



Analiza nowych wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych

SYLWIA PIETRZYK, JAN BŁĄDEK, JERZY NOWACZEWSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Przedstawiono wyniki doświadczeń nad zastosowaniem instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej (TLC) do analizy nowych wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych (HNIW, TEX, TNAZ i DADNE) na tle stosowanych powszechnie klasycznych materiałów wysokoenergetycznych. Dobrano układ chromatograficzny umożliwiający poprawny rozdział badanych związków i określono ich parametry analityczne. Zaproponowane rozwiązanie analityczne wykorzystano do identyfikacji powybuchowych pozostałości materiałów wybuchowych w próbach gleby i betonu. Anality wydobywano z matryc techniką ekstrakcji cieczowej, a następnie zatężano, oczyszczano i analizowano za pomocą TLC (TLC wykorzystano do celów preparatywnych i analitycznych). Wykazano możliwość wykorzystania zaproponowanej procedury analitycznej do identyfikacji powybuchowych pozostałości materiałów wybuchowych w próbkach pobranych z miejsc zdarzeń.

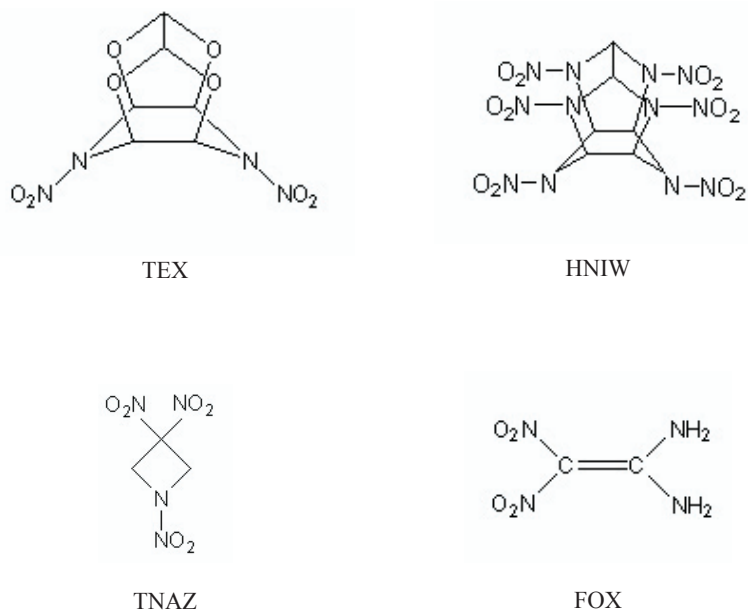
Słowa kluczowe: chromatografia cienkowarstwowa (TLC), wysokoenergetyczne materiały wybuchowe

Symbole UKD: 662.1/.4

1. Wprowadzenie

Potrzeba opracowania szybkich i tanich metod analizy materiałów wybuchowych (MW) pojawiła się równoległe ze wzrostem zainteresowania środowiskiem naturalnym, a także narastającym zagrożeniem o charakterze przestępczym i terrorystycznym. Prace badawcze związane z tą tematyką realizowane są w wielu laboratoriach [1-3], przy czym zdecydowanie największą uwagę poświęca się analizie klasycznych materiałów wybuchowych (MW), do których zalicza się trotyl (TNT), oktogen (HMX), heksogen (RDX), pentryt (PETN) i tetryl (TETRYL). Należy jednak

zauważyć, że nie ustają poszukiwania nowych MW, a efekty badań w tej dziedzinie zaowocowały opracowaniem technologii związków o korzystnych właściwościach kruszących. Przykładem może być 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (FOX, DADNE), związek o właściwościach detonacyjnych zbliżonych do tych, jakie cechują hekso-gen i małej (mniejszej niż trotyl) wrażliwości na bodźce zewnętrzne. Interesujące właściwości energetyczne mają również inne, stosunkowo niedawno poznane MW (rys. 1), a mianowicie 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diaza-tracyklododekan (TEX), 2,4,6,8,10,12-(hexanitro-heksaaza)-tetracyklododekan (HNIW) lub 1,3,3-trinitroazetydyna (TNAZ). Związki te wprowadzane są do użycia [4,5], co uzasadnia potrzebę opracowania metod ich wykrywania i oznaczania. Niestety, w literaturze naukowej znaleźć można jedynie nieliczne prace poświęcone tej tematyce np. [6], przy czym nie dotyczą one zastosowań TLC. Fakt ten uzasadnia tematykę badań prezentowanych w niniejszej pracy; podjęto próbę wykorzystania współczesnej, instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej (TLC) do analizy HNIW, TEX, TNAZ i FOX na tle klasycznych, kruszących MW. Zaproponowane rozwiązania analityczne wykorzystano do analizy powybuchowych pozostałości tych materiałów w próbkach gleby i betonu.



