

УДК 662.351+662.215

Межевич Г.В., Буллер М.Ф., Ярманова С.П.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕОПОЗНАННЫХ ПОРОХОВ И ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ, ОСТАТКОВ ВЗРЫВА И ВЫСТРЕЛА

При проведении работ по утилизации боеприпасов, при расследовании чрезвычайных происшествий (взрывы складов боеприпасов, взрывы самолетов и т.п.), в интересах криминалистики (незаконный оборот порохов и взрывчатых веществ, диверсии, остатки ружейного и пистолетного выстрела на руках стрелявшего) сталкиваются с необходимостью идентификации порохов и взрывчатых веществ. Исследуемые вещества могут находиться как в первозданном виде, так и в виде несгоревших частиц и следов на различных поверхностях (на осколках головных частей бомб и снарядов, на разрушенных поверхностях зданий и сооружений, на земле и в воде). Вещества, находящиеся в первозданном виде могут не поддаваться визуальной идентификации (нарушена упаковка, частично или полностью отсутствует маркировка и т.п.), а частицы - тем более.

Методы исследования первозданных (опознанных) утилизируемых порохов описаны в [1]. В работе [2] приведены аналитические схемы идентификации частиц и несгоревших остатков взрывчатых и воспламеняющих веществ на различных поверхностях после разрыва головных частей бомб и снарядов (привлечены микроскопические, электронно-микроскопические, микрохимические методы, ИК-спектроскопия и другие методы, включая хроматографические). Kolla [3] рассмотрел возможности, преимущества и недостатки различных аналитических методов при их использовании для обнаружения спрятанных взрывчатых веществ. Среди рассмотренных методов: ЯМР, ЭПР, рентгеновская, масс- и гамма-спектрометрия, хроматография. Gilbert [4] отработал общий подход к исследованию обломков самолетов. Nastenteufel с сотр. [5] оценивал возможности аналитической химии при определении остатков порохов и взрывчатых веществ в окружающей среде.

Образцы, не поддающиеся визуальной идентификации, требуют особого внимания при подготовке к исследованиям. Такие образцы измельчают со всеми предосторожностями (защитный экран, козырек и т.п.), навеску около 1 г помещают в пенициллиновую склянку и заливают 10 мл неполярного растворителя (метиленхлорид или хлороформ). При использовании подходящих частиц (кусочков) изменяют пропорционально навеске объем экстрагента, сохраняя вышеуказанное соотношение.

В отсутствии результата экстрагирование повторяют полярным растворителем (ацетон) и проводят все обычные лабораторные манипуляции, позволяющие получить пробу, пригодную для дальнейших исследований (высаживание, перекристаллизация и т.п.).

Следы взрывчатых веществ с различных поверхностей снимают тампоном, пропитанным спиртом, экстрагируют эфиром. Концентрированный экстракт очищают хроматографическим методом или адсорбцией на полимерном макропористом сорбенте Amberlit XAD-7 [4]. Lloyd [6] использовал специальное устройство на основе центрифужной пробырки и микрофилтра для удаления из тампона липидов и липидоподобных веществ, мешающих дальнейшему определению компонентов порохов и взрывчатых веществ.

При определении остатков дифениламина – как доказательства ружейного выстрела – тампоном, смоченным циклогексаном, протирают большой и указательный

пальцы руки [7]. Тампон помещают в колбу с 1 мл ацетона и выдерживают 3 мин в ультразвуковой бане. Аликвотную часть раствора исследуют.

Наибольшее распространение для идентификации порохов и взрывчатых веществ получили хроматографические методы: тонкослойная хроматография, газовая хроматография и высокоэффективная жидкостная хроматография. Так в [8] приведено очень удачное разделение смеси широко известных взрывчатых веществ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В силу же дешевизны, экспрессности, доступности оборудования (возможно применение практически в полевых условиях) чаще всего применяется тонкослойная хроматография [1,9,10].

Для разделения компонентов порохов и взрывчатых веществ методом тонкослойной хроматографии, в большинстве случаев, пользуются стеклянными пластинками с закрепленным слоем силикагеля. Подвижной фазой, преимущественно, является бензол или смеси на его основе.

