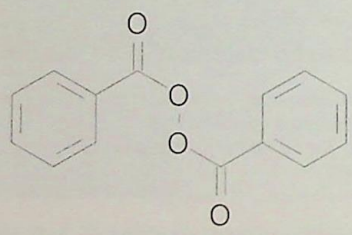




Ryc. 9–11. Kryształy nadtlenku urotropiny (zdjęcia ze zbiorów BKA 9–10 oraz CLK KGP 11)
Fig. 9–11. *Crystals of urotropin peroxide (photos 9–10 from BKA collection; 11 CFLP)*

HMTD ze względu na ciągły powolny jego rozkład ma charakterystyczny przykry zapach przypominający nieświeże ryby. Przyczyną tego jest powstająca w trakcie rozkładu trietyloamina.

Nadtlenek benzoilu



$C_{14}H_{10}O_4$

Nadtlenek benzoilu znany jako lucidol to pochodna dibenzoilowa nadtlenku wodoru. Występuje w postaci białych słupków o temperaturze topnienia 103–106°C, masie molowej 242,2 i gęstości – 1,3 g/cm^3. Jest prawie nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu, rozpuszczalny w benzenie, eterze i chloroformie [5].



Ryc. 12. Kryształy nadtlenku benzoilu (ze zbiorów CLK KGP)
Fig. 12. *Crystals of benzoyl peroxide (source CFLP)*

Nadtlenek benzoilu otrzymuje się z chlorku benzoilu przez działanie wody utlenionej w obecności alkaliów. Można go także otrzymać dodając niewielkimi porcjami nadtlenek sodowy do zawiesiny chlorku benzoilu w wodzie z dodatkiem pokruszonego lodu, nie zapominając o konieczności ciągłego mieszania. Jego otrzymanie jest znacznie trudniejsze niż TATP czy HMTD, ale posługiwanie się nim jest znacznie bezpieczniejsze (ryc. 12).

Nadtlenek benzoilu znalazł zastosowanie w przemyśle, a mianowicie jest używany jako katalizator w reakcjach polimeryzacji wolnorodnikowej styrenu, metakrylanu metylu i innych oraz jako środek utleniający w syntezie organicznej, a także jako środek do wybielania, np.: olejów, tłuszczów, mąki i innych produktów.

Ze względu na specyfikę tych związków identyfikacja przed wybuchem nie sprawia większych problemów. Największe trudności pojawiają się natomiast przy analizie pozostałości po wybuchu, ze względu na fakt, że produkty rozkładu TATP i HMTD są przede wszystkim gazami.

Wrażliwość nadtlenków organicznych

TATP i HMTD należą do materiałów wybuchowych inicjujących, które odznaczają się b[illegible]o dużą wrażliwością na bodźce [illegible]wnętrzne, zarówno mechaniczn[illegible]akł[illegible]ie, tarcie, uderzenie, [illegible]ce[illegible]), jak i ognia otwartego ([illegible]ele[illegible]ycznej, rozżarzonej spira[illegible]ona[illegible]o charakteryzują się [illegible]im zasem przejścia spalania [illegible]etona[illegible]ę. Pełną detonację osiąg[illegible] w n[illegible]wielkiej masie materiału (od setnych do dziesiątych części grama zależnie od ich czystości).

Wrażliwością materiału wybuchowego nazywa się jego zdolność do wybuchu pod wpływem bodźców zewnętrznych. Zdolność tę określa się minimalną ilością energii, którą należy zużyć do zapoczątkowania procesu rozkładu wybuchowego.

Najważniejsze użytkowe znaczenie ma wrażliwość na bodźce mechaniczne.

Standardowymi bodźcami mechanicznymi podczas badania wrażliwości materiałów wybuchowych są: uderzenie, tarcie i nakłucie. Przyrządy stosowane do określania wrażliwości materiałów wybuchowych na uderzenie nazywa się kafarami. Najczęściej stosowany jest kafar Kasta. Pomiar wrażliwości polega na ocenie skutków uderzenia młota o określonej masie, który spada z określonej wysokości na umieszczoną między metalowymi cylindrami próbkę materiału wybuchowego. Energię uderzenia, przy którym następuje wybuchowa przemiana próbki, najczęściej podaje się w dżulach (J).

W tabeli 2 podano wrażliwości TATP, HMTD, nadtlenku benzoilu (BP) na uderzenie w porównaniu z fabrycznymi inicjującymi materiałami wybuchowymi takimi, jak azydek ołowiu i tetrazen.

Jak wynika z danych nadtlenki organiczne takie, jak TATP i HMTD wykazują szczególnie dużą wrażliwość na bodźce mechaniczne np. tarcie i uderzenie. Sprawia to, że są one bardzo niebezpieczne i stwarzają duże zagrożenie podczas operowania nimi szczególnie w suchej postaci. Potwierdzają to zanotowane przypadki przedwczesnego wybuchu ładunków, których terroryści zamierzali użyć. Siła nacisku przy tarciu o wartości 0,1 N odpowiada obciążeniu o masie około 10 g. Przy tak niewielkim nacisku podczas zatarcia może nastąpić zainicjowanie TATP do wybuchu. Należy zdawać sobie sprawę, że wrażliwość materiałów wybuchowych na tarcie i uderzenie zależy też w dużej mierze od czystości danego materiału. Jego zanieczyszczenia mogą albo uwrażliwiać, albo flegmatyzować dany materiał wybuchowy. Mieszanie tych materiałów z olejami powoduje znaczne obniżenie ich wrażliwości na bodźce mechaniczne.

Tabela 2

Wrażliwość materiałów wybuchowych na uderzenie

Resistance of explosive materials to impacts

Materiał wybuchowy	Wrażliwość na uderzenie [J]
TATP	0,03
HMTD	0,06
BP	5
Azydek ołowiu	2,5
Tetrazen	1

Kolejną bardzo ważną cechą inicjujących materiałów wybuchowych jest ich wrażliwość na otwarty płomień. Okazuje się, że dla takich materiałów wybuchowych, jak np.: nitroceluloza w postaci suchej w obecności płomienia zachodzi natychmiastowe jej zainicjowanie do deflagracji. Takie właściwości mają również nadtlenki. Założenie to zostało sprawdzone wybuchowymi takimi, jak azydek ołowiu i tetrazen.

Innym bardzo istotnym bodźcem mechanicznym jest tarcie. Określenie wrażliwości na ten bodziec jest bardzo ważne ze względu na bezpieczeństwo podczas pracy z materiałami wybuchowymi.



Ryc. 13a–13c. Aparat tarciowy Petersa, a – aparat tarciowy Petersa, b – próbka przed badaniem, c – próbka po badaniu

Fig. 13a–13c. *Peters frictional device, a – Peters frictional device, b – sample prior to examiantion, c – sample following examination*

Pomiar wrażliwości na tarcie polega na ocenie zachowania się określonej próbki materiału wybuchowego umieszczonej między obciążonym porcelanowym walcem a porcelanową płytką wykonującą ruch posuwisty. Najczęściej stosowaną jest metoda Koenena wykorzystująca aparat tarciowy Petersa (ryc. 13a–13c).

