

IDENTIFIKACE REZIDUÍ IMPROVIZOVANÝCH VÝBUŠNIN FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝMI ANALYTICKÝMI METODAMI ZA REÁLNÝCH PODMÍNEK PO VÝBUCHU

MAREK KOTRLÝ^{a,c}, KAREL VENTURA^b,
PETRA BAJEROVÁ^b, IVANA TURKOVÁ^a

^a Kriminologický ústav, Strojnická 27, 170 89 Praha 7,

^b Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-
technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95,
532 10 Pardubice, ^c Ústav geochemie, mineralogie a ne-
roostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlo-
vy, Albertov 6, 128 43 Praha 2
marek.kotrly@pcr.cz

Došlo 10.4.19, přijato 18.6.19.

**Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby
urychleného publikování.**

Klíčová slova: povýbuchové zplodiny, improvizované
výbušniny, forenzní analýza, elektronová mikroskopie,
elektronová disperzní mikroanalýza

Obsah

1. Úvod
2. Přehled vybraných kategorií amatérsky zhotovitelných
výbušnin
3. Technické provedení experimentů
4. Techniky vzorkování
5. Laboratorní analýzy
6. Informační systém analytických výsledků
7. Závěr

1. Úvod

Nestandardní a podomácku vyráběné výbušniny mohou představovat vždy určité riziko, vzhledem ke své prakticky neomezené variabilitě, jak ve složení, tak v konstrukci výbušných předmětů. Identifikace látek, které již prošly výbuchem, může být také problematická. Nejrůznějších kombinací je nepřehledné množství a získat velmi přesné a funkční návody na výrobu a konstrukci zařízení není problém. Není možné podceňovat ani nebezpečí významnějšího ohrožení a i potenciální zneužití těchto materiálů pro teroristické aktivity. Počet případů záchytu těchto látek není zanedbatelný a často jsou zajištěna i významná množství brisantních výbušnin. Opatřením Evropské unie byla

sice částečně omezena distribuce některých prekurzorů výbušnin, jako jsou např. koncentrovaný peroxid vodíku, chlореčnany, chloristany atd. Reálně však lze toto omezení obejít, např. založením živnosti a nákupem těchto látek na IČO nebo zpracováním výbušných pyrotechnických směsí obsahujících chloristany ze zábavní pyrotechniky.

Z výše uvedených důvodů se jeví možné nebezpečí užití méně známých a v odborné literatuře i na internetových stránkách popsanych výbušnin, které splňují kritérium relativně snadné improvizované přípravy. Zároveň vyvstává otázka identifikovatelnosti jejich reziduí, případně zplodin, zajištěných na místě činu po výbuchu, s využitím soudobých fyzikálně-chemických analytických forenzních metod.

V rámci vyhodnocení případů použití výbušnin ke kriminální činnosti na teritoriu České republiky byl zaznamenán výrazný posun od použití průmyslově vyrobených výbušnin k výbušninám zhotoveným improvizovaným způsobem. Ze strany pachatelů používajících k trestné činnosti výbušniny je stále větší pozornost věnována nelegální výrobě výbušnin. Jedná se o výbušniny snadno zhotovitelné z běžně dostupných surovin, které jsou k dispozici na trhu nebo v chemických laboratořích. Dalším zdrojem pro výrobu amatérsky zhotovitelných výbušnin jsou výrobky civilní zábavní pyrotechniky nebo výbušniny získané z vojenské munice z období 2. světové války nacházející se v hojném počtu v místech dřívějších válečných operací, případně z munice vyskytující se v současných i bývalých vojenských výcvikových prostorech.

Analýza těchto látek může představovat i problémy v rámci Znalecké služby Policie České republiky. Z výše uvedených důvodů bylo proto přikročeno k realizaci několikaletého projektu s názvem *Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu* (VI20152020004, Program bezpečnostního výzkumu MV), jehož cílem je získání nových komplexních analytických dat reziduí improvizovaných výbušnin. Motivací byla zejména snaha reagovat na současný vývoj ve světě, kdy v mnoha státech dochází k významné aktivizaci teroristických skupin a hnutí, která k prosazení svých cílů neváhají v masové míře používat výbušniny. V řadě případů byly již využity známé, nelegálně vyrobené improvizované výbušniny typu acetonperoxidu, HMTD (hexamethylen-triperoxidiamin), směsi dusičnanu amonného s palivem (DAP), apod¹.

