



Stężanie par materiałów wybuchowych

JAN BŁĄDEK, STANISŁAW CUDZIŁO, IWONA JAKUBOWSKA,
ANNA MAŁAWSKA, JACEK WOJTAS¹

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
¹Instytut Optoelektroniki, 00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej do pomiaru skuteczności retencji wybranych materiałów wybuchowych (TNT, NG i TATP) na adsorbentach stosowanych w analizatorach par MW lub produktach ich rozkładu. Dowiedziono, że wstępne stężanie może być wykorzystane wyłącznie do detekcji par MW; analizy ilościowe nie są możliwe, ponieważ nie zaobserwowano liniowych zależności między czasem retencji a masą zaadsorbowanych MW. Wykazano też, że szybka detekcja stężonych par MW jest możliwa jedynie przy użyciu detektorów o wykrywalności granicznej rzędu nanogramów.

Słowa kluczowe: TLC, trotyl, nitrogliceryna, TATP

1. Wprowadzenie

Obserwowane w ostatnich latach zainteresowanie metodami analiz materiałów wybuchowych (MW) wynika przede wszystkim z narastającej fali przestępczości i terroryzmu; szacuje się [1], że ponad 90% przypadków terroru lub wymuszeń dokonywanych jest przy użyciu MW. Celem analiz jest identyfikacja ładunków MW na lotniskach i przejściach granicznych oraz wykrywanie śladów MW pozostawionych na dłoniach, dokumentach, przedmiotach, itp. Zadania te realizuje się przy użyciu technik obrazowania broni i ładunków (*bulk detection*) lub analizy par MW w powietrzu (*vapor detection*) [2].

Bulk detection jest podstawową metodą zwalczania przemytu i kontrabandy. Większość bomb ma charakterystyczne, łatwe do wykrycia kształty lub składniki metalowe (druty, detonatory, baterie, itp.). Dobrze poznane są też zjawiska odbicia, absorpcji lub rozpraszania promieniowania (o różnej długości fali) przez

MW, które wykorzystywane są w odpowiednich przyrządach. *Vapor detection* jest bardziej skomplikowana, ponieważ maksymalne stężenie par większości MW jest niewielkie (wynosi ono około 1 ppm w przypadku nitrogliceryny, 10 ppb w przypadku trotylu oraz 10 ppt w przypadku pentrytu). Oczywiście, uzyskanie tak niskich stężeń (np. w holu lotniczym) jest praktycznie niemożliwe, co sprawia, że pierwszym etapem analizy jest wstępne stężanie próbek powietrza [3]. Realizuje się je przede wszystkim w detektorach przenośnych. Detekcja MW polega wówczas na: (i) — wstępnym stężeniu powietrza, (ii) — możliwie szybkiej (rzędu kilkudziesięciu milisekund) desorpcji lub rozkładzie termicznym zaadsorbowanego MW oraz (iii) — identyfikacji MW lub produktów jego rozkładu (najczęściej N_2O , NO i NO_2). Ostatnią z tych czynności realizuje się najczęściej za pomocą metod spektroskopowych [MS, spektroskopia Ramana, FTIR lub IMS], sprzęgając je niekiedy z metodami chromatograficznymi umożliwiającymi zwiększenie selektywności analiz. Szczegółowe informacje dotyczące najnowszych osiągnięć w tej dziedzinie przedstawione są w artykule przeglądowym Moore'a i Goodpastera [4].

Kontynuując prace związane z detekcją MW [5, 6], podjęliśmy próbę wykorzystania instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej (TLC) do pomiarów skuteczności adsorpcji par MW. Do badań wytypowano trinitrotoluen (TNT, trotyl) będący podstawowym wojskowym MW, nitroglicerynę (NG) wykorzystywaną w górniczych MW, trinadtlenek triacetonu (TATP) stosowany w tzw. improwizowanych urządzeniach wybuchowych oraz — w celach porównawczych — azotan(V) pentaerytrytu (PETN) zaliczany do MW o bardzo małej prężności par.