Badania przeprowadza się w seriach po kilka prób, zmieniając odważniki zawieszone na ramieniu aparatu. Próby prowadzi się aż do momentu stwierdzenia co najmniej jednego wybuchu lub zapalenia. Nacisk rylca na płytkę przy tym obciążeniu stanowi miarę wrażliwości badanego materiału wybuchowego na tarcie i wyraża się ją w niutonach (N).

Wyniki przeprowadzonych badań dla TATP, HMTD i BP podano w tabeli 3 w zestawieniu z wrażliwością na tarcie dla fabrycznych inicjujących

Tabela 3

Wrażliwość materiałów wybuchowych inicjujących na tarcie

Resistance of explosive initiating materials to friction

Materiał wybuchowy	Wrażliwość na ta rcie [N]
TATP	0,1
HMTD	0,2
BP	11
Azydek ołowiu	0,3
Tetrazen	8

dzone przy użyciu wahadła płomieniowego (ryc. 14).



Ryc. 14. Wahadło płomieniowe
Fig. 14. *Flame pendulum*

Badanie polegało na umieszczeniu próbki w pojemniku na ramieniu wahadła i omiataniu jej przez płomień przy ruchu wahadłowym (ryc. 15).



Ryc. 15. Przebieg doświadczenia
Fig. 15. *Experiment*

Liczba pełnych wahnięć próbki do momentu jej zapłonu jest miarą jej wrażliwości. W tabeli 4 zestawiono wyniki badań dla TATP, HMTD i BP w porównaniu z fabrycznym materiałem wybuchowym – nitrocelulozą włóknistą (NC).

Uzyskane wyniki wskazują, że wrażliwość na płomień dla nadtlenków acetonu i urotropiny jest porównywalna z wrażliwością suchej włóknistej nitrocelulozy. Tak duża wrażliwość na otwarty płomień sprawia, że nie można go używać nawet w pobliżu tych substancji. Rozcieńczenie TATP i HMTD trudno palnymi cieczami znacznie obniży ich wrażliwość na płomień.

Badania nadtlenków organicznych

Badania wstępne, którymi są oględziny makro- i mikroskopowe pozwalające na określenie kształtu, koloru, zapachu, samopodtrzymującej się palności mogą prowadzić do ustalenia, czy dana substancja może być materiałem wybuchowym. Tak jest również z materiałami inicjującymi przedstawionymi powyżej. Są to jak już opisano substancje drobnokrystaliczne, wykazujące znaczną wrażliwość na różne bodźce zewnętrzne, dlatego też pierwsze próby, jakie należy wykonać, to spalanie badanej próbki na płytce metalowej lub niewielkiej ilości (porównywalnej z główką od zapałki) materiału w płomieniu palnika. Można również wykonać próbę uderzeniową, tzw. próbę młotka i gwoździa.

Do innych metod pozwalających badać organiczne nadtlenki należy zaliczyć instrumentalne metody badawcze, takie jak spektroskopia w podczerwieni FTIR, dyfraktometria rentgenowska XRD, w niektórych przypadkach również chromatografia gazowa GC i cieczowa HPLC.

Tabela 4

Wrażliwość materiałów wybuchowych na płomień
Resistance of explosive materials to flame

Materiał wybuchowy	Liczba wahnięć
TATP	1
HMTD	1 - 2
BP	Zapala się po stopieniu
NC	1

Analiza nadtlenków organicznych metodą GC/MS

Metoda

Chromatografia g[illegible]wa sprzężona z detektorem ma[illegible](GC/[illegible]S) jest bardzo użyteczną [illegible]nik[illegible] analityczną, łączącą zale[illegible]tografii (możliwość rozdzi[illegible]nie z bardzo złożonych mieszanin) i spektrometrii mas (identyfikacja poszczególnych składników na podstawie ich charakterystycznych widm). Metoda ta ma jednak pewne ograniczenia, do których należy wymagana dostatecznie wysoka prężność par analizowanego związku w temperaturze nie powodującej jego całkowitego rozkładu.

Nadtlenki organiczne należą do związków o niewielkiej odporności termicznej, a jednocześnie wiele z nich charakteryzuje się dużą lotnością. Określenie przydatności metody GC/MS do identyfikacji nadtlenku acetonu, nadtlenku urotropiny i nadtlenku benzoilu wymagało zatem przeprowadzenia stosownych doświadczeń.

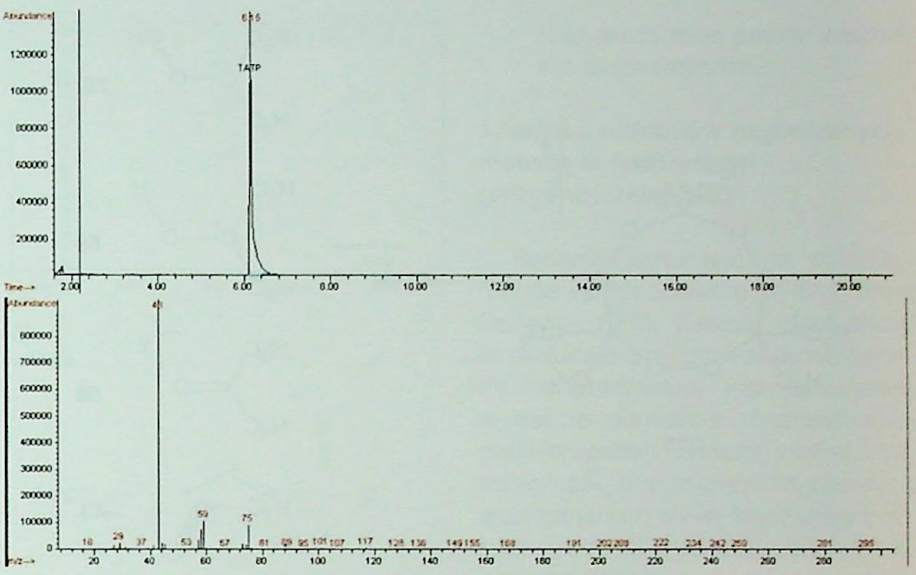
W badaniach wykorzystano aparat GC/MS HP-6890(+)/MSD-5973 firmy Hewlett Packard z kolumną kapilarną HP-5 MS, o długość 30 m i średnicy wewn. 0,25 mm. Parametry zastosowanej metody przedstawiono poniżej:

Gaz nośny:
– He 1,7 ml/min,
– Objętość nastrzyku: 1 µl,
– Split: 1:50,

Temp. dozownika:
– 140°C,
Temp. linii transferowej:
– 150°C,
Program temperaturowy:
– od 70 do 150°C z przyrostem 5°C/min,
– izoterma 5 min;
– czas całkowity 21 min,
Jonizacja: EI,
Detektor:
– skanowanie w zakresie 17–400 m/z od [illegible] min.