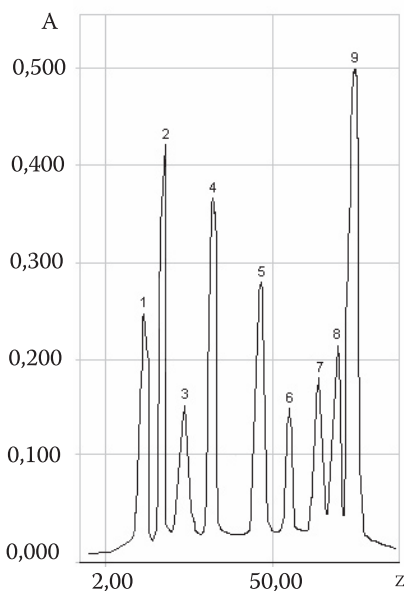
Rys. 1. Nowe, wysokoenergetyczne materiały wybuchowe

2. Część doświadczalna

Doświadczenia wykonano przy użyciu aplikatora Linomat IV (Camag); poziomej komory chromatograficznej DS (UMCS Lublin) i pionowej komory wstępującej (Camag); densytometru CS-9000 (Shimadzu); płytek chromatograficznych pokrytych żelalem krzemionkowym 60 F₂₅₄ (Merck, nr katalogowy 1.05548) lub żelalem krzemionkowym z chemicznie związanymi grupami oktadecylowymi (Merck, nr katalogowy 1.05559) oraz wzorców analitycznych TNT, HMX, RDX, PETN, TETRYL, TEX, FOX, HNIW i TNAZ (WAT).

2.1. Dobór układu chromatograficznego

W pierwszym etapie prac dążono do ustalenia parametrów analitycznych badanych związków (TLC wykorzystano do celów analitycznych). Poszukiwano układu chromatograficznego i techniki rozwijania chromatogramów, umożliwiających poprawny rozdział analitów. Doświadczenia wykonywano z acetonowymi roztworami wzorców o stężeniu 1 g/l. Roztwory te nanoszono na linie startowe płytek chromatograficznych techniką napyłania (2-50 µl) w postaci pasm o szerokości 4 mm. Chromatogramy rozwijano w komorach pionowych lub poziomych z wy-



Rys. 2. Rozdział materiałów wybuchowych w normalnym układzie faz: 1-FOX, 2-HMX, 3-RDX, 4-HNIW, 5-TETRYL, 6-TEX, 7-TNAZ, 8-PETN (po wizualizacji 0,1% roztworem DPA w CH₂Cl₂), 9-TNT. Oś rzędnych — absorbancja w jednostkach względnych densytometru; oś odciętych — zasięg elucji z [mm]

korzystaniem płytek chromatograficznych przeznaczonych do pracy w normalnym lub odwróconym układzie faz. Poprawność rozdziału oceniano poprzez obserwację gaszenia fluorescencji w świetle lampy UV₂₅₄. Najkorzystniejszy rozdział analitów (rys. 2) uzyskano podczas elucji dwukrokowej w komorze pionowej, stosując jako fazę stacjonarną wysokosprawy żel krzemionkowy (Merck, nr. kat. 1.05548) oraz następujące fazy ruchome:

- pierwszy krok — octan etylu (zasięg elucji 2 cm),
- drugi krok — chloroform (zasięg elucji 8 cm).