2. Přehled vybraných kategorií amatérsky zhotovitelných výbušnin

Komplexním vyhodnocením informací, které jsou dostupné na veřejné síti internet a v dostupné odborné literatuře byly vytipovány jednotlivé okruhy potenciálně zneužitelných látek vhodných k amatérské improvizované výrobě výbušnin. Jednotlivé kategorie výbušnin byly vybrány s ohledem na dostupnost surovin použitelných

k jejich výrobě a reálné možnosti nelegálních výrobců výbušnin, tzn. výrobní postupy nevyžadující speciální zařízení ani hlubší odborné znalosti. V této souvislosti je vhodné uvést, že provedenou rešerší dostupné literatury bylo ověřeno, že uváděné spektrum látek v jednotlivých kategoriích výbušnin nebylo dosud nikde v takto komplexním rozsahu řešeno. Z širokého spektra reálně vyrobitelných improvizovaných výbušnin bylo vybráno 5 kategorií trhavin, které jsou snadno vyrobitelné a zároveň jejich identifikace používanými fyzikálně-chemickými analytickými metodami nebyla dosud v reálném prostředí po výbuchu rozpracována.

a) Kapalné výbušniny na bázi směsi koncentrované kyseliny dusičné (98 %) s organickým palivem (zejména aromatické nitrolátky, např. nitrobenzen, nitrotoluen, nitrofenol, dinitrotoluen, dinitrobenzen, atp.). Koncentrovanou kyselinu dusičnou lze snadno vyrobit destilací koncentrované kyseliny sírové s běžně dostupnými alkalickými dusičnany ve skleněné destilační aparatuře.

b) Výbušniny na bázi kyseliny chloristé a organických bází (např. ethylendiamin, fenylendiamin, anilin). Výsledné látky jsou tuhé chloristany, např. chloristan anilinu, ethylendiaminu, guanidinu, hydrazinu, fenylendiaminu atp.

c) Směsné výbušniny na bázi chlorečnanu draselného, chloristanu draselného a chloristanu amonného ve směsi s organickými palivy (dříve používané trhaviny pod názvem cheddity). Jde o heterogenní směsi uvedených oxidovadel a paliv, jako je např. vazelína, nitrobenzen, nitro-naftalen, nitrotoluen.

d) Kapalné výbušniny na bázi senzibilizovaného nitromethanu (senzibilizační přísady typu alifatických aminů, např. ethylendiamin, dimethylamin). Nitromethan je v tomto případě snadno dostupný jako složka paliv pro modelářské spalovací motory a lze ho zakoupit i v čisté formě.

e) Směsné kapalné výbušniny na bázi tetranitromethanu (TNM) a paliva (zejména kapalné aromatické uhlovodíky jako jsou benzen, toluen, xylen, atp.). TNM lze snadno vyrobit z koncentrované kyseliny dusičné a acetanhydridu nebo reakcí této kyseliny s acetylenem za použití katalyzátoru. Tyto směsi se vyznačují vysokou detonační rychlostí a brizancí srovnatelnou s nejvýkonnějšími známými výbušninami (hexogen, oktofen).

Paralelně s těmito hlavními kategoriemi trhavin jsou testovány výbušniny typu třaskavin a pyrotechnických výbušných složek. Jedná se o třaskaviny typu azidu olovnatého, azidu stříbrného, fulminátu rtuťnatého, fulminátu stříbrného, acetylidu stříbrného, acetylidu měďného atp. Dále pyrotechnické složky na bázi směsí anorganických oxidovadel a paliv, např. oxid olovnato-olovičitý (tzv. suřík) – hliník, manganistan draselný – hliník, chloristan draselný – hliník, chlorečnan draselný – hliník apod. Jako paliva mohou být alternativně použita i hořčík, titan a zirkon.

