

Metódy skúmania výbušnín

Anotácia: Na oddelení chémie a toxikológie Kriministického a expertízneho ústavu PZ sa často skúmajú neznáme materiály, pri ktorých je podozrenie, že ide o výbušniny. V prípade podozrivých materiálov sa robí skriningové skúmanie, kvalitatívna analýza a následné vyhodnotenie výsledkov. Zložitejšia situácia nastáva, ak je potrebné po výbuchu určiť, aká výbušnina bola použitá.

Kľúčové slová: výbušnina, energetický materiál, povýbuchové splodiny, kriminalistická chémia, chromatografia.

V súčasnej dobe, nazývanej aj dobou informatizácie, je dostupných mnoho informácií a poznatkov, hlavne prostredníctvom internetu. V tejto globálnej sieti sa okrem užitočných a na každodenný život potrebných vecí nachádza aj množstvo odborných, ale aj poloodborných článkov a návodov, ktoré sa zaoberajú oblasťou, ktorá láka mnoho ľudí – výbušnami. A tak sa mnohí používatelia internetu púšťajú do príprav týchto látok bez podrobnejších znalostí z chémie, fyziky, teórie výbušnín a pod. V prípade, že sa príprava nepodarí, prichádza často k poškodeniu zdravia. Ak sa podarí, tak sa tieto látky objavujú v súvislosti s rôznymi trestnými činmi alebo podozrením z ich spáchania. A tak sa v našej forenznej praxi začínajú častejšie objavovať žiadosti o skúmanie neznámych látok, pri ktorých je možné predpokladať, že môže ísť o výbušniny.

Výbušniny (niekedy sa používa aj názov energetické materiály) sú látky, resp. zmesi látok, ktoré sú schopné výbušnej premeny, t. j. rýchlej chemickej reakcie, pri ktorej sa vyvíja veľké množstvo energie za podmienok, ktoré umožňujú jej okamžitú premenu na mechanickú energiu.

Z tejto definície vyplýva, že ide o látky, pri ktorých sa usilujeme o maximálne využitie energie obsiahnutej v materiáli v čo najkratšom časovom úseku. K výbušnej premene môže dochádzať troma mechanizmami:

- rozpad väzieb v molekule – najčastejšie ide o organické látky, ale existujú aj anorganické zlúčeniny, pri ktorých pripadá do úvahy aj tento reakčný mechanizmus;
- zlučovaním jednoduchších látok – najčastejšie zmesi anorganických látok alebo zmesi anorganických látok s organickými;
- rozpad alebo zlučovanie atómov – tzv. jadrová reakcia. Tento druh materiálov nespadá do našej kompetencie.

Výbušniny je možné rozdeliť podľa povahy výbušnej premeny a praktického využitia na:

- primárne výbušniny – traskaviny – ľahko iniciovateľné výbušniny, slúžiace predovšetkým na iniciáciu trhavín a strelivín,
- sekundárne výbušniny – trhaviny – výbušniny za normálnych podmienok málo citlivé na vonkajšie vplyvy, ale po iniciácii sú schopné veľkej trhacej sily,
- streliviny – výbušniny, ktoré sa používajú ako výmetná náplň rôznych typov munície,
- pyrotechnické zložky – výbušniny tvorené predovšetkým zmesou paliva a oxidovadla, ktoré slúžia predovšetkým na tvorbu rôznych efektov (napr. svetelné, dymové, zvukové),
- tuhé pohonné látky – sú tvorené taktiež zmesou paliva a oxidovadla, ktoré slúžia ako palivo pre raketové motory.

Toto delenie je však nepoužiteľné z pohľadu analýzy látok. Z hľadiska chemickej analýzy látok je vhodnejšie deliť výbušniny alebo ich zložky na:

- anorganické
- organické
- zmesi oboch predchádzajúcich.

Z toho následne vyplýva použitie rozpúšťadiel, voľba použitej analytickej techniky a celkový prístup k vzorke.