2.2. Analizy ilościowe

W celu wyznaczenia densytometrycznych zależności ilościowych $A = f(c)$ (gdzie: A — powierzchnia piku densytometrycznego w jednostkach względnych przyrządu, c — masa analitu w paśmie chromatograficznym), zmierzono widmo absorpcji UV każdego z badanych związków, otrzymując informacje o λ_{\max} — długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji. W przypadku PETN (związek ten bardzo słabo absorbuje UV) parametrem oceny λ_{\max} była długość fali odpowiadająca maksimum absorpcji VIS produktu reakcji tego analitu z difenylaminą (reakcję barwną wywoływano bezpośrednio na płycie chromatograficznej). Pomiary absorpcji UV (lub VIS w przypadku produktu reakcji PETN) wykonywano bezpośrednio na adsorbencie.

TABELA 1

Parametry analityczne materiałów wybuchowych					
Analit	λ_{\max} [nm]	Równanie krzywej wzorcowej			Oznaczalność graniczna [µg]
		$A = f(c)$ *	Współczynnik korelacji	Zasięg liniowości [µg]	
TNT	230	$A = 7199 \cdot c + 196$	0,9773	4,0	0,1
HMX	225	$A = 3141 \cdot c - 80$	0,9896	1,8	0,1
RDX	225	$A = 2916 \cdot c - 49$	0,9681	2,5	0,1
TETRYL	220	$A = 13949 \cdot c - 1603$	0,9219	2,8	0,2
PETN	425	$A = 17116 \cdot c + 320^{**}$	0,9925	2,5	0,5
TNAZ	225	$A = 1410 \cdot c - 275$	0,9883	4,0	0,5
TEX	225	$A = 2130 \cdot c + 570$	0,9877	2,8	1,0
FOX	550	$A = 59283 \cdot c + 507$	0,9936	1,0	0,05
HNIW	220	$A = 13552 \cdot c - 2929$	0,9472	3,2	0,8

* A — absorbancja, c — masa analitu w paśmie chromatograficznym [µg], ** po wizualizacji 0,1% roztworem DPA w CH_2Cl_2

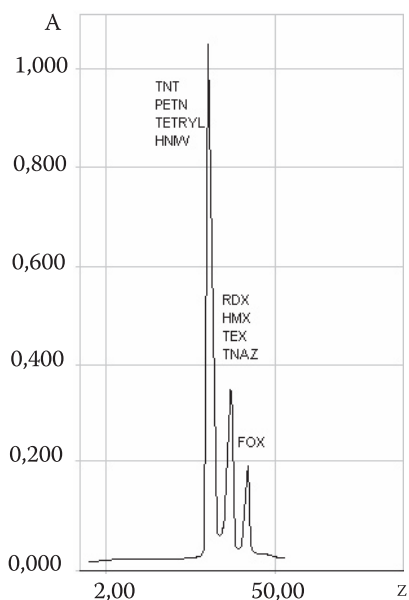
Na linie startowe płytek chromatograficznych nanoszono techniką napyłania zmienne (1–100 μl) objętości roztworów wzorców o stężeniu 0,05 g/l, a następnie rozwijano chromatogramy zgodnie z metodyką opisaną w pkt. 2.1. Pomiar absorpcji UV lub VIS wykonywano techniką zig-zag, z zachowaniem odpowiedniej dla każdego analitu wartości λ_{max} . Doświadczenia te pozwoliły sprecyzować podstawowe parametry analityczne badanych związków (równanie krzywej wzorcowej, współczynnik korelacji, zakres liniowości i oznaczalność graniczną). Uśrednione z pięciu pomiarów wyniki doświadczeń zestawiono w tabeli 1.

2.3. Oznaczenia MW w próbkach środowiskowych

Dysponując instrumentem badawczym umożliwiającym identyfikację i oznaczenia MW, podjęto próbę ich detekcji w próbkach środowiskowych. Szczególną uwagę zwrócono na próbki pobrane z kryminalistycznych miejsc zdarzeń.

Próbki gleby i betonu o masie 25 g skażano 50 i 100 μg każdego z MW. Anality wydobywano z matryc techniką ekstrakcji w układzie ciecz-ciało stałe, korzystając z: (i) — łaźni ultradźwiękowej, (ii) — wytrząsarki mechanicznej oraz (iii) — aparatu Soxhleta. Niestety, próby oznaczenia badanych MW w ekstraktach nie przyniosły pożądanych rezultatów. Okazało się, że eluaty zawierają znaczne ilości zanieczyszczeń tkwiących w matrycach, które interferują z analitami. Pojawiła się więc potrzeba oczyszczenia ekstraktów w celu usunięcia interferentów. Korzystny efekt uzyskano w doświadczeniach nad zastosowaniem TLC do celów preparatywnych. MW wydzielono na żelu krzemionkowym z chemicznie związanym oktadecylem (Merck, nr. kat. 1.05559); fazą ruchomą była dwuskładnikowa mieszanina acetonitrylu : woda — 2:1 (v/v). W układzie tym badane MW układają się w trzy pasma (rys. 3), umożliwiając usunięcie interferentów i wydzielenie poszczególnych grup analitów.