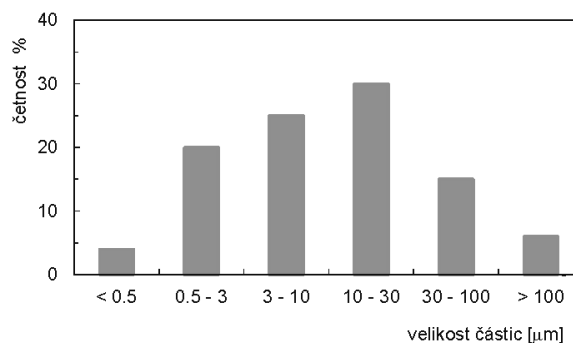
3. Technické provedení experimentů

Samotné experimenty jsou navrženy tak, aby napodobovaly postup v reálných podmínkách na místě po výbuchu, např. nastraženého výbušného systému. Při tomto experimentu je rozbuškou odpálena nálož výbušniny definované hmotnosti (obvykle 250 g) zavěšená ve vzduchu. Pod ní je v dané vzdálenosti (obvykle 50 cm) umístěn detekční terč tvořený ocelovým plechem o rozměrech 33 × 33 cm položeným na zemi. Po odpálení nálože jsou z terče odebrána výbuchová rezidua a povýbuchové zplodiny (setření, vysátí). K dalším analýzám je zajištěn také celý terč a následně je z něj prováděn odběr vzorků v laboratorním prostředí, např. oplachem vhodným rozpouštědlem, přímým suchým vzorkováním, vysátím, atp. Pokusné výbuchy jsou realizovány na čerstvě převrstvené zemině odvalů povrchových dolů, kde se pro těžbu nepoužívají výbušniny, aby se zabránilo možné kontaminaci z okolní zeminy.

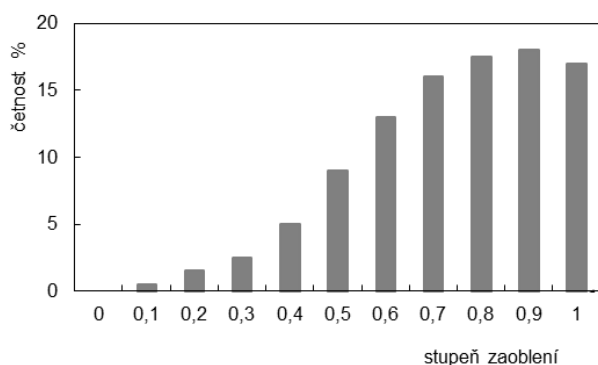
4. Techniky vzorkování

Při studiu morfologie a velikosti částic povýbuchových zplodin byly studovány materiály z reálných případů, z modelových výbuchů aktuálního projektu, i z předchozích experimentů, kdy byly použity různé průmyslové trhaviny, modelové analogie podomácku vyráběných výbušnin a střelné prachy. Pro zjištění velikostního rozpětí částic a jejich morfologie byl použit elektronový rastrovací mikroskop při zvětšení 50–800× (viz obr. 1, četnosti v jednotlivých třídách jsou přepočteny na celkovou sumu 100 %).

Výsledky morfologického studia souboru částic prokazatelných reziduí ilustruje obr. 2. Měření byla prováděna na elektronovém rastrovacím mikroskopu při zvětšení 50 až 1800×. Četnosti v jednotlivých třídách byly opět přepočteny na celkovou sumu 100 %. Byly testovány různé způsoby vzorkování.



Obr. 1. Zjištěné rozpětí velikostí částic v jednotlivých třídách



Obr. 2. Morfologie částic povýbuchových zplodin

Olep povrchu nosiče na uhlíkový terčík

K testování byly použity adhezni uhlíkové terčíky pro kvantitativní metody elektronové mikroskopie průměru 12 mm. Množství výbušnin bylo v první fázi sledováno vzestupnou tenkovrstvou chromatografií (TLC), avšak tento způsob sejmutí reziduí výbušnin neposkytoval dostatečné množství látky nutné pro detekci uvedenou metodou. Lepivý materiál, který je součástí snímací folie dává pozitivní vybarvení s Griessovým činidlem používané pro TLC detekci. Proto tento postup není příliš vhodný pro sledování organických povýbuchových reziduí. Velmi dobré výsledky však poskytuje pro sledování anorganických částic v povýbuchových reziduích, zejména černého střelného prachu a výbuškových složek. Kapacita plochy terčíku o průměru 12 mm se v závislosti na zrnitosti pohybuje mezi 0,1–0,01 g a je pro postupy elektronové mikroskopie více než dostatečná. Byla sledována akumulací kapacita terčíku pro zrnitost částic nad a pod 0,05 mm. Pro částice pod 0,05 mm je výtěžnost nad 80 % pro hmotnosti do 0,05 g a poté strmě klesá. Pro zrnitost nad 0,05 mm je dobrá výtěžnost pro hmotnosti do 0,075 g (nad 80 %) a poté strmě klesá. Účinnost byla testována s vyřazenými frakcemi látek různé morfologie a složení, pro dvojitou kontrolu vyřazení frakcí byla použita laserová granulometrie a obrazová analýza, pro kterou bylo nasnímáno pomocí SEM minimálně 5000 částic.