Авторы применяли оборудование для тонкослойной хроматографии фирм “Desaga” (Германия) и “Diotra” (Чехия), дериватограф “Derivatograph Q-1500” фирмы “MOM” (Венгрия) и ИК-спектрофотометр “Spekord 75IR” фирмы “Carl Zeiss” (Германия). Тонкий слой на стеклянных пластинках создавали из силикагеля LS 5/40μ, содержащего 13% гипса, фирмы “Lachema” (Чехия), толщина слоя составляла 0,25 мм; подвижной фазой служил бензол.

Для проявления разделенных пятен дифениламина и его нитрозо- и нитропроизводных использовали спиртовой раствор фосфорномолибденовой кислоты, а для проявления пятен нитроароматических и нитраминных взрывчатых веществ – метанольно-ацетоновый раствор дифениламина.

В таблице 1 приведены температурные, а в таблице 2 – хроматографические характеристики некоторых взрывчатых и вспомогательных веществ.

Таблица 1 – Температурные характеристики некоторых взрывчатых и вспомогательных веществ

Вещество	Температура, °С	
	плавления	кипения
2, 4-динитротолуол (2,4-ДНТ, 24DNT)	70,5	300 разлагается
2,4,6-тринитротолуол (тротил, тол, TNT)	80,8	290 вспыхивает
Тринитрат глицерина (нитроглицерин, НГ, NG)	13,5	260 взрывается
Диэтиленгликольдинитрат (нитродигликоль)	2	210-215 вспыхивает
Этиленгликольдинитрат (нитрогликоль, EGDN)	- 21,7	
Диэтанол-N-нитраминдинитрат (ДИНА)	49,5–51,5	
Пентаэритриттетранитрат (ТЭН, PETN)	141,3	215 вспыхивает
Тринитрофенилметилнитрамин (тетрил, ТЕТ)	129,5 разлагается	
Циклотриметилентринитрамин (гексоген, RDX)	204,5–205	230 вспыхивает
Циклотетраметилентетранитрамин (октоген, HMX)	278,5–280*	
Тринитрат целлюлозы (нитроцеллюлоза)		175-180 вспыхивает
Дибутилфталат (ДБФ)	- 35	340
Дифениламин (ДФА)	54	302
Диметилдифенилмочевина (централит II)	120	
Нитрат аммония (селитра аммиачная)	169,6**	

\* – при кристаллизации из ацетона октоген находится в  $\beta$ -форме, стабильной до 176 °С; при повышении температуры он переходит в  $\gamma$ -форму, которая при дальнейшем нагревании плавится при 278–280 °С с разложением; \*\* – нагревание селитры аммиачной сопровождается фазовыми переходами при 52,3; 84,2; 125,2 и 169,6 °С (с разложением).

Таблица 2 – Хроматографические характеристики некоторых взрывчатых и вспомогательных веществ

Вещество	$R_f$				Окраска пятна		
	Данные исследований	[9]	[10]-1	[10]-2	До обработки	После обработки ФМК	После обработки ДФА
Нитроглицерин	0,79	0,50			отсутствует	белая <sup>3</sup>	оливково-зеленая
Нитроглицоль	0,88	0,56			отсутствует	белая <sup>3</sup>	оливково-зеленая
2,4-динитротолуол <sup>1</sup>	0,81	0,48			отсутствует		бледно-желтая
Дибутилфталат <sup>1</sup>	0,40				отсутствует		
Централит II	0,02	0,02			отсутствует	светло-серая <sup>3</sup>	розоватая <sup>3</sup>
Дифениламин	0,86	0,63			отсутствует	синий	
N-нитрозо-дифениламин	0,66	0,44			отсутствует	синий	
4-нитродифениламин	0,52	0,27			желтая	желто-зеленая	
Тротил	0,88	0,54	0,73	0,48	отсутствует		оранжевая
Гексоген	0,08		0,39	0,05	отсутствует		фиолетовая <sup>3</sup>
Октоген	0,06		0,23	0,04	отсутствует		фиолетовая <sup>3</sup>
ТЭН	0,75		0,74	0,41	отсутствует		зеленая <sup>3</sup>
Тетрил	0,26 <sup>2</sup>		0,62		слабо-желтая		желтовато-оливковая
ДИНА	0,16 <sup>2</sup>		0,56		отсутствует		слабо-фиолетовая <sup>3</sup>
Нитрат аммония	0		0	0	отсутствует		морской волны <sup>3</sup>