2. Analizy wstępne

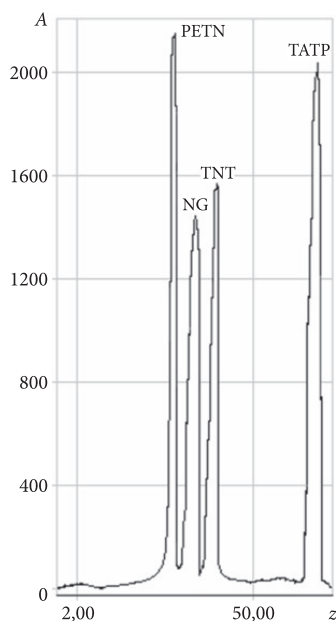
Wstępne czynności analityczne polegały na:

- poszukiwaniu reakcji wizualizacji NG, TATP i PETN (związki te nie absorbują UV),
- doborze układu chromatograficznego umożliwiającego wydzielenie poszczególnych analitów,
- określeniu relacji ilościowych (wyznaczeniu zależności między powierzchnią piku densytometrycznego a ilością analitu w paśmie chromatograficznym).

Doświadczenia wykonywano techniką instrumentalnej TLC z użyciem aplikatora Linomat IV (Camag), pionowej komory chromatograficznej (Camag), densytometru CS-9000 (Shimadzu), handlowych płytek chromatograficznych HPTLC (Merck). Roztwory odczynników i fazy ruchome sporządzano z rozpuszczalników organicznych firmy J. T. Baker lub Merck, natomiast wzorce MW pochodziły z Zakładu MW Instytutu Chemii WAT.

Toluenowy roztwór TATP oraz acetonowe roztwory NG i PETN o stężeniach 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ наносzono na płytki chromatograficzne techniką napyłania

w postaci pasm o szerokości 4 mm (objętość dozowania wynosiła 10, 50 i 100 μl). Następnie wybarwiano anality za pomocą roztworów odczynników wizualizujących stosowanych powszechnie w TLC [7]. Najlepszy efekt (możliwość jednoczesnej wizualizacji NG, PETN i TATP) uzyskano po zwilżeniu płytki chromatograficznej nasyconym, metanolem roztworem N,N,N',N'-tetrametylo-1,4-fenylenodiaminy. Anality wybarwiają się wówczas w postaci granatowych pasm o maksimum absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$.



Rys. 1. Rozdział MW: A — absorbancja w jednostkach względnych densytometru; z — zasięg elucji [mm]

Poszukując układu chromatograficznego odpowiedniego do rozdziału analitów nanoszono ww. roztwory wzorców (objętość dozowania wynosiła 50 μl , zaś szerokość pasma 4 mm) na płytki chromatograficzne przeemyte metanolem i aktywowane w temperaturze 100°C w ciągu jednej godziny. Chromatogramy rozwijano w normalnym lub odwróconym układzie faz z użyciem mieszanin rozpuszczalników organicznych. Położenie pasma TNT obserwowano pod lampą UV, zaś położenie pozostałych analitów po wywołaniu reakcji barwnej z ww. odczynnikami wizualizującymi. Korzystny efekt (rys. 1) uzyskano w przypadku normalnego układu faz (faza stacjonarna: wysokosprawny żel krzemionkowy Merck nr kat. 1.05548, faza ruchoma: dwuskładnikowa mieszanina tetrachlorku węgla i acetonitrylu — 8:1, v/v.) oraz elucji izokratycznej w nasyconej komorze wstępującej na odległość 70 mm.

W celu oceny relacji ilościowych na linie startowe nanoszono zmienne objętości roztworów wzorców (od 2 do 100 μl) w postaci pasm o szerokości 4 mm. Chromatogramy rozwijano zgodnie z opisaną wyżej techniką, a następnie (po wywołaniu reakcji) przenoszono je na stolik pomiarowy densytometru. Anality zawarte w pasmach chromatograficznych skanowano techniką *zig-zag* przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji. Uśrednione z trzech analiz wyniki oznaczeń zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Parametry analityczne materiałów wybuchowych

| Analit | λ_{max} [nm] | Równania krzywych wzorcowych | | | Oznaczalność graniczna [μg] |
|--------|--------------------------------|------------------------------|------------------------|---|--|
| | | $A = f(c)^*$ | Współczynnik korelacji | Maks. zakres liniowości [μg] | |
| TNT | 230 | $A = 7199,0 \cdot c + 196$ | 0,9773 | 4,0 | 0,1 |
| NG** | 600 | $A = 3288,5 c - 481$ | 0,9994 | 1,5 | 0,05 |
| PETN** | 600 | $A = 7116,1 \cdot c + 320$ | 0,9925 | 2,0 | 0,1 |
| TATP** | 600 | $A = 5837,4 c + 578$ | 0,9755 | 1,5 | 0,05 |