V prípade skúmania neznámeho materiálu, pri ktorom je podozrenie, že by mohlo ísť o výbušninu, je potrebné postupovať s veľkou opatrnosťou a každá informácia týkajúca sa vzorky má „cenu zlata“. V prípade, že je hmota v uzavretej nádobe, s nádobou manipulujeme opatrne. Otvorenie nádoby sa robí v spolupráci s pyrotechnikmi, ktorí majú na to usposobené zariadenia. Pomocou týchto zariadení sa opatrne odoberie vzorka materiálu, ktorá sa ďalej používa na skúmanie.

Pri ďalšom chemickom skúmaní zohráva veľkú úlohu skúsenosť pracovníka s týmto druhom materiálu. Na úvod je vzorka vizuálne a mikroskopicky preskúmaná. Takto je možné urobiť si obraz o tom, či ide o homogénny materiál alebo heterogénny (zmes viacerých druhov) materiál, o jeho morfológii a štruktúre. Následne sa pristupuje k ďalším skúmaniam, ktoré sa robia chemickými a fyzikálno-chemickými metódami:

- **Chemické dôkazové reakcie** – sú určené na skriningové stanovenie, či má materiál predložený na skúmanie niektoré základné charakteristiky výbušnín. Okrem iného sem možno zaradiť aj rôzne súpavy na detekciu výbušnín.
- **Detektor výbušnín** – je to prístroj, ktorý je určený na zisťovanie stôp najčastejšie používaných druhov výbušnín. Nami používaný prístroj je založený na princípe iónovej mobilítnej spektrometrie a umožňuje prvotnú skriningovú analýzu vykonať v priebehu pár desiatok sekúnd.

Výsledky získané pri skriningovom skúmaní vzorky majú orientačný charakter a na ich základe sa pristupuje k ďalším skúmaniam a voľbe vhodných analyticko-chemických metód. Na našom pracovisku používame pri skúmaní výbušnín nasledujúce metódy:

- **Plynová chromatografia** s použitím rôznych detektorov je najčastejšie používanou metódou na identifikáciu látok. Najčastejšie sa používa hmotnostno-spektrometrický detektor. Táto kombinácia umožňuje urobiť separáciu jednotlivých zložiek organických výbušnín a ich následnú identifikáciu na základe retenčných charakteristík a porovnaním v databáze hmotnostných spektier látok.
- **Infračervená spektrometria** je druhou najčastejšie používanou identifikačnou metódou na našom pracovisku. Nevýhodou tejto metódy je možnosť jej použitia v prípadoch jednozložkových látok, resp. v prípadoch jednoduchých zmesí. Ak ide o zložitejšiu zmes, nemusí byť touto metódou výbušnina identifikovaná. V niektorých prípadoch je možné túto nevýhodu odstrániť manuálnou separáciou (oddelením) jednotlivých zložiek pod mikroskopom.
- **Röntgenová fluorescenčná spektrometria** identifikuje anorganické zložky predloženej vzorky, čo umožňuje v prípade potreby podrobnejšie charakterizovať materiál, prípadne porovnávať jednotlivé materiály navzájom.
- **Kvapalinová chromatografia s hmotnostno-spektrometrickým detektorom** sa používa v prípadoch, keď je podozrenie na nestabilné výbušniny, ktoré sa rozkladajú pri relatívne nízkych teplotách a ich analýza metódou plynovej chromatografie je zložitá, resp. nemožná.
- **Iónová chromatografia** umožňuje analýzu anorganických látok vo výbušninách, čo je dôležité hlavne v prípadoch pyrotechnických zloží, prípadne priemyselných trhavín.