Analizowane roztwory nadtlenków [illegible] w stężeniu ok. 1 mg/ml. [illegible] z uwagi na bardzo słabą [illegible] czalność, wykorzystano rozcieńczony.

Wyniki anal[illegible]



Ryc. 16. Chromatogram (TIC) i widmo masowe TATP
Fig. 16. *TIC chromatogram and TATP mass spectrum*

TATP

Uzyskany chromatogram oraz widmo masowe nadtlenku acetonu przedstawia ryc. 16.

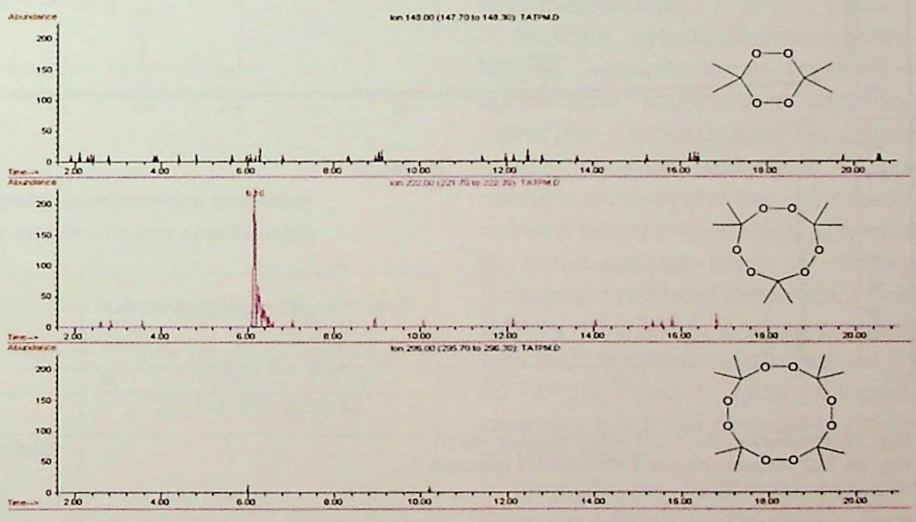
W widmie masowym dominuje pik jonu podstawowego o masie 43. Widoczne jest ponadto kilka lekkich jonów o masach 57, 58, 59 i 75. Obraz taki świadczy o daleko posuniętej fragmentacji badanego nadtlenku, co jest dość częstym zjawiskiem przy analizie MS związków o wrażliwej strukturze, z wykorzystaniem techniki jonizacji elektronowej (EI).

Jak już wspomniano, nadtlenek acetonu może występować w kilku odmianach (struktury I–V), zatem kwestią wymagającą wyjaśnienia było ustalenie, czy rejestrowany na chromatogramie pik rzeczywiście pochodzi od cyklicznego trimeru (TATP).

W komercyjnych, dostępnych w CLK KGP bibliotekach brak jest widm masowych dla TATP, dlatego konieczna okazała się samodzielna interpretacja rejestrowanego widma. Największą wartość diagnostyczną ma w takim przypadku pik jonu molekularnego, odpowiadający masie cząsteczkowej związku i umożliwiający dzięki temu przyporządkowanie odpowiedniej struktury.

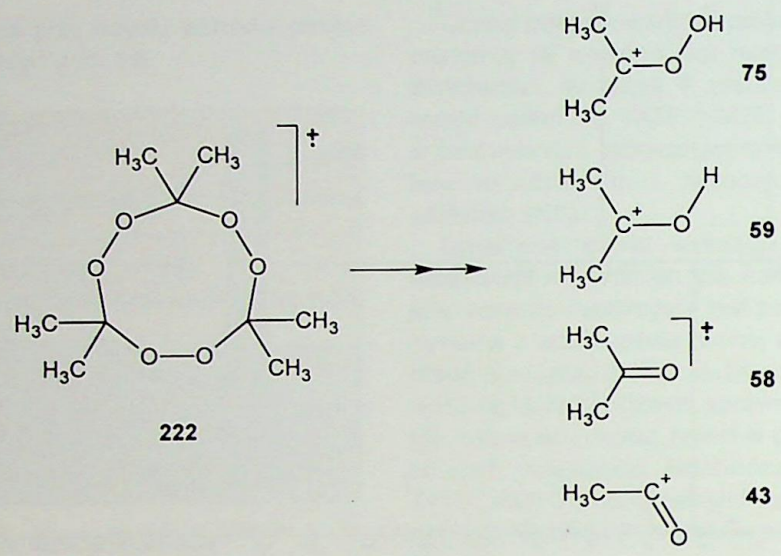
Masy cząsteczkowe istniejących form cyklicznych nadtlenku acetonu (czyli również masy jonów molekularnych) wynoszą odpowiednio dla:
– dimeru – 148,
– trimeru – 222,
– tetrameru – 296.

Sytuację utrudnia wspomniany fakt bardzo silnej fragmentacji badanego nadtlenku, jednak zapis chromatogramów prądów jonowych dla jonów 148, 222 i 296 (ryc. 17) wskazuje wyraźnie obecność jonu 222 w widmie masowym. Pozwala to przyjąć, że istotnie mamy do czynienia z TATP.

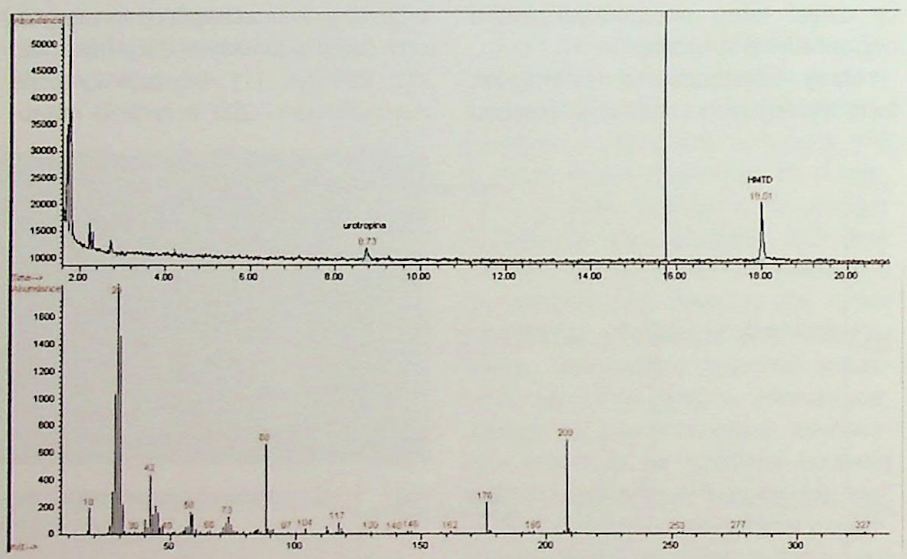


Ryc. 17. Chromatogramy jonowe (148, 222, 296) z analizy TATP
Fig. 17. *148, 222, 296 ion chromatograms from TATP analysis*