Suchý stěr celého povrchu nosiče vhodným substrátem

Byly použity terčíky ze speciální komerčně dostupné polypropylenové tkaniny, která se dodává v několika provedeních. Výhodou tohoto postupu je možnost převést povýbuchová rezidua z původních povrchů o rozdílných vlastnostech na jednotný nosič definovaných vlastností. Tím lze lépe optimalizovat následné separační a extrakční procesy, především v kombinaci s vysoce účinnými extrakčními metodami, jako je např. superkritická fluidní extrakce (SFE). K nevýhodám metody přímého stěru patří skutečnost, že postup lze aplikovat pouze na dostatečně

hladké povrchy. Zcela nevhodné je použití pro sběr povýbuchových zbytků z nehoblovaných dřevěných povrchů, dřevotřískových desek, kobercových podlahových krytin, hrubé omítkové plochy atp. Pro takové případy byl odzkoušen následující postup používající upravený vysavač.

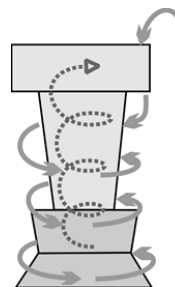
Sejmutí povrchu upraveným vysavačem

Byl testován upravený vysavač používaný pro vzorkování na zařízení IONSCAN (Barringer Instruments Inc., USA). Úprava spočívala především ve zkrácení plastového šroubovacího sacího nástavce vysavače, který byl zkosen pod úhlem 45° k horizontální rovině. Nástavec byl v přední části opatřen stíracím kartáčkem pro mechanické narušení pevně ulpělých nebo napečených povlaků na povrchu snímaného materiálu. Rovněž byl upraven zachytivý filtr uvedeného zařízení, kdy bylo testováno několik materiálů s různou propustností a strukturou povrchu (teflon, celuloza, polypropylen). Nejlepší výsledky byly dosaženy pro teflon a polypropylen s velikostí pórů 5 až 10 μm .

Výše popsané metody přinášejí dobré výsledky v případě, že je možné vzorkovat plochu, která má akceptovatelný poměr povýbuchových reziduí k běžným kontaminantům. V opačném případě je provedení následné analýzy velmi ztíženo, v řadě případů zcela znemožněno. Pro ilustraci stačí uvést, že plocha adhezniho uhlíkového terčíku je na elektronovém rastrovacím mikroskopu analyzována postupem obdobným analýze povýstřelových zplodin. Není možné použít žádný druh existující automatické analýzy, částice mají blízké složení svému okolí, takže nelze ani využít jasovou separaci a rezidua jsou vyhledávána na základě svého složení a morfologie. Analýza povrchu jednoho terčíku v případě silné kontaminace tak může zabrat řádově mnoho hodin nebo je prakticky neproveditelná. Proto byla dále věnována pozornost i problematice separačních metod.

Odstředivá separace v proudě plynu

K těmto experimentům byl použit upravený odstředivý separátor. Orientační schéma jeho pracovní části je na obr. 3. Použití tohoto typu zařízení je velmi výhodné, neboť umožňuje kombinaci přímého odsátí nerovných po-



Obr. 3. Schéma odstředivé separace

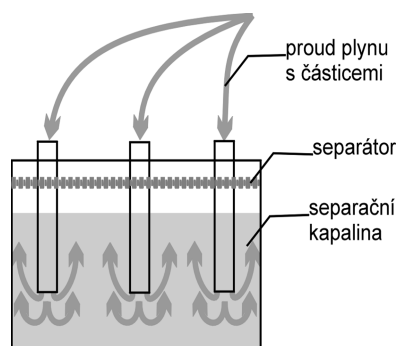
vrchů, pro které nelze použít olepy či suché stěry, a následně oddělení unášené pevné fáze od transportního média bez její další degradace. Separace pevných částic unášených plynem byly velmi účinné pro částice velikosti nad 0,05 mm, pro jemnější frakce účinnost zařízení strmě klesala. Konstrukce zařízení neumožňuje jeho modifikaci, aby se výrazněji zvýšila odstředivá rychlost unášených částic a tím pravděpodobně i separační účinnost pro jemnější frakce. Použití ve vztahu k povýbuchovým zplodinám se z tohoto důvodu jeví jako neperspektivní. Účinnost odstředivého separátoru je velmi dobrá pro velikosti částic nad 0,05 mm (nad 60 %), pod touto velikostí strmě klesá a pro částice menší než 0,01 mm již dosahuje jen cca 20 %.