Špecifickou oblasťou je analýza stopových množstiev výbušnín po výbušnej premene – výbuchu. Úlohou nášho pracoviska je identifikácia použitej výbušniny z povýbuchových splodín. Špecifikom tohto druhu stôp je to, že najčastejšie sa pracuje so vzorkami, ktoré obsahujú extrémne nízke (stopové) množstvá výbušnín a môžu byť veľmi kontaminované látkami z prostredia, kde došlo k výbuchu, prípadne výbuchom zasiahnutých objektov (olej z motora, zemina, asphalt a pod.).

Identifikáciu použitej výbušniny je možné vykonať:

- na základe nespotrebovaných zvyškov pôvodných zložiek
- na základe produktov prebehnutých reakcií.

Veľmi dôležitú úlohu tu zohráva spôsob zaistenia stôp, ktorý musí zohľadňovať miesto výbuchu, jeho intenzitu, fragmentáciu úlomkov, materiál zasiahnutých objektov a pod.

Vzhľadom na veľmi nízku koncentráciu výbušnín v povýbuchových splodínach nie je možné vykonať ich analýzu priamo. Zo zaistených stôp je potrebné tieto výbušniny extrahovať a získané extrakty je nutné zakoncentrovať, prípadne vykonať predseparáciu (prečistenie) vhodnou metódou (napr. tenkovrstvová chromatografia, extrakcia na tuhej fáze a pod.). Až následne je možné vykonať skúmanie metódami, ktoré musia byť veľmi citlivé a dostatočne selektívne.

Používajú sa nasledujúce metódy:

- **Plynová chromatografia** s použitím detektora elektrónového záchytu (ECD). V niektorých prípadoch je možné použiť aj hmotnostno-spektrometrický detektor.
- **Kvapalinová chromatografia s hmotnostno-spektrometrickým detektorom.**
- **Iónová chromatografia.**
- **Mikro-RTG spektrometria v kombinácii s elektrónovým rastrovacím mikroskopom,** ktorá sa využíva hlavne pri analýze povýbuchových splodín z anorganických výbušnín. Výhodou tejto metódy je možnosť určenia presného zloženia jednotlivých častíc povýbuchových splodín na základe ich morfológie a veľkosti.

Neoddeliteľnou a veľmi dôležitou súčasťou expertízy je interpretácia výsledkov získaných z jednotlivých analytických techník. Vyhodnotenie sa vykonáva v spolupráci s odborníkmi z oblasti pyrotechniky, pričom hlavne pri splodínach po výbuchu pyrotechnických zloží je veľmi dôležité poznať aj chemizmus pri výbuchu prebiehajúcich dejov.

Z uvedeného je zrejmé, že komplexné vyriešenie analýzy neznámeho materiálu s podozrením, že ide o výbušninu, nie je otázkou niekoľkých minút, ba ani desiatok minút. Ešte náročnejšie je skúmanie v oblasti povýbuchových splodín, keď hlavne predpríprava vzorky na samotnú analýzu nezriedka trvá aj niekoľko dní.

Ako príklad uvedieme stopovú analýzu organických výbušnín s použitím metódy kvapalinovej chromatografie s použitím hmotnostne spektrometrického detektora typu TOF (time of flight). Pri tejto metóde analýzy sa pripraví roztok vzorky vo vhodnom organickom rozpúšťadle. Toto rozpúšťadlo musí spĺňať viacero kritérií:

- musí rozpúšťať nami hľadaný materiál;
- nesmie spôsobovať degradáciu tohto materiálu;
- nesmie svojou odozvou v systéme znemožňovať analýzu;
- nesmie poškodzovať prístroj a jeho súčasti;

V tomto prípade bol (aj vzhľadom na použitú kolónu typu C-18) použitý metanol. Nami zvolené výbušniny sú v tomto rozpúšťadle rozpustné, až na HMTD, ktorého rozpustnosť je obmedzená.