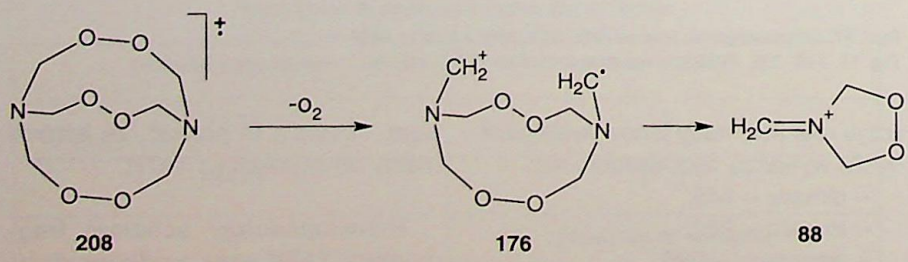
Prawdopodobny schemat fragmentacji TATP wraz z odpowiadającymi im masami pokazano na ryc. 18.



Ryc. 18. Schemat fragmentacji jonu molekularnego TATP
Fig. 18. *Fragmentation of TATP molecular ion*



Ryc. 19. Chromatogram (TIC) i widmo masowe HMTD
Fig. 19. *TIC chromatogram and HMTD mass spectrum*



Ryc. 20. Schemat fragmentacji jonu molekularnego HMTD
Fig. 20. *Fragmentation of HMTD molecular ion*

● **HMTD**

Chromatogram oraz widmo masowe nadtlenku urotropiny przedstawiono na ryc. 19.

Widoczna na chromatogramie urotropina stanowi prawdopodobnie zanieczyszczenie pochodzące z syntezy. Podobnie jak w przypadku TATP, dostępna biblioteka widm masowych nie zawierała widma HMTD. Interpretacja otrzymanego widma tym razem była jednak znacznie prostsza, dzięki wyraźnej obecności ciężkich jonów (ryc. 20).

Należy oczywiście pamiętać, że przedstawione struktury jonów są hipotetyczne, spektrometria mas nie daje bowiem informacji na temat rzeczywistej budowy jonów, lecz jedynie ich masy (ściślej stosunku masy do ładunku).

● **Nadtlenek benzoilu (BP)**

Analiza nadtlenku benzoilu wykazała jedynie obecność produktów rozkładu: benzoesanu metylu, bifenylu i benzoesanu fenylu (ryc. 21).

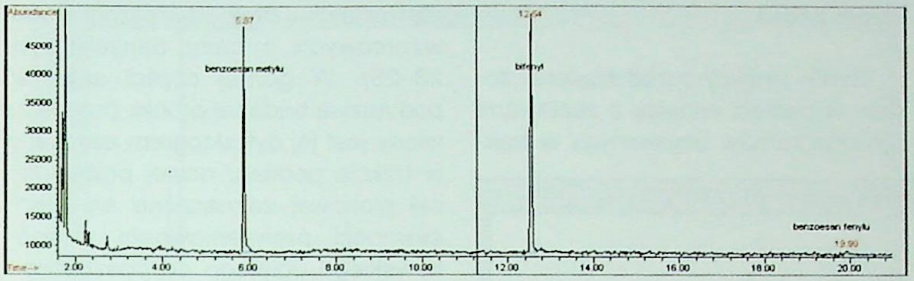
Rozpad nadtlenku benzoilu zachodzi zapewne już w dozowniku, prawdopodobnie według mechanizmu rodnikowego (ryc. 22).

Rodzaj potencjalnych produktów rozkładu zależy od zastosowanego rozpuszczalnika. W przeprowadzonych doświadczeniach uzyskano:

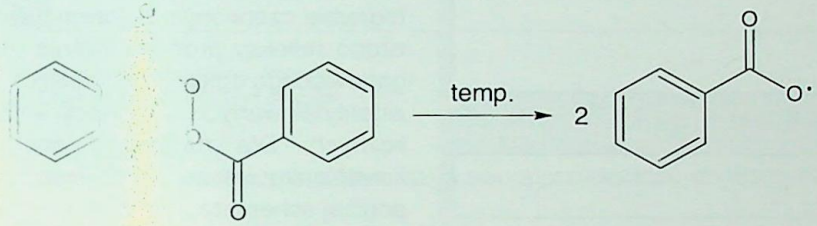
1) dla metanolu: benzoesan metylu, bifenyl, benzoesan fenylu,
2) dla chloroformu: heksachloroetan, kwas benzoesowy, bifenyl, benzoesan fenylu,
3) dla heptanu: kwas benzoesowy, bifenyl, benzoesan fenylu.

We wszystkich przypadkach powstaje więc bifenyl i benzoesan fenylu.

Wyniki analizy nadtlenków organicznych (TATP, HMTD, BP) przy zastosowaniu spektrometrii masowej zestawiono w tabeli 5.



Ryc. 21. Chromatogram (TIC) z analizy nadtlenku benzoilu
Fig. 21. *TIC chromatogram from analysis of benzoyl peroxide*



C_6H_5C + CH_3OH ⟶ $C_6H_5COOCH_3 + {}^{\bullet}OH$

$C_6H_5COO^{\bullet}$ ⟶ $C_6H_5^{\bullet} + CO_2$

$2\ C_6H_5^{\bullet}$ ⟶ bifenyl

$C_6H_5COO^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet}$ ⟶ $C_6H_5COOC_6H_5$

Ryc. 22. Prawdopodobna ścieżka rozpadu nadtlenku benzoilu w roztworze CH_3OH
Fig. 22. *Presumed path of benzoyl peroxide breakdown in CH_3OH solution*

Tabela 5

Wyniki analiz nadtlenków metodą spektrometrii masowej
Results of peroxide analyses by means of mass spectrometry

Związek	Czas retencji [min .]	Najintensywniejsze jony w widmie
TATP	6,15	43, 59, 75, 58
HMTD	18,01	29, 30, 28, 208, 88
nadtlenek benzoilu	charakterystyczne produkty rozkładu przy 12,54 i 19,90	-

Wnioski

1. Wykonane badania potwierdziły przydatność techniki chromatografii gazowej do analizy TATP oraz HMTD. Biorąc pod uwagę bardzo słabą rozpuszczalność HMTD w typowych rozpuszczalnikach organicznych uzyskane wyniki dowodzą wysokiej czułości metody GC/MS.

2. Mimo że próba analizy nadtlenku benzoilu nie powiodła się, to obecność charakterystycznych produktów rozkładu (bifenylu i benzoesanu fenylu) przy określonych czasach retencji również może mieć pewne znaczenie diagnostyczne.