*A — absorbancja, c — masa analitu w pasmie chromatograficznym [μg], ** po wizualizacji

3. Ocena skuteczności retencji

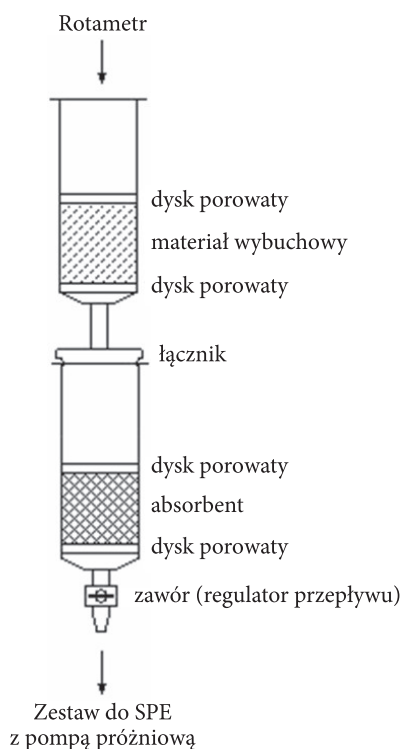
Dysponując instrumentem badawczym, umożliwiającym oznaczanie poszczególnych MW, podjęto próbę oceny skuteczności stężenia par MW na danym adsorbencie. Do badań wytypowano żel krzemionkowy, żel krzemionkowy z 10% (v/v) dodatkiem tlenku ceru, tlenek glinu oraz tlenek glinu zmieszany — podobnie jak żel krzemionkowy — z tlenkiem ceru. Tlenek ceru katalizuje termiczny rozkład MW i dlatego stosowany jest jako składnik adsorbentów mających nie tylko stężyć dany MW, ale również zapewnić jego możliwie szybki rozkład do N_2O , NO i NO_2 .

3.1. Idea pomiarów

Retencję par MW prowadzono przy użyciu zestawu pomiarowego, którego schemat pokazany jest na rysunku 2.

Powietrze zasysane przez pompę próżniową kierowane było do rotametu, a następnie do kolumnienki górnej (wypełnionej badanym MW) i — po wzbogaceniu w pary MW — do kolumnienki dolnej (wypełnionej adsorbentem). Temperatura (20°C) oraz natężenie przepływu powietrza (25 l/godz), regulowane przy pomocy

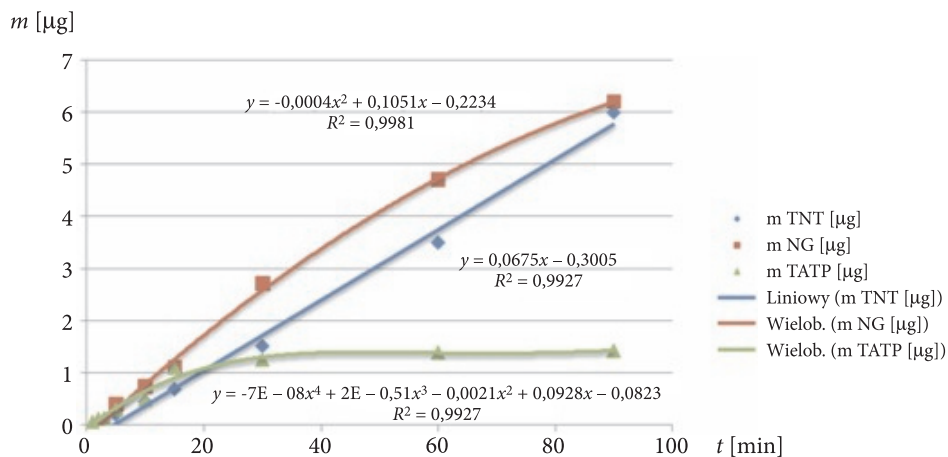
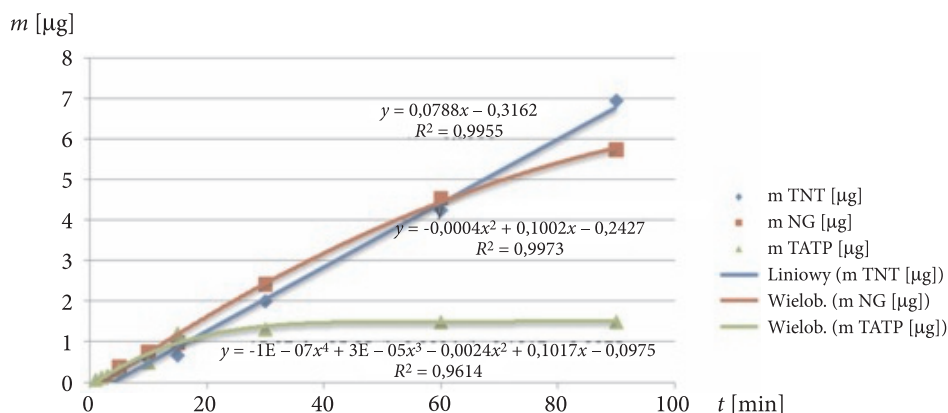
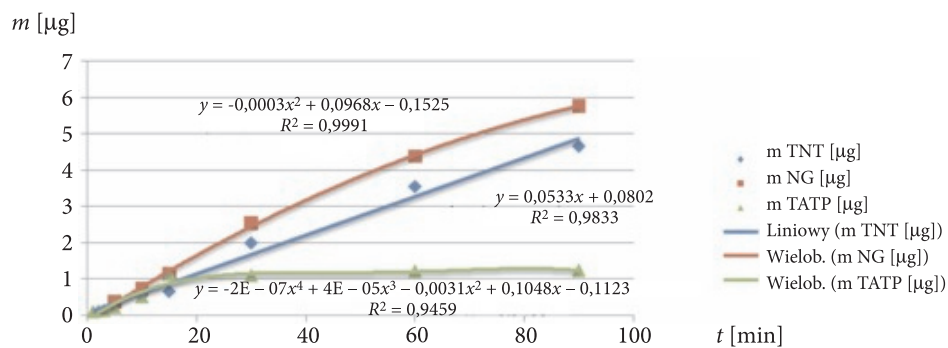
zaworu, były stałymi parametrami doświadczeń. Parametr zmienny to rodzaj adsorbentu oraz czas przepuszczania par MW (bez względu na rodzaj adsorbentu wynosił on 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 60 i 90 min).