Separace v proudu plynu v kapiláře

Dalším zkoušeným druhem separace byla separace nasávaným proudem vzduchu. Testovací směs byla postupně odsávána do kapilární trubice s filtrační vložkou. Lehčí částice pevné fáze byly nasávány do svisle držené kapiláry, kde vznikal turbulentní sloupec vířících částic. Lehčí částice byly unášeny dále do kapiláry a zachyceny na filtrační vložce, zatímco těžší částice byly udržovány proudem vzduchu v přední části kapiláry nebo zůstávaly v převážné míře na podložce. Tato separace je výhodná pro zpracování vzorku dalšími instrumentálními metodami – např. práškovou rentgenstrukturní analýzou, apod.

Separace pevné fáze přes kapalinu

Jako další možnost oddělení pevné fáze od proudu nosného plynu se jeví separace přes kapalinu. Pro provádění těchto experimentů byl použit upravený laboratorní separátor Zelmer (Zelmer, Velká Británie). Princip zařízení je velmi jednoduchý – kapalinou je tryskami probubláván plyn, který unáší pevnou fázi. Plyn je v kapalině zpomalen a vířící směs plyn-kapalina oddělí pevnou fázi, jemně dispergované unášené kapénky jsou zachyceny na vrstvě separátoru. Při vhodné volbě kapaliny nedochází k degradaci zájmových částic povýbuchových zplodin. Schéma zařízení je na obr. 4.



Obr. 4. Schéma separace v kapalině

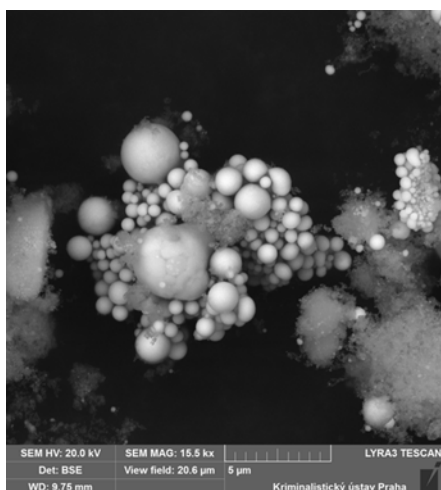
Separátor dosahoval při prováděných experimentech relativně vysoké účinnosti, pro částice do velikosti 0,01 mm přes 80 %, pro menší částice účinnost mírně klesá. Před jeho případným nasazením do praxe by bylo nutné celé zařízení miniaturizovat a dořešit otázky spojené s vyloučením potenciálních kontaminací (jednorázová separační vložka, atd.).

Převod sejmutého materiálu do kapiláry a postupné vymytí rozpouštědly

Tento postup je vhodný především jako navazující na předchozí způsoby snímání pomocí suchého stěru nosiče tamponem a hlavně v návaznosti na způsob snímání pomocí vysavače. Doposud nejčastěji užívaný způsob přímé extrakce tamponu vyžaduje značné množství rozpouštědel (obvykle 3 × 25 ml). Navíc vyžaduje další operace jako filtrace nebo odstředování nerozpustných podílů nacházejících se v původním výsavku a odpaření přebytečného rozpouštědla na vodní lázni. Následuje zpravidla reextrakce odparku (2 × 1 ml rozpouštědla) a pozvolné odpaření při laboratorní teplotě nebo za mírně zvýšené teploty za přívodu dusíku na zařízení TERMOVAP (ECOM, Praha). Před samotným dávkováním do přístroje je pak vzorek naředěn 100 μl rozpouštědla. Testovaná metoda separace využívá běžně dostupných komerčně dodávaných skleněných kapilár o vnitřním průměru 0,9 mm a délky 35 mm s následující úpravou. Jeden konec kapiláry je otavením nad plamenem kahanu zúžen a do kapiláry je vložen smotek skelné vaty, který po stlačení vytvoří ve zúženém konci kapiláry filtrační vložku. Tímto koncem se kapilára připojí na evakuační zařízení (např. vodní vývěva) a částice pevné fáze, zajištěné výše popsanými snímacími technikami, jsou postupně nasávány do kapiláry a vytvoří sloupec o délce 2–3 cm, což v praxi představuje množství 6 až 10 mg. Takto vzniklá mikrokolona je pak otevřeným koncem napojena na upravenou injekční stříkačku naplněnou rozpouštědlem nebo mobilní fází vhodné polaroty. Jednotlivé zájmové složky pak mohou být postupně vymývány v závislosti na vlastnostech použité mobilní fáze. Takto lze v prvním kroku extrahovat organické podíly trhavín za použití méně polárního rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel (např. benzen:aceton 10:1). V následujícím kroku pak lze provést nedestruktivní analýzu práškovou rentgenstrukturní analýzou a následně za pomoci vodné fáze provést extrakci rozpustných anorganických složek výbušnin a provést analýzu metodou iontové chromatografie. Přitom se objemové množství použitých rozpouštědel pohybuje v desítkách μl a takto získaný extrakt lze bez dalších úprav použít k přímému dávkování do příslušného analytického přístroje.