Analiza nadtlenków organicznych metodą dyfraktometrii rentgenowskiej XRD

Badania wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim XRD 7 firmy Seifert – FPM. Zasadą identyfikacji w metodzie proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej jest określenie, w trakcie pomiarów sproszkowanej płaskiej próbki badanej substancji, odległości międzypłaszczyznowych występujących w niej kryształów oraz intensywności ugięcia promieni rentgenowskich na grupach poszczególnych płaszczyzn kryształów. Uzyskane dane porównuje się z odległościami i intensywnościami uzyskanymi w trakcie analizy dyfraktometrycznej dla związków krystalicznych zgromadzonych w komputerowej bazie danych. Zasadę metody opisano szczegółowo w artykule w „Problemach Kryminalistyki" [2].

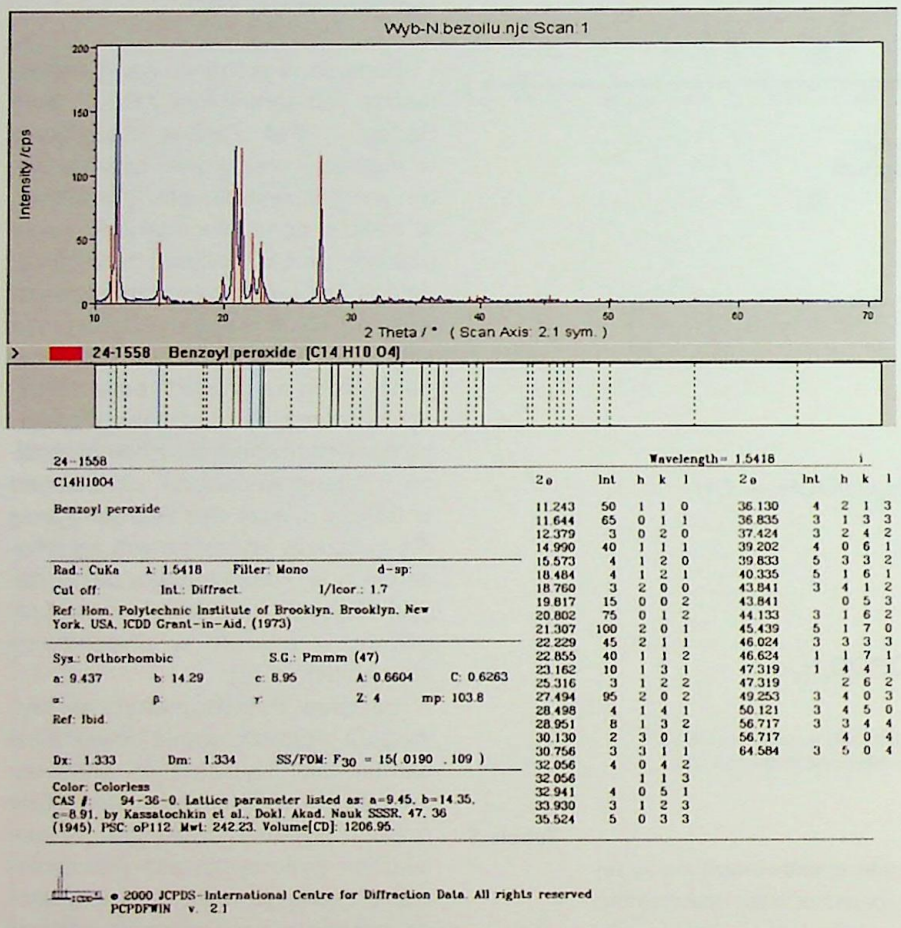
Badania dyfraktometryczne wymagały sproszkowania kryształów nadtlenków. Należało to wykonać ostrożnie, rozkruszając kryształy między płytkami szklanymi. W pomiarach wykorzystywano promieniowanie z lampy z miedzianą antykatodą, przepuszczane przez filtr niklowy. Stosowano napięcia rzędu 30kV i natężenia 10–15 mA. Analizę przeprowadzano w zakresie kątowym od 10 do 71° 2Θ. Pomiary wykonywano korzystając z licznika pozycyjnie czułego firmy Braun.

Identyfikację nadtlenku benzoilu przeprowadzono korzystając z bazy danych PDF-2, zaś w przypadku nadtlenku acetonu posłużono się własną bazą wykonaną w trakcie bieżącej pracy i identyfikacją nieznanej substancji metodą spektroskopii w podczerwieni. Nie identyfikowano nadtlenku urotropiny ze względu na brak innej przeanalizowanej substancji wzorcowej. Przedstawiono jedynie w tabeli 6 dane dyfraktometryczne

dla urotropiny. Najistotniejszymi wartościami w tabeli są odległości międzypłaszczyznowe **d** oraz intensywności netto I_{Net}.

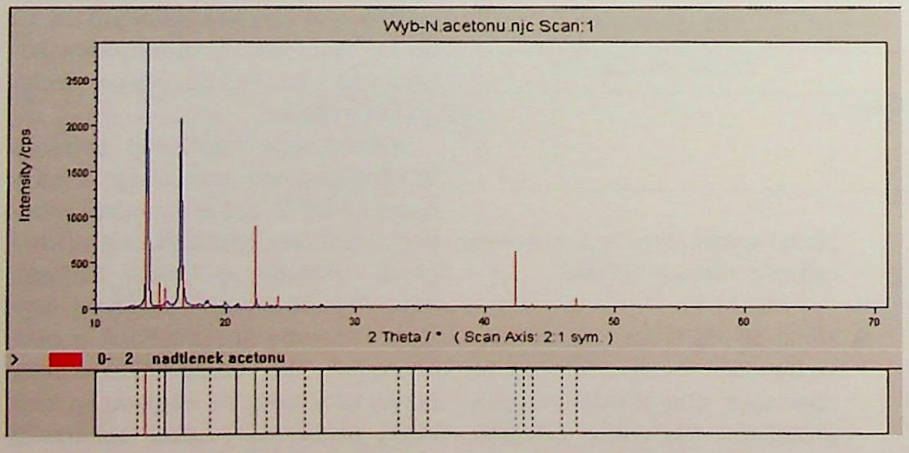
Wyniki badań

Wyniki analizy przedstawione zostały w postaci arkuszy z zestawami dyfraktogramów uzyskanych w trakcie analizy oraz dyfraktogramów wzorcowych z bazy danych (ryc. 23–25). W górnej części arkusza, pod nazwą badanej próbki, przedstawiony jest jej dyfraktogram uzyskany w trakcie pomiaru nowej próbki. Na osi pionowej zaznaczone są intensywności promieniowania rentgenowskiego ugiętego od poszczególnych składników krystalicznych. Na osi poziomej widoczne są kąty ugięcia tego promieniowania. Na dyfraktogramie czerwonym kolorem zaznaczono refleksy promieniowania rentgenowskiego ugiętego od płaszczyzn zidentyfikowanych substancji krystalicznych. Dla nadtlenku acetonu i nadtlenku benzoilu zaznaczono poniżej schematyczne dyfraktogramy substancji wzorcowych pochodzących z baz danych. Na osi poziomej zaznaczone są kąty ugięcia promieniowania rentgenowskiego, zaś intensywności przedstawiono korzystając ze skali barwnej. Refleksy o dużej intensywności zaznaczono na żółto, czerwono, zielono i niebiesko, mniej intensywne na czarno, a słabe liniami czarnymi, przerywanymi.