Analyzované boli nasledujúce výbušniny:

2,4,6 – trinitrotoluén (TNT) – najčastejšie požívaná trhavina vo vojenských a civilných aplikáciách. Často sa používa aj samotný, ale na zvýšenie výkonnostných parametrov sa vyskytuje v zmesiach s hexogénom, pentritom alebo oktogénom. Používa sa aj v priemyselných trhavinách v zmesiach s ďalšími výbušninami (etylénglykol dinitrát, nitroglycerín, dinitrotoluén) a anorganickými zložkami (dusičnan amónny, dusičnan draselný). Je to stabilná trhavina svetložltej farby, s bodom topenia 80,7°C, teplotou varu 210 – 212 °C, detonačná rýchlosť 4400 – 6500 ms⁻¹ (podľa hustoty).

1,3-Dinitro-2,2-bis(nitrometyl)propán (pentrit, PETN) – používa sa ako sekundárna náplň rozbušiek a v bleskoviciach a ako hlavná účinná zložka plastických výbušnín typu SEMTEX. Jeho stabilita je za bežných podmienok vyhovujúca. Ide o kryštáliky bielej farby s bodom topenia 142°C, začína sa rozkladať pri teplote 192°C, detonačná rýchlosť 8300 ms⁻¹.

1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexán (hexogén, RDX) – pre svoje vlastnosti sa najčastejšie používa pri laborovaní munície, či už samostatne, alebo v zmesi s trinitrotoluénom. Je to stabilná trhavina bielej farby s bodom topenia 204°C, začína sa rozkladať pri teplote 160 – 170°C, detonačná rýchlosť 6000 – 8600 ms⁻¹ (podľa hustoty).

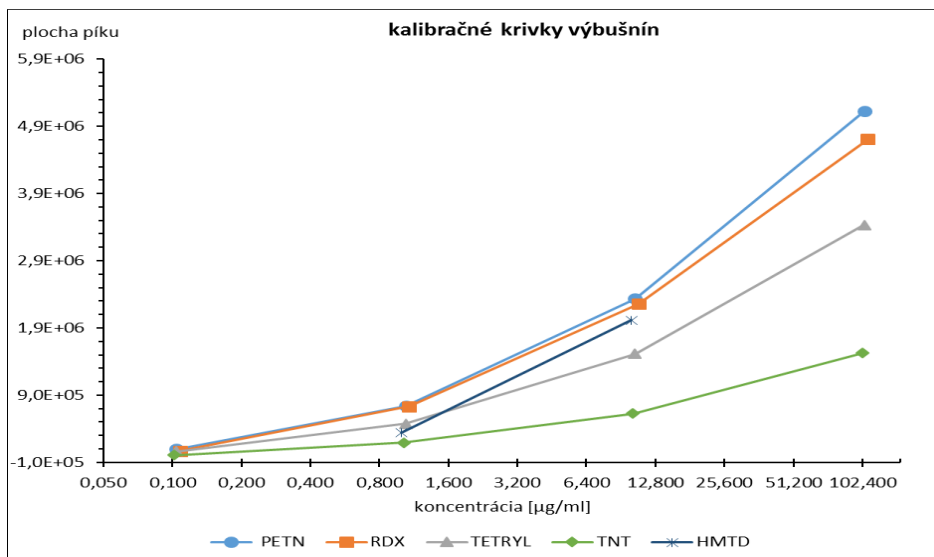
2,4,6-N-tetranitro-N-metylanilín (TETRYL) – v minulosti sa používal ako sekundárna náplň v rozbuškách, v počinových a prenosových náložkách a ako trhacia náplň v ženijnom náložive. Vzhľadom na toxicitu bola jeho výroba v 70-tych rokoch 20. storočia vo väčšine štátov zastavená. Je to kryštalická svetložltá látka s bodom topenia 128,8°C, začína sa rozkladať nad bodom topenia, detonačná rýchlosť 7570 ms⁻¹.

Hexametylen triperoxid diamine (HMTD) – sa pre svoje vlastnosti sa priemyselne nepoužíva. Vzhľadom na jednoduchosť výroby a dostupnosť surovín sa stretávame s touto výbušninou pri podomáckej výrobe výbušnín a v zahraničí sa často používa pri teroristických útokoch. Je to kryštalická biela látka s teplotou vzbuchu 139°C, detonačná rýchlosť 4500 – 5100 ms⁻¹ (podľa hustoty). Príprava a manipulácia s ňou je extrémne nebezpečná.