5. Laboratorní analýzy

Pro screening, případně analýzu barvicích fází, se stále osvědčuje TLC, dále jsou využívány kombinace FTIR, Ramanovy spektrometrie, LC MS, GC MS, GC MS/



Obr. 5. Studium morfologie částic povýbuchových rezidui třaskavin pomocí zobrazení zpětně odražených elektronů v SEM

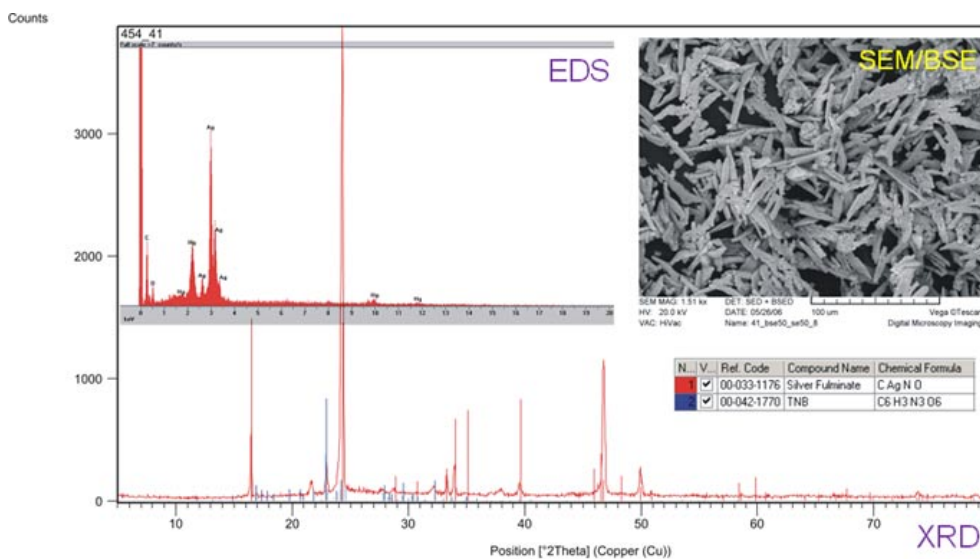
MS a další. Pro anorganickou i organickou fázi se velmi osvědčují techniky práškové rentgenstrukturní analýzy a mikroanalýzy (pXRD a mikro pXRD), které jsou schopné přímé fázové identifikace krystalické látky, a to i ve směsích. Jako optimální sestava pro cílenou analýzu povýbuchových reziduí se jeví na základě předchozích zkušeností použití dvoustupňové instrumentální sekvence v pořadí primární instrumentální separační technika a sekundární citlivá analytická detekce.

Pro anorganickou fázi jsou standardně využívány metody elektronové mikroskopie s elektronovou mikroanalýzou (SEM-EDS/WDS) (obr. 5), XRF, mikro XRF (cit.²).