2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
11.243	50	1	1	0	36.130	4	2	1	3
11.644	65	0	1	1	36.835	3	1	3	3
12.379	3	0	2	0	37.424	3	2	4	2
14.990	40	1	1	1	39.202	4	0	6	1
15.573	4	1	2	0	39.833	5	3	3	2
18.484	4	1	2	1	40.335	5	1	6	1
18.760	3	2	0	0	43.841	3	4	1	2
19.817	15	0	0	2	43.841		0	5	3
20.802	75	0	1	2	44.133	3	1	6	2
21.307	100	2	0	1	45.439	5	1	7	0
22.229	45	2	1	1	46.024	3	3	3	3
22.855	40	1	1	2	46.624	1	1	7	1
23.162	10	1	3	1	47.319	1	4	4	1
25.316	3	1	2	2	47.319		2	6	2
27.494	95	2	0	2	49.253	3	4	0	3
28.498	4	1	4	1	50.121	3	4	5	0
28.951	8	1	3	2	56.717	3	3	4	4
30.130	2	3	0	1	56.717		4	0	4
30.756	3	3	1	1	64.584	3	5	0	4
32.056	4	0	4	2					
32.056		1	1	3					
32.941	4	0	5	1					
33.930	3	1	2	3					
35.524	5	0	3	3					

Ryc. 23. Dyfraktogram i dane dla nadtlenku benzoilu
Fig. 23. *Diffractogram and data for benzoyl peroxide*



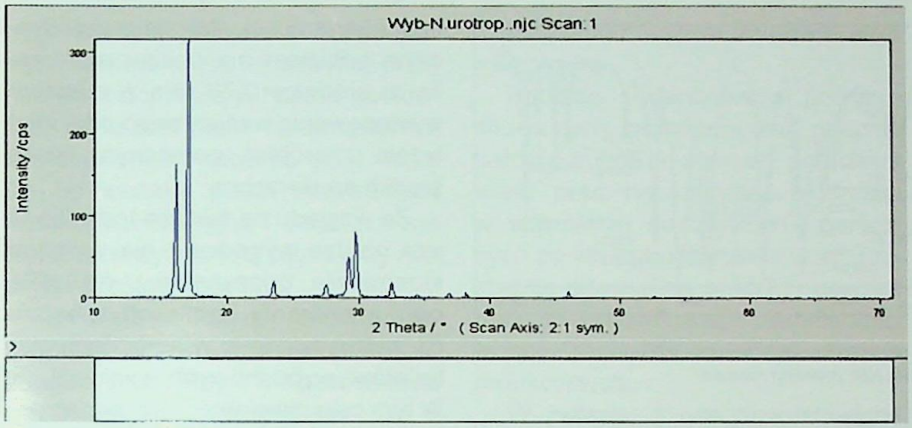
Ryc. 24. Dyfraktogram nadtlenku acetonu
Fig. 24. *Diffractogram of acetone peroxide*

Analiza nadtlenków organicznych metodą spektroskopii w podczerwieni FTIR

Spektroskopia w podczerwieni jest również nieocenioną metodą wykorzystywaną do identyfikacji różnego rodzaju związków organicznych i nieorganicznych, opartą na ogólnych własnościach substancji do absorpcji promieniowania.

Tylko te częstotliwości promieniowania podczerwonego są absorbowane przez daną substancję, które są identyczne z jej częstotliwościami oscylacyjnymi. Częstotliwość absorbowanego promieniowania zależy od struktury związku, a otrzymane widmo jest charakterystyczne dla badanego związku.

W widmie w podczerwieni należy wyróżnić drgania oscylacyjne związane z molekułą jako całością, któ-



Rys. 25. Dyfraktogram nadtlenku urotropiny
Fig. 25. *Diffractogram of urotropin peroxide*

Analiza dyfraktometryczna potwierdziła swoją przydatność do identyfikacji nadtlenków.

Tabela 6

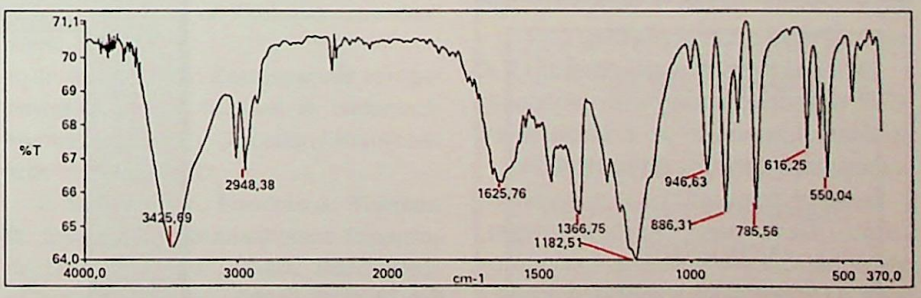
Dane dyfraktometryczne dla nadtlenku urotropiny
Diffractometric data for urotropin peroxide

Seifert Analyze

No	d_Fit(A1)	$\angle_{Parab}$	$\angle_{COG}$	$Limit_{Low}$	$Limit_{Upp}$	I_{Net}	I_{Bgr}	FWHM
1	5.5037	16.0911	16.0887	15.7500	16.3500	155.12	6.90	0.1932
2	5.2023	17.0302	17.0315	16.6500	17.3000	312.48	7.20	0.1995
3	3.7884	23.4638	23.4884	23.2500	23.7000	20.34	5.77	0.2145
4	3.2465	27.4506	27.4405	27.1000	27.7000	15.69	5.06	0.2598
5	3.0579	29.1805	29.1831	28.7500	29.4500	49.44	4.85	0.2590
6	3.0038	29.7182	29.7177	29.4000	30.0500	78.34	4.80	0.2609
7	2.7568	32.4509	32.4632	32.2500	32.7000	17.80	4.57	0.2444
8	2.6066	34.3779	34.3838	34.2500	34.5000	4.20	4.44	0.2186
9	2.4372	36.8498	36.8476	36.7000	37.0500	5.05	4.29	0.2396
10	2.3559	38.1691	38.1566	38.0500	38.3500	4.57	4.21	0.1945
11	1.9707	46.0179	46.0183	45.8500	46.2000	7.47	3.67	0.2429

rych pasma absorpcyjne występują poniżej 1300 cm^{-1}, a ich położenie i intensywność są charakterystyczne dla danego związku. Z kolei drgania oscylacyjne występujące powyżej 1300 cm^{-1} są charakterystyczne dla pewnych częstości grupowych, pozwalających określić przynależność danego związku do odpowiedniej klasy chemicznej.