Pri analýzach bol použitý prístroj v konfigurácii:

Kvapalinový chromatograf	- Agilent 1290 Infinity
Chromatografická kolóna	- Zorbax Extend C-18
Mobilná fáza	- metanol, 0,2 ml/min
Iónový zdroj	- Agilent Jet Stream (AJS) Pozitívny mód – pre HMTD Negatívny mód – pre RDX, PETN, TNT, tetryl
Detektor	- Agilent TOF 6230.

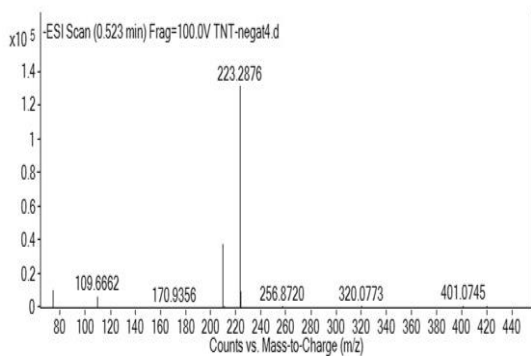
Roztoky pre jednotlivé koncentračné úrovne boli pripravené riedením zo zásobného roztoku s najvyššou koncentráciou.



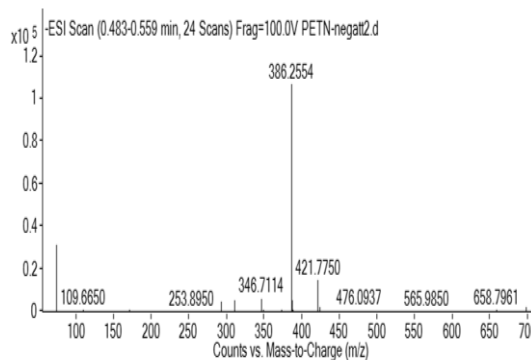
Obr. 1 Kalibračné krivky jednotlivých výbušnín

Z kalibračných kriviek (obr.1) jednotlivých výbušnín je zrejmé, že metóda kvapalinovej chromatografie s detektorom TOF má medzu detekcie pre PETN, RDX, tetryl a TNT v oblasti 100 nanogramov látky v mililitri roztoku (ng/ml). Pre HMTD je medza detekcie jedného mikrogramu látky v mililitri roztoku (µg/ml). Je to spôsobené vyššou hodnotou šumu v pozitívnom móde. Pre všetky nami vybrané výbušniny je citlivosť tejto metódy postačujúca na detekciu zvyškov výbušnín po výbuchu.

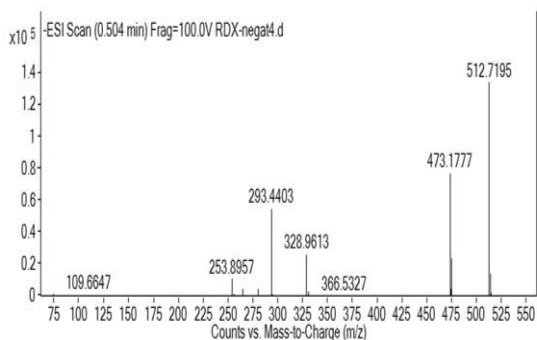
Na nasledujúcich obrázkoch (obr. 2 – obr. 6) sú hmotnostné spektrá týchto výbušnín získané spracovaním záznamu detektora TOF.