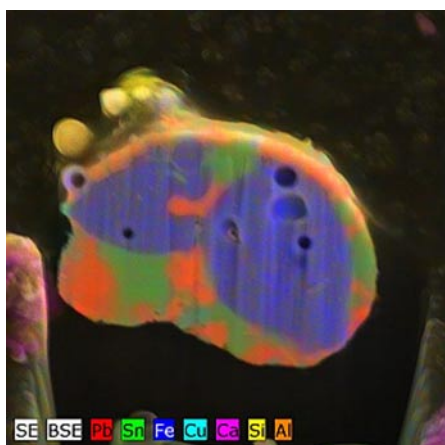
Velmi dobré zkušenosti byly získány s technikami, které jsou schopny provést přímou fázovou analýzu organických i anorganických látek, a to i ve směsích. Jedinou podmínkou je, že látky musí mít krystalovou strukturu. Systémy rentgenové mikrodifrakce fokusují pomocí speciální monokapiláry rentgenové záření na plochu cca 100 mikrometrů, čímž se dostáváme řádově na velikost plochy, které je analyzována optickou nebo elektronovou mikroskopií (obr. 6).

Analýza povýbuchových zplodin bývá složitější úlohou, protože nositelem informace o původním složení výbušniny bývají mikroskopické částice, které jsou smíchány s významným přebytkem dalších materiálů zasazených výbuchem. V případě, že by byl analyzován přímo odebraný vzorek, tak se často dostáváme pod mez detekce řady analytických metod. Proto jsou velmi významné techniky, které zajistí analýzu na úrovni jednotlivých částic a nikoliv jen celkové složení směsného vzorku, využívány jsou techniky elektronové mikroskopie SEM-EDS/WDS. V některých případech je informace, která je získána povrchovou analýzou mikročástic povýbuchových zplodin, nedostatečná. Pro studium vnitřní stavby částic povýbuchových zplodin je proto také využíván systém duální elektronové mikroskopie s fokusovaným iontovým svazkem (SEM/FIB). Zařízení umožňuje odprašování materiálu na molekulární úrovni a prvkové mapování (EDS/WDS), 3D rekonstrukce z obrazových dat i z analýz chemického složení (obr. 7). U heterogenních částic, jako jsou právě částice povýbuchových zplodin, může být studium vnitřní stavby a heterogenity velmi potřebné. Je např. možné usuzovat, zda nalezené termogenetické částice jsou částicemi povýstřelových zplodin (GSR), nebo povýbuchových zplodin (PBR) apod.

V současné době je testován systém, který umožňuje kromě prvkového i konfokální mapování v Ramanově



Obr. 6. Příklad identifikace podomácku vyrobených třaskavin pomocí rentgenové difrakce

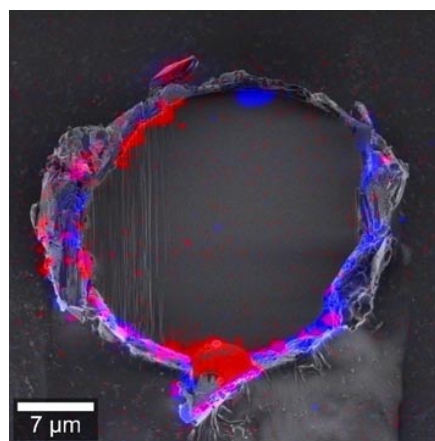


Obr. 7. Studium prvkového složení vnitřní stavby částice povýbuchových zplodin na řezu provedeném iontovým svazkem (duální systém SEM/FIB)

spektru provedených řezů přímo v komoře duálních systémů SEM/FIB. Stávající systémy Ramanovy spektrometrie na SEM umožňovaly pouze snímání jednotlivých spekter bez možnosti přímého pozorování snímaného místa a mapování. Nový systém umožňuje zachování všech funkcí SEM bez omezení, a kromě toho i obrazové snímání ve viditelném spektru (v ploše $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$), vysoce rozlišující Ramanovy spektroskopie (360 nm FWHM (pološířka píku); 430 nm Rayleigh), a možnost mapování v rozsahu $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ pomocí piezoposunu skeneru. Jedná se o samostatný optický mikroskop vestavěný do komory SEM, vzorek pod něj přejede pomocí přesného mikroposunu a je možné následně složit obrázek získaný pomocí detektorů SEM – zpětně odražených elektronů (BSE), sekundárních elektronů (SE), katodové luminescence (CL), prvkové mapy získané systémem elektronové mikroanalýzy (EDS/WDS), apod., s optickým zobrazením ve viditelném světle a mapou v Ramanově záření (obr. 8). Aktuálně jsou k dispozici 3 vlnové délky excitačních laserů – 488 nm diodově buzený pevnolátkový laser (DPSS) s 50 mW výkonem na výstupu, 532 nm Nd-YAG laser 75 mW a 785 nm diodový laser 300 mW.