$R_f$  – отношение расстояния центра пятна от точки старта к расстоянию линии фронта растворителя от старта; [9] – подвижная фаза – бензол; [10]-1 – подвижная фаза – смесь петролейного эфира с ацетоном в соотношении 5 : 3; [10]-2 – подвижная фаза: бензол; ФМК – спиртовой раствор фосфорномолибденовой кислоты; ДФА – раствор дифениламина в смеси метанола с ацетоном в соотношении 1 : 1; <sup>1</sup> – см. в тексте и [12]; <sup>2</sup> – значения экстраполированы по данным исследований и [10]-2; <sup>3</sup> – окраска после дополнительного УФ – облучения.

Значения  $R_f$  и окраска пятен компонентов порохов и взрывчатых веществ приведены для нескольких подвижных фаз и растворов для опрыскивания. Различие в значе-

ниях  $R_f$  для веществ при использовании бензола, наблюдаемое в работах [9,10], объясняется различиями характеристик используемого слоя сорбента (состав, зернение, толщина и равномерность слоя, степень активности) и камер для разделения (геометрия, насыщенность и температура).

По получаемым данным по присутствию тех или иных производных стабилизатора можно судить и о степени старения исследуемого пороха [1].

При наличии в распоряжении исследователя растворов индивидуальных компонентов, могущих входить в состав исследуемых образцов, рекомендуется наносить их на пластинку рядом с экстрактом образца в качестве “свидетелей”, что значительно облегчает идентификацию. Если же такой возможности нет, выбирают “реперное” вещество, отсутствующее в исследуемых образцах, но хроматографические характеристики которого известны в условиях применяемых адсорбентов и подвижных фаз, и, по значению его  $R_f$ , дают оценку  $R_f$  предполагаемых веществ, что облегчает идентификацию последних. Идентификацию вещества, в таком случае, можно проверить применением его в качестве “метки” (обратный процесс).

На рис. 1 приведены хроматограммы смесей веществ, отображающих экстракт старого пироксилинового пороха, баллиститных порохов различного состава и смесь различных взрывчатых веществ.