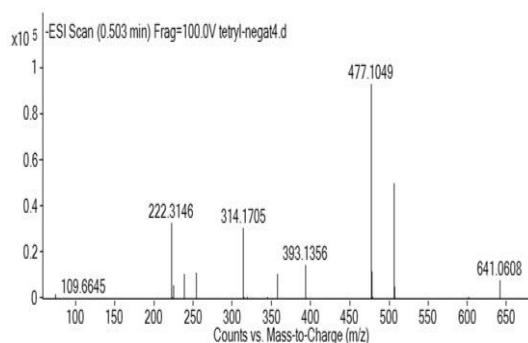
Obr. 2 Hmotnostné spektrum TNT



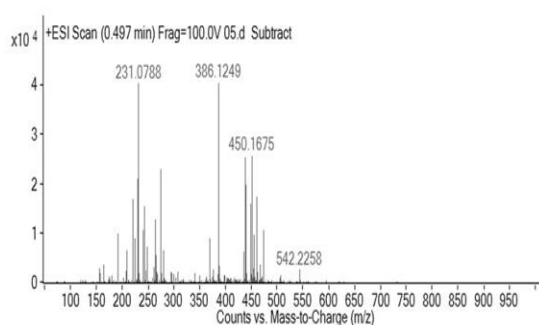
Obr. 3 Hmotnostné spektrum PETN



Obr. 4 Hmotnostné spektrum RDX



Obr. 5 Hmotnostné spektrum tetrylu



Obr. 6 Hmotnostné spektrum HMTD

Je zrejmé, že tieto spektrá sú dostatočne odlišné a že po ich získaní je možné jednoznačne identifikovať látku. Softvérové vybavenie prístroja umožňuje namerané spektrá štandardov výbušnín uložiť do používateľských knižníc spektier. V prípade, že máme namerané spektrum neznámej látky, je možné ho automaticky porovnať s knižnicami; v prípade, že sa v nich takéto spektrum nachádza, je možné túto látku jednoznačne identifikovať.

Aj v takých malých množstvách, ako zostáva po výbuchu výbušniny, je nami použitá metóda kvapalinovej chromatografie s hmotnostno-spektrometrickým detektorom TOF (LC/TOF) schopná detegovať zvyšky výbušnín a na základe hmotnostného spektra tieto identifikovať.

Literatúra

- Kolektív autorov, *Speciální technika I a II*, FMVS Praha, 1976.
 GARAJ J., BUSTIN D., HLADKÝ Z. *Analytická chemia*, Alfa, Bratislava, 1987.
 KÖHLER J., MEYER R. *Explosives*, Verlagsgesellschaft, 1993.
 KINGHORN R., MILNER C., ZWEIGENBAUM J. *Analysis of trace residues of explosive materials by Time-of-flight LC/MS*, Application notes, Agilent, 2005.
 URBÁŇSKY T. *Chemie a technologie výbušnin*, díl 1-3, SNTL Praha, 1959.

BREBERA S. *Vojenské trhaviny a technologie výroby trhavinových náloží*, Univerzita Pardubice, 2007.

ZEMAN S., *Technologie energetických materiálů I*, Univerzita Pardubice, 2007.

Keywords: explosive, energetic material, explosive residues, forensic chemistry, chromatography.

Summary

The department of chemistry and toxicology Institute of Forensic Science are often investigate the unknown materials, where is suspected that is concerned the explosives. In the case of suspected materials makes screening examination, qualitative analysis and subsequent evaluation of the results. Complicated situation is coming, when is needed to determine after the explosion, what kind of explosive was used.

*plk. Ing. Pavol Ulbrich,
oddelenie chémie a toxikológie
KEÚ PZ Bratislava,
tel.:0961057326,
e-mail: pavol.ulbrich@minv.sk*

*npor. Ing. Adrián Švancár,
oddelenie chémie a toxikológie
KEÚ PZ Bratislava
tel.:0961057224,
e-mail: adrian.svancar@minv.sk*

Pod'akovanie: Táto štúdia/publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum excelentnosti bezpečnostného výskumu kód ITMS: 26240120034, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja

Recenzent: plk. Ing. Ondrej Laciak, PhD.