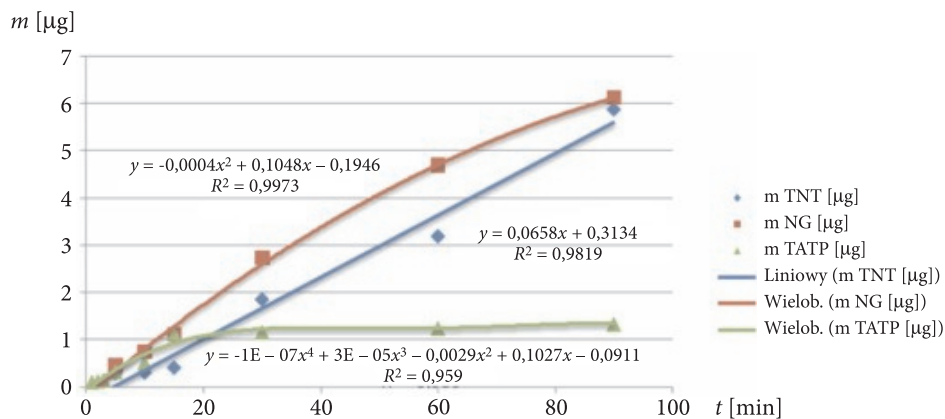


Rys. 2. Schemat układu pomiarowego

Po zakończeniu retencji TNT, PETN i NG eluowano dwiema porcjami acetonu (każda o objętości 1 ml), zaś TATP dwiema porcjami toluenu o takiej samej objętości. Otrzymywane eluaty odparowywano w strumieniu azotu do sucha, a pozostałość rozpuszczano w 0,1 ml rozpuszczalnika stosowanego podczas elucji. Roztwory te poddawano analizie, nanosząc na płytki chromatograficzne po 50 μ l w postaci pasm o szerokości 4 mm. Oznaczenia prowadzono identycznie jak podczas wyznaczania krzywych wzorcowych, oceniając metodą wzorca zewnętrznego masę zaadsorbowanego MW w funkcji czasu. Uśrednione z trzech pomiarów wyniki analiz pokazane są na rysunkach 3-6.

Na wykresach nie pokazano skuteczności retencji PETN. Prężność pary tego związku jest tysiąckrotnie mniejsza od prężności pary trotylu, i dlatego masa zaadsorbowanego MW była mniejsza (nawet przy 30-minutowym przepuszczaniu par) od wykrywalności granicznej.