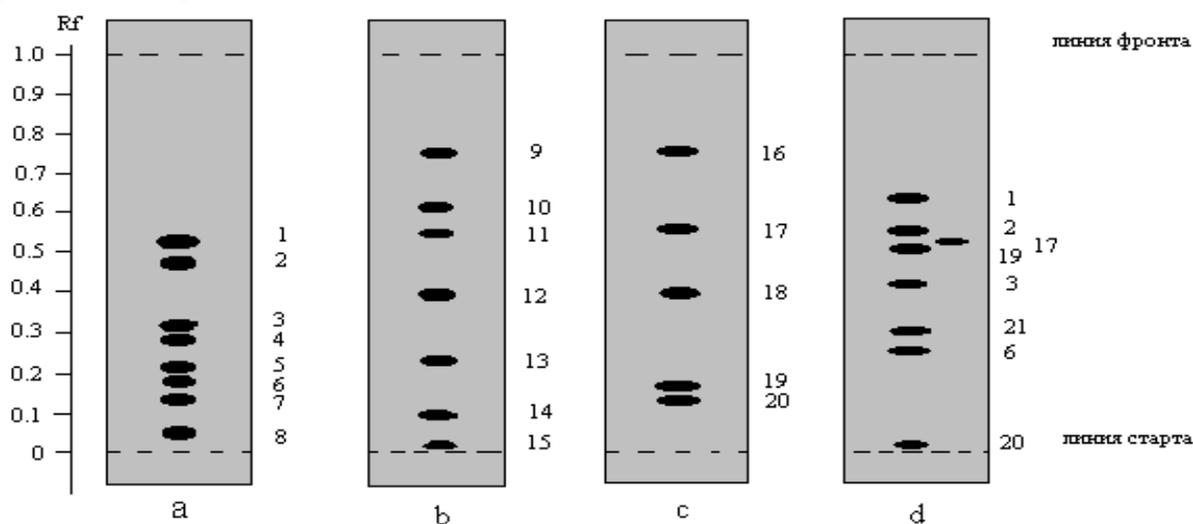


Рисунок 1 –Хроматограмма смесей компонентов порохов и взрывчатых веществ  
 а – дифениламин и его нитрозо- и нитропроизводные; б-смесь компонентов взрывчатых веществ; с, d – компоненты баллиститных порохов разного состава; 1 – дифениламин; 2 – 2-нитродифениламин; 3 – N-нитрозодифениламин; 4 – 2,4-дифениламин; 5 – 2,2',4-тринитродифениламин; 6 – 4-нитродифениламин; 7 – 2,4,4-тринитродифениламин; 8 – 4,4-динитродифениламин; 9 – ТЭН; 10 – тетрил; 11 – ДИНА; 12 – гексоген; 13 – октоген; 14 – пикриновая кислота; 15 – селитра аммиачная; 16 – дибутилфталат; 17 – тротил; 18 – 2,4-динитротолуол; 19 – нитроглицерин; 20 – централит II; 21 – динитрогликоль

На рис. 1а представлено разделение искусственной смеси дифениламина и его нитрозо- и нитропроизводных. Разделение выполнено на закрепленном слое силикагеля толщиной 0,25 мм, подвижной фазой служил бензол; пятна открывали раствором фосфорномолибденовой кислоты. В естественных условиях в экстрактах различных пироксилиновых порохов эти производные существуют в определенных сочетаниях, отра-

жающих изменения, которые произошли с порохом в процессе хранения в конкретных условиях (возраст пороха). N-нитрозодифениламин практически уже существует даже в свежесфабрикованном пироксилиновом порохе. После четырех лет хранения пороха в нормальных условиях появляется 4-нитродифениламин, за ним 2-нитродифениламин, а затем и динитропроизводные. Практически полное исчезновение моонитропроизводных сопровождается появлением 2,4,4'-тринитродифениламина, а за ним – и 2,2',4'-тринитродифениламина. Появление последнего свидетельствует о глубоких химических изменениях, происшедших в порохе.

На рис. 1b представлена тонкослойная хроматограмма смеси нитроароматических и нитраминных взрывчатых веществ. Разделение выполнено на пластинках со слоем силикагеля толщиной 0,25 мм; подвижной фазой служил бензол. Проявляли компоненты раствором дифениламина с последующим воздействием УФ - освещения.

На рис. 1c и 1d приведены тонкослойные хроматограммы смесей компонентов баллиститных порохов различного состава. На них же в качестве “репера” присутствует и тринитротолуол. Разделение выполнено на слое силикагеля толщиной 0,375 мм (рис. 1c) и на слое силикагеля GF<sub>254</sub> (рис. 1d). Подвижной фазой служила смесь диизопропилового эфира с петролейным эфиром (температура кипения 40–60 °С) в соотношении 3 : 7 (в первом случае) и бензол (во втором случае). Полученную хроматограмму опрыскивали раствором дифениламина и облучали УФ-светом.

Как и для пироксилиновых порохов, для баллиститных порохов можно также по наличию определенных производных централита II (и производных дифениламина, если он введен в состав баллиститного пороха), составить представление о возрасте пороха.

Идентификация компонентов, пятна которых не были проявлены при основном опрыскивании, становится возможной благодаря дополнительному опрыскиванию пластинок различными реагентами. Для исключения взаимовлияния компонентов для каждого реактива используют отдельную пластинку; сами же пластинки аналогичны друг другу и на них нанесены те же самые образцы. При применении достаточно широких пластинок, допускающих возможность нанесения одновременно большого количества проб, при опрыскивании очередным реагентом часть пластинки перекрывают стеклом.