W momencie przystąpienia do interpretacji widma w podczerwieni należy rozpocząć od pasm o najwyższej intensywności, mieć również na uwadze wpływ efektu indukcyjnego i rezonansowego na położenie pasm.



Ryc. 26. Widmo IR nadtlenku acetonu zarejestrowane techniką pastylkowania z KBr
Fig. 26. *IR spectrum of acetone peroxide recorded with KBr pelleting method*

Bardzo często występuje również prosta korelacja między liczbą pasm w widmie a strukturą cząsteczki, tzn. że im więcej jest pasm, tym związek ma bardziej skomplikowaną strukturę [10, 11].

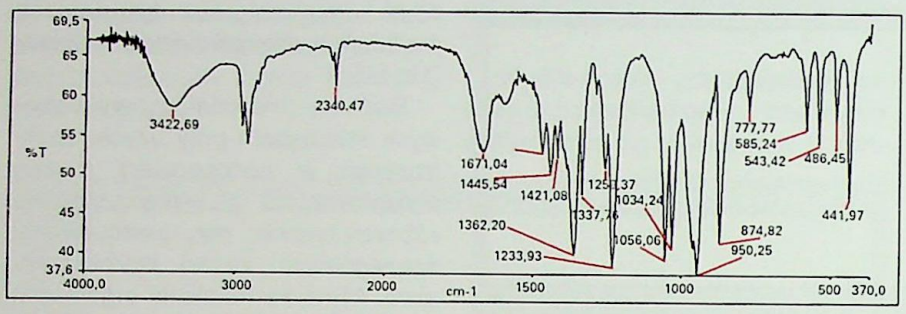
Badania materiałów wybuchowych inicjujących przy użyciu spektroskopii w podczerwieni można przeprowadzić z wykorzystaniem różnych technik, przy zastosowaniu szczególnych zasad bezpieczeństwa. Mimo że nadtlenki organiczne wykazują wrażliwość na bodźce w postaci uderzenia czy tarcia, to metodyka badań spektroskopii w podczerwieni jest całkowicie bezpieczna ze względu na ilości, jakie są analizowane.

Wyżej opisane nadtlenki organiczne poddano badaniu na spektrofotometrze FTIR Perkin Elmer model 2000 sprzężonym z mikroskopem IR Perkin Elmer i-series techniką pastylkowania próbek z bromkiem potasu w zakresie 4000–370 cm^{-1}, liczba skanów – 32; rozdzielczość – 4 cm^{-1}, detektor TGS.

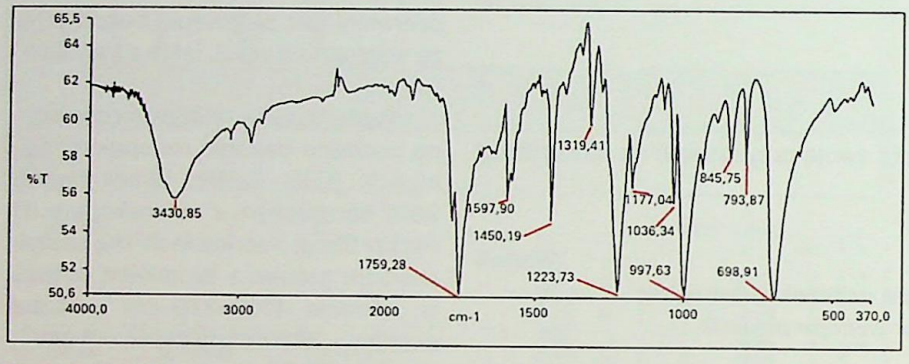
Na rycinach 26–28 przedstawiono widma charakterystyczne dla badanych nadtlenków organicznych metod pastylkowania próbki z bromkiem potasu.

W tabeli 7 przedstawiono podstawowe pasma w podczerwieni organicznych nadtlenków.

Należy również wspomnieć, że ze względu na możliwości nowoczesnych spektrofotometrów FTIR w zakresie badań odbiciowych analizę materiałów wybuchowych można przeprowadzać także techniką dyfuzyjną (DRIFT), osłabionego całkowi-



Ryc. 27. Widmo IR nadtlenku urotropiny zarejestrowane techniką pastylkowania z KBr
Fig. 27. *IR spectrum of urotropin peroxide recorded with KBr pelleting method*



Ryc. 28. Widmo IR nadtlenku benzoilu zarejestrowane techniką pastylkowania z KBr
Fig. 28. *IR spectrum of benzoyl peroxide recorded with KBr pelleting method*

ności i twardości. Wersja z pojedynczym odbiciem ma obszar pomiarowy o średnicy 0,75 mm z punktem występowania wzajemnego oddziaływania z próbką, położonym blisko środka powierzchni.

Ze względu na fakt, że technika ta jest bardzo wygodna i nie wymaga stosowania odczynników, np. KBr, oraz rozcierania badanych substancji, zastosowano ją w badaniach materiałów wybuchowych inicjujących. W tym celu niewielką ilość badanych substancji umieszczano centralnie na krysztale diamentu, aby zapewnić dokładne przyleganie próbki stosowano dodatkowy docisk za pomocą specjalnego pręta. Pomiary wykonywano przy następujących parametrach: zakres 4000 – 650 cm^{-1}; liczba skanów – 32; rozdzielczość – 4 cm^{-1}, detektor TGS. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano widma w podczerwieni badanych nadtlenków organicznych, które następnie porównano z komercyjną bazą da-

Tabela 7

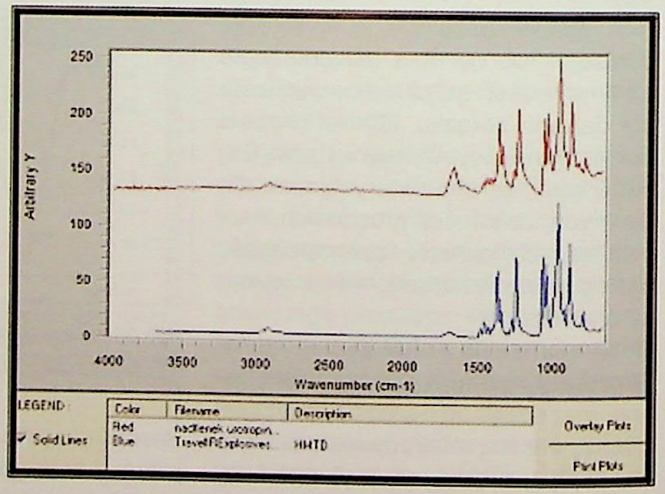
Podstawowe pasma w podczerwieni organicznych nadtlenków
Basic IR bands of organic peroxides

Związek	Pasma absorpcji (cm^{-1})
Nadtlenek acetonu	1182, 1366, 886, 785, 946, 550, 616
Nadtlenek urotropiny	1233, 950, 1362, 1056, 874, 1034, 1337, 441, 543, 585, 486, 1445
Nadtlenek benzoilu	1223, 1759, 997, 698, 1450, 1597, 1319, 793, 845

tego odbicia (ATR) i wielokrotnego osłabionego odbicia (FMIR).