W badaniach odzysków, stosunkowo duże (około 500 μl) objętości otrzymanych ekstraktów nanoszono na linie startowe płytek chromatograficznych. Chromatogramy rozwijano w układzie RP, a następnie anality — o zbliżonych dla danego MW wartościach współczynnika R_f — usuwano wraz z adsorbentem. Mieszaninę tę (pozbawioną znacznych ilości interferentów) przenoszono do kolumnienki zestawu do ekstrakcji na fazach stałych (SPE). MW eluowano dwoma porcjami acetonitrylu, każda o objętości 0,5 ml. Dopiero tak oczyszczone eluaty poddawano analizie ilościowej, którą prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w pkt. 2.2. Zaproponowana procedura analityczna, którą określić można mianem sprzężenia TLC/TLC, umożliwiła nie tylko identyfikację, ale również ilościową analizę badanych MW. Technika tę wykorzystano do oceny skuteczności ekstrakcji. Okazało się, że najkorzystniejszy odzysk MW (około 70% z próbek gleby i około 65% z próbek betonu) uzyskać można podczas ekstrakcji cieczowej z użyciem aparatu Soxhleta.



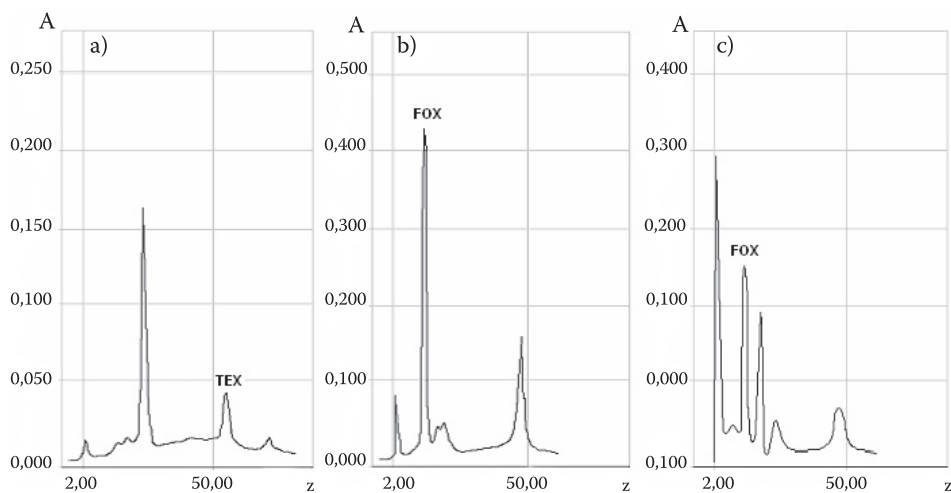
Rys. 3. Rozdział materiałów wybuchowych w odwróconym układzie faz; oznaczenia osi jak na rysunku 2

Analiza powybuchowych pozostałości materiałów wybuchowych w miejscach zdarzeń miała wyłącznie charakter jakościowy i polega na zdefiniowaniu rodzaju MW zastosowanego w bombie (ładunku). W celu oceny możliwości wykorzystania opisaną wyżej procedurę analityczną do takich badań, przygotowano 50-gramowe ładunki MW (rys. 4), które następnie detonowano (przy użyciu zapalnika elektrycznego ERG) na betonie lub w glebie.



Rys. 4. Przygotowanie ładunków materiałów wybuchowych

Bezpośrednio po detonacji pobierano próbki matryc i poddano je ekstrakcji i analizie. Pokazane na rysunku 5 przykłady otrzymywanych wyników doświadczeń wskazują na możliwość wykorzystania sprzężenia TLC/TLC do identyfikacji powybuchowych pozostałości MW w kryminalistycznych miejscach zdarzeń.