Централит II определяют с помощью реактива Mugaouг'a [10] (5 г бихромата калия, 50 мл концентрированной серной кислоты и 100 мл ледяной уксусной кислоты в 100 мл воды). В присутствии централита II пятно после такой обработки приобретает красную окраску.

Окраска пятна нитроглицерина, открытого с помощью раствора дифениламина, при уменьшении концентрации последнего приближается к синей и, поскольку пятно нитроглицерина перекрывается пятном N-нитрозодифениламина, возникает необходимость дополнительного подтверждения наличия нитроглицерина с помощью реактива Mugaouг'a (зеленое пятно).

Фталаты открывают с помощью свежеприготовленного раствора 1 г резорцина в 10 мл концентрированной серной кислоты. Пятно нитроглицерина окрашивается при этом в синий цвет, а пятно дибутилфталата после 30-минутной обработки пластины в термостате при 110 °С, принимает слабо оранжевую окраску; при последующем УФ-облучении наблюдается сильная зеленая флуоресценция пятна.

2,4-динитротолуол обнаруживают с помощью спиртового раствора соды. В присутствии 2,4-динитротолуола после опрыскивания проявляется фиолетовая окраска пятна.

Пятно 2,4-динитротолуола окрашивается в синий цвет при обработке хроматограммы свежеприготовленной смесью (20 мл этанола, 20 мл ацетона и 5 мл 25%-ного

раствора гидроксида тетраметиламмония), пятно нитроглицерина в этих условиях – бледно-желто-коричневое, пятно тротила – красно-коричневое, а пятно нитрогликоля – бледно-желто-коричнево-пурпурное.

Обработка реактивом Fearon [12] окрашивает, практически, только два пятна: динитротолуола – в красный цвет и тротила – в коричневый.

2,4-Динитротолуол можно обнаружить без опрыскивания каким-либо раствором. Для этого полученную хроматограмму подвергают действию УФ-облучения с длиной волны 254 нм, в присутствии 2,4-динитротолуола проявляется фиолетовая окраска пятна.

Не обнаружив, при обработке раствором фосфорномолибденовой кислоты, синих пятен дифениламина и N-нитрозодифениламина, а для старых порохов и мононитропроизводных дифениламина, можно утверждать, что исследуемый образец не является пироксилиновым порошком.

Наличие, при обработке раствором дифениламина и выдержке под УФ-светом, почти у линии старта розоватого пятна централита II, относит исследуемый образец к баллистичным порохам или баллистичным ракетным топливам. Присутствие централита II можно подтвердить с помощью реактива Muraouг'a.

Нитраминные взрывчатые вещества в смеси можно идентифицировать практически однозначно как по положению пятна на хроматограмме, так и по окраске (взаимоналожения отсутствуют).

При необходимости необработанное пятно неидентифицированного компонента (местоположение которого на хроматографической пластинке выясняют предварительно) может быть снято с пластинки одним из обычных способов [10]. Указанный компонент экстрагируют и снимают его ИК- или УФ-спектр. Использование жидкостного хроматографа со спектрофотометрическим многоволновым детектором в УФ-области (типа “Милихром”) позволяет получить УФ-спектр непосредственно в процессе анализа.

Большую помощь в предварительной идентификации порохов и взрывчатых веществ может оказать дериватография. По дериватограммам можно оценить температуры различных фазовых переходов и, пользуясь табличными данными, предположить наличие того или иного вещества. Для некоторых веществ такие данные приведены в таблице 1.

В некоторых случаях, например, при идентификации маркирующих веществ в пластичных взрывчатых веществах, может быть полезен метод газовой хроматографии [12].

Ниже приводится пример идентификации взрывчатого состава.

Исследовался образец, представляющий собой темно-зеленые кусочки эластичного вещества с сохраненной пластинчатой формы.

Дериватографическим анализом исходного образца установлено наличие вещества с температурой плавления около 135 °С (рис. 2). Судя по данным таблицы 1, такая температура плавления может соответствовать, учитывая погрешность прибора, тетрилу (около 130 °С) или ТЭНу (около 141 °С).