Rys. 3. Skuteczność retencji par MW na żelu krzemionkowym: m — masa analitu; t — czas retencjiRys. 4. Skuteczność retencji par MW na mieszaninie żelu krzemionkowego i tlenku ceru: m — masa analitu; t — czas retencjiRys. 5. Skuteczność retencji par MW na tlenku glinu: m — masa analitu; t — czas retencji



Rys. 6. Skuteczność retencji par MW na mieszaninie tlenku glinu i tlenku ceru: m — masa analitu; t — czas retencji

Wnioski

W badaniach wykorzystano stosunkowo korzystny sposób generowania par (sublimacji) MW, przepuszczając powietrze bezpośrednio przez złożę MW. Mimo tak korzystnych warunków, masa zaadsorbowanych MW okazała się niewielka; w przypadku trotylu sygnał na poziomie wykrywalności granicznej uzyskano dopiero po pięciu minutach. Związki o wyższej prężności par mogą być wykryte już po trzech (NG) lub jednej minucie (TATP). Oznacza to, że szybka detekcja stężonych par MW jest możliwa jedynie za pomocą detektorów o wykrywalności granicznej na poziomie nanogramów.

Doświadczenia wykazały ograniczoną przydatność zastosowanej techniki stężania do pełnej (również ilościowej) analizy badanych MW. Jedynie w przypadku trotylu uzyskano liniową charakterystykę zmian masy zaadsorbowanego MW w funkcji czasu retencji. Oznacza to, że stężanie par NG i TATP może być wykorzystane wyłącznie do detekcji tych związków. Nieliniowe zależności między masą tych analitów, a czasem retencji spowodowane są prawdopodobnie desorpcją wcześniej zaadsorbowanego związku, przy czym jest ona tym bardziej intensywna im wyższa jest prężność pary danego MW. Wpływ rodzaju adsorbentu i dodatek tlenku ceru ma mniejsze znaczenie i tylko nieznacznie wpływa na skuteczność retencji.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2011 jako projekt rozwojowy nr OR00002807.

Artykuł wpłynął do redakcji 24.05.2010 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w czerwcu 2010 r.

LITERATURA

- [1] Sprawozdanie ONZ z 23 stycznia 2002 r. na temat: *Nielegalna produkcja i nielegalny handel bronią palną, częściami i elementami oraz amunicją i jej przestępcze wykorzystywanie*, TRANS/WP.29/2002/9/Add.1.
- [2] J. YINON, S. ZITRIN, *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives*, Wiley&Sons, Chichester, 1993.
- [3] F. J. CONRAD, T. A. BURROWS, W. D. WILLIAMS, *Selection of a gas chromatographic material for use in explosive vapor preconcentration*, J. Chromatogr. A, 176, 1, 1979, 37-41.
- [4] D. S. MOORE, J. V. GOODPASTER, *Explosives analysis*, Anal. and Bioanal. Chem., 395, 2, 2009, 245-246.
- [5] J. BŁĄDEK, S. CUDZIŁO, S. PIETRZYK, *Determination of residues of explosives in enviromental samples*, Proceedings of the 7th International Seminar: New trends in research of energetic materials, Pardubice, April 2004.
- [6] J. BŁĄDEK, S. CUDZIŁO, S. PIETRZYK, Z. CHYŁEK, *Application of thin layer chromatography for monitoring of FOX-7 synthesis*, Propellants, Explos. Pyrotech., 34, 4, 2009, 321-325.
- [7] H. JORK, W. FUNK, W. FISCHER, H. WIMMER, *Thin-Layer Chromatography*, vol. 1a, 1b, Weinheim, 1994.

J. BŁĄDEK, S. CUDZIŁO, I. JAKUBOWSKA, A. MAŁAWSKA, J. WOJTAS

Preconcentration of explosives

Abstract. Application of the instrumented thin-layer chromatography (TLC) for the evaluation of retention effectiveness of chosen explosives (TNT, NG, TATP, PETN) on some adsorbents used in explosive vapor (or the explosive decomposition products) analyzers is presented. It was confirmed that the initial preconcentration can be used only for detection of explosives; quantitative analysis cannot be performed because there is no linear dependence of the adsorbed mass of an explosive on the retention time. It was also shown that fast detection of the concentrated explosive vapor is possible only with using detectors whose detection limits are at a level of nanograms.

Keywords: TLC, trinitrotoluene, nitroglycerin, TATP