Od niedawna Wydział Chemii CLK KGP dysponuje nowym przenośnym spektrofotometrem w podczerwieni wyposażonym w przystawkę ATR.

System znajdujący się w wyposażeniu CLK jest kompaktowym, wszechstronnym systemem pomiarowym ATR przeznaczonym do analizy różnorodnych substancji zarówno ciekłych, jak i stałych. Jego podstawowa forma wyposażona jest w diamentową powierzchnię pomiarową, która jest odporna na substancje niezależnie od ich chemicznej reaktyw-



Ryc. 29. Widmo IR nadtlenku acetonu wraz z widmem bibliotecznym zarejestrowane techniką ATR
Fig. 29. *IR spectrum of acetone peroxide and library spectrum recorded with ATR*

nych będącą jednym z elementów wyposażenia opisanej powyżej przenośnej podczerwieni. Należy podkreślić, że kształt pasm otrzymanych z zastosowaniem techniki ATR różni się od kształtu pasm otrzymanych metodą transmisyjną i uwidocznione jest to intensywnością pików przy niższych częstotliwościach.

Dla przykładu na ryc. 29 przedstawiono uzyskane widmo IR dla nadtlenku urotropiny w porównaniu z widmem bibliotecznym.

Metoda spektroskopii w podczerwieni ma wiele możliwości badania różnego rodzaju związków, nawet tych bardzo wrażliwych na bodźce zewnętrzne. Dają takie możliwe są dzięki niewielkim ilościom substancji potrzebnych do analizy, jak również coraz nowym technikom, które zapewniają zachowanie jednorodności próby i nie wymagają stosowania dodatkowych odczynników chemicznych.

Podsumowanie

Przedstawione przez autorów właściwości i metody otrzymywania TATP, HMTD i BP wykazały, z jak dużą łatwością można otrzymywać niniejsze związki chemiczne. Ich właściwości fizyczne, chemiczne i wybuchowe potwierdziły coraz większą ich popularność w zastosowaniu do konstrukcji samodziałowych urządzeń wybuchowych. Badania wrażliwości na bodźce mechaniczne i płomień wskazują, że przy ich neutralizacji należy być ostrożnym i zastosować jak największe środki bezpieczeństwa. Próby neutralizacji za pomocą działka pirotechnicznego ładunków na bazie TATP, HMTD i BP kończą się zazwyczaj ich wybuchem.

Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy jednoznacznie potwierdzają przydatność metod GC/MS (GC), XRD i IR do identyfikacji nadtlenku acetonu, nadtlenku urotropiny i nadtlenku benzoilu, przy czym ilość materiału niezbędna do przeprowadzenia analiz wynosi zaledwie kilka miligramów.

Badanie i identyfikacja powybuchowa tych materiałów jest obecnie bardzo trudna i stanowi przedmiot wielu prac naukowych. Trudności w ujawnieniu nadtlenków organicznych po ich wybuchu tkwią w ich rozkładzie głównie na produkty gazowe oraz ich chemicznej niestabilności wobec środowiska o właściwościach redukcyjnych.

W związku z tym przedstawione w niniejszej pracy metody analizy nie znalazły zastosowania do identyfikacji produktów powybuchowych tych związków.

Nierozstrzygnięta do końca pozostaje kwestia pozostałości po wybuchu nadtlenku benzoilu. Można spodziewać się obecności śladów produktów rekombinacji wolnych rodników: bifenylu, benzoesanu fenylu, terfenyli itp., jednak zweryfikowanie tego przypuszczenia wymaga przeprowadzenia kolejnych badań.

Aldona Policha
Wojciech Pawłowski
Adam Mazurek
Łukasz Matyjasek

BIBLIOGRAFIA

1. **Evans H.K., Tullenners F.A.J., Sanchez B.L, Rasmussen C.A:** An Unusual Explosive, Triacetonetriperoxide (TATP), „Journal of Forensic Sciences" 1986; 31.3; 1119,

2. **Mazurek A.**: Zastosowanie rentgenowskiej analizy fazowej w badaniach kryminalistycznych, „Problemy Kryminalistyki" 1997; 218; 33,

3. **Schaefer W., Forukas J., Tierman B.:** Structure of Hexamethylene Triperoxide Diamine „J. Am. Chem. Soc." 1985; 107; 2461

4. **Milas N.A.:** Golubović, Organic Peroxides Derived from Acetone and Hydrogen Peroxide, „J. Am. Chem. Soc." 1959, 81, 6461.

5. **Kohler J., Meyer R.:** Explosives, VCH Verlagsgesellschaft, 1993.

6. **Zitrin S., Yinon J.:** Modern methods and applications in analysis of explosives, Wiley, 1993.

7. **Jiang H., Chu G., Gong H., Qiao Q.:** Tin Chloride Catalysed Oxidation of Acetone with Hydrogen Peroxide to Tetrameric Acetone Peroxide, „J. Chem. Research (S)" 1999.

8. **Oxley J.C., Smith J.L., Chen H., Cioffi E.:** Decomposition of multi-peroxidic compounds Part II. Hexamethylene triperoxide diamine (HMTD), „Thermochimica Acta" 2002, 388, 215–225.

9. **Urbański T.:** Chemia i technologia materiałów wybuchowych, MON, Warszawa 1955.

10. **Piotrowski G., Nowak T.:** Materiały wybuchowe inicjujące, „Problemy Kryminalistyki" 1998; 217,16.

11. **Piotrowski G., Nowak T.:** Zastosowanie spektrofotometrii w podczerwieni w badaniach materiałów wybuchowych, „Problemy Kryminalistyki" 1997, 213, 38.

12. **Bochwic B.:** Preparatyka organiczna, PWN, Warszawa 1971.

13. **Ciborowski J.:** Encyklopedia Techniki, chemia, WNT, Warszawa, 1972.

14. **Shirley D.A.:** Chemia organiczna, WNT, Warszawa, 1968.

15. **Nenitescu C.D.:** Chemia organiczna, PWN, Warszawa, 1969.

16. **Bobrański B.:** Chemia organiczna, PWN, Warszawa, 1967.

17. **Brewster R.Q.:** Podstawy chemii organicznej PWN, Warszawa, 1968.

18. Internet.

Czytelniku

zapraszamy na łamy naszych czasopism „Biuletynu Informacyjnego" i „Problemów Kryminalistyki"