Тонкослойной хроматографией экстрактов растворителями различной полярности (метиленхлорид и ацетон) вещество охарактеризовано как ТЭН (подтверждено анализом обоих экстрактов методом ИК-спектрофотометрии). В метиленхлоридном экстракте, после удаления растворителя и выкристаллизовавшегося ТЭНа, методом ИК-спектрофотометрии обнаружен диоктилсебацинат, а в ацетоновом экстракте, после высаживания водой, – нитроцеллюлоза (подтверждено данными дериватографии).

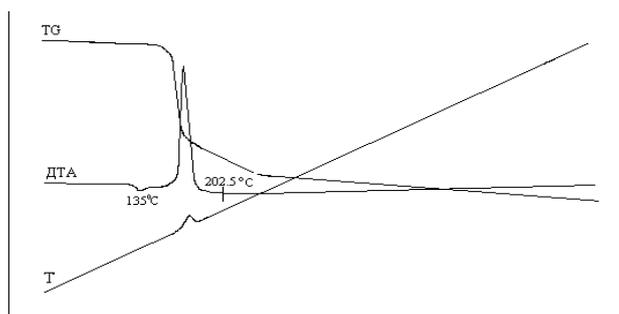


Рисунок 2 – Дериватограмма исследуемого вещества

Таким образом, исследованный образец представляет собой взрывчатый состав на основе ТЭНа, содержащий в качестве связующего нитроцеллюлозу, а в качестве пластификатора - диоктилсебацинат. Нитроцеллюлоза окрашена, вероятно, органическим пигментом, в противном случае (неорганический пигмент) наблюдался бы остаток при дериватографических исследованиях. Маркирующее вещество не обнаружено.

#### Литература

1. М.Ф.Буллер, Г.В.Межевич. Методы испытания утилизируемых порохов. – К.: Издательство ООО “ДИА”, 2005. – 94 с.
2. Washington W.D., Корес R.J., Midkiff C.R. Методика идентификации взрывчатых веществ // J.Assoc.Offic.Anal.Chem. – 1977. – V.60, №3. – P.1313–1340.
3. Kolla P. Детектирование наличия взрывчатых веществ//Anal. Chem. – 1995.– V. 67, № 5. 184–188 p.
4. Gilbert J.D. Выяснение причин гибели самолетов // Anal. Proc. – 1986. – V. 23, № 7. – P. 273–274.
5. Hastenteufel S., Schmidt M., Wagner R. Старые запасы оружия. Актуальный вызов аналитической химии окружающей среды //Lab. Prax. – 1992. – V. 16, № 9. – P. 888–892, 894
6. Lloyd J.B.F. Clean-up procedures for the examination of swabs for explosives traces by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection at a pendent mercury drop electrode // J. Chromatogr. –1983. – V. 261, № 3. – P. 391–406.
7. Dahl D.B., Slahck S.C., Lott P.F. Определение следов ружейного выстрела методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с электрохимическим детектированием //Microchem. J. – 1985. –V. 31, № 2. – P. 145–160.
8. С.Н. Сычев. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ. – Орел: ОрелГТУ. –2000. – 212 с. – С. 43.
9. Archer A.W. Разделение и идентификация дополнительных компонентов в бездымных порохах методом тонкослойной хроматографии. //J. Chromatogr., 1975, V.108, № 2, 401–404.
10. Hansson J. Dünnschichtchromatographische Analysenmethode für die Trennung der gewöhnlichsten Sprengstoffe //Explosivstoffe. – 1963. –V. 10, 4. –S. 73–77.
11. Ю. Кирхнер. Тонкослойная хроматография. В двух томах. Т. 1. Пер. с англ. Под ред В.Г. Березкина. –М.: Мир. –1981. – 616 с.
12. Ripper E. О современных методах исследования компонентов порохов. // Explosivstoffe. – 1967. – V. 15, № 3. –P. 57–64.
13. Козинец Т.Ю., Межевич Г.В., Буллер М.Ф., Мараховская А.Ю. Маркирующие вещества. Определение в пластичных взрывчатых веществах // Хімічна промисловість України – 2004, № 1 (60). – С. 53–54.