Rys. 5. Densytogramy powybuchowych pozostałości: a) TEX w betonie, b) FOX w betonie, c) FOX w glebie

3. Dyskusja wyników i wnioski

Przeprowadzone badania dowiodły, że zastosowanie instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej do celów analitycznych pozwala na łatwą i szybką identyfikację nowych MW na tle pozostałych przedstawicieli tej grupy. Zaproponowany układ chromatograficzny umożliwia wydzielenie każdego analitu (rys. 2) oraz jego identyfikację i oznaczenie (tab. 1). Metodę tę wykorzystać można przede wszystkim do analiz identyfikacyjnych (do kontroli bagażu lub badania ładunków nieznanego pochodzenia).

Środowiskowe analizy MW są bardziej skomplikowane i wymagają starannego oczyszczenia próbki w celu wydzielenia interferentów. Wykazano, że efekt ten uzyskać można poprzez wykorzystanie TLC do celów preparatywnych. W odwróconym układzie faz wydzielono interferenty, grupując anality w trzy oddzielne pasma (rys. 3). Ponowne przeniesienie analitów (zebranych z poszczególnych pasm) do roztworu umożliwia przeprowadzenie dalszej procedury analitycznej (zastosowanie TLC do celów analitycznych).

Zaproponowana metoda analityczna, którą określić można mianem sprzężenia TLC/TLC, okazała się szczególnie przydatna do wykrywania śladowych, nieprzere-

agowanych pozostałości materiałów wybuchowych pobranych z kryminalistycznych miejsc zdarzeń (rys. 5). Analizy takie mają istotne znaczenie użytkowe, ponieważ informacje o rodzaju MW, jego składzie oraz metodzie zainicjowania (np. bomby nieznanego pochodzenia), znacznie ułatwiają poszukiwanie sprawców napadów.

Artykuł wpłynął do redakcji 6.08.2007 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano we wrześniu 2007 r.

LITERATURA

- [1] J. YINON, S. ZITRIN, *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives*, John Wiley and Sons, Chichester, 1993.
- [2] J. YINON, *Field detection and monitoring of explosives*, Trends; Anal. Chem., 21(4), 2002, 292-301.
- [3] J. BŁĄDEK, *Explosives. Thin Layer Chromatography*. In: Encyclopedia of Separation Science. Eds.: Wilson I., Cooke C. and Poole C., Academic Press Ltd., London 2000, 2782-2789.
- [4] J. P. AGRAWAL, *Recent trends in high-energy materials*, Prog. Energy Combust. Sci., 24, 1998, 1-30.
- [5] S. CUDZIŁO, A. MARANDA, *Przegląd struktur molekularnych i charakterystyk detonacyjnych nowych, wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych*, 2nd International Seminar New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 14-15, 1999, 134-144.
- [6] H. OSTMARK, H. BERGMAN, U. BEMM, P. GOEDE, E. HOLMGREN, M. JOHANSSON, A. LANGLET, N. LATYPOV, A. PETERSON, M-L. PETERSSON, N. WINGBORG, C. VORDE, H. STENMARK, L. KARLSSON, M. HIKKIO, *2,2-Dinitro-ethene-1,1-diamine (FOX-7) — properties, analysis and scale-up*, 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001.

S. PIETRZYK, J. BŁĄDEK, J. NOWACZEWSKI

Analysis of novel high energetic explosives

Abstract. Results of investigation on application of instrumented thin layer chromatography (TLC) in detection and analysis of novel high energetic explosives such as HNIW, TEX, TNAZ and DADNE in the presence of conventional explosives like TNT, HMX, RDX, PETN and TETRYL are presented. Chromatographic systems that make possible the separation of the tested explosives were found and the analytical parameters were determined. The developed analytical procedures were used to identify the compounds in post explosion environmental samples. Analytes were recovered from soil and concrete by liquid extraction, and the concentrated extracts were purified and analyzed using TLC technique (TLC was used for preparative and analytical purposes). The possibility of application of the procedures for identification of post explosion of the explosives in samples, taken from the place where an explosive charge has been detonated, is confirmed.

Keywords: TLC (thin layer chromatography), high explosives

Universal Decimal Classification: 662.1/4