Analýza organických reziduí

Jako separační techniky jsou používány metody plynové a kapalinové chromatografie. Plynová chromatografie (GC) je využívána především pro analýzu těkavých reziduí výbušnin majících relativně vysokou tenzi par, které se vyznačují relativně vysokou termickou stabilitou (např. nitroglycerin, ethylenglykoldinitrát). Kapalinová chromatografie (HPLC) je vhodná pro využití při analýze méně těkavých reziduí s omezenou termickou stabilitou (organické peroxidy, aminy). Jako detekční technika slouží hmotnostní spektrometrie popř. fluorescenční detekce. Zvolený způsob odběru vzorků povýbuchových zplodin



Obr. 8. Mapování v Ramanově spektru částice, která byla rozříznuta iontovým svazkem (FIB) a následně provedena fázová vestavěným Ramanových systémem. Mapy je přeložena na zkalibrované zobrazení v BSE (duální systém SEM/FIB)

a reziduí (např. teflonové kulaté tampony umístěné v borosilikátové vialce 16 ml) byl dále použit pro analýzu (SPME, extrakty v acetonu) a vybrané přístroje (GC-MSD, GC-ECD).

6. Informační systém analytických výsledků

Veškeré získané analytické výsledky, popisy experimentů a další dokumentace jsou ukládány do speciálního programu vytvořeného pro potřeby Znalecké služby Policie České republiky a dalších specializovaných složek. Informační systém představuje databázovou vrstvu umožňující ukládání, řazení a analytickou práci s požadovaným datovým obsahem. Je řešen jako klasická třívrstvá aplikace, ve struktuře představující klienta, server a databázi. Pro aplikaci jsou využívány prověřené a osvědčené zdroje, jejichž licence umožňují plánované využití ve státním sektoru, případně i v dalších oblastech. Důležitým požadavkem je také parametr přístupnosti, jak vůči geografické poloze uživatelů, tak i ve vztahu k jeho možné různorodé technické (počítačové) vybavenosti. Byl proto aplikován snadno dostupný server podporující technologii Apache pro běh překladu jazyka PHP (skriptovací programový jazyk). V tomto jazyce jsou generovány stránky ve formátu XML a HTML, které jsou čitelné v libovolném webovém prohlížeči, včetně mobilních platform. Datová část je založena na databázovém systému MySQL (systém řízení databáze uplatňující relační databázový model), který je rovněž licenčně přístupný a zcela pokrývá potřeby uchování dat, analytické možnosti a perspektivu dalšího využití do budoucnosti. Programová aplikace je rozdělena na dvě hlavní části. Prvou částí je databáze, ve které jsou uchovávána data ve formátu vhodném pro následné analytické využití. Druhou částí je aplikační vrstva, která má na starosti operace s daty a stojí mezi uživatelem, jeho prohlíže-

čem a úložištěm³. Databáze má poměrně náročnou strukturu, která odpovídá komplexnosti obsahu dat. Prvou částí jsou relace správy uživatelů a jejich oprávnění. Další skupiny spravují obsah a vazby jednotlivých datových karet, které sdružují veškeré získané informace jak k jednotlivým experimentům, tak i veškerou dokumentaci analytických výsledků (např. dokumentaci experimentů, výsledky, grafy, přílohy z organické a anorganické analýzy, kalkulované charakteristiky výbušnin, apod.), které jsou dále rozvedeny samostatným popisem a případnou další dokumentací. Hierarchicky může navazovat další dokumentace pro jednotlivá měření. Samostatnou částí jsou data NIST, která jsou propojena s uvedeným obsahem. Vložené informace představují datový sklad strukturovaných informací, se kterými lze provádět další operace – parametrické vyhledávání dle požadovaných segmentů, třídění, porovnávání spekter, apod.

Z důvodu bezpečnosti je každý záznam, který je uložen ve struktuře databáze, podepsán, každá změna je evidována a má zaznamenaný původ a čas. Z obdobného důvodu nejsou uložena data nikdy mazána, nýbrž pouze případně zneplatňována. Aplikační vrstva má za úkol provádět nad daty uloženými ve struktuře databáze operace několika typů. Prvním typem je možnost vložit, upravit, nebo zneplatnit samotná data. Druhou částí jsou pak analytické nástroje, které umožní data vytěžovat, třídit je a zejména v nich vyhledávat pomocí různých kritérií. Dále je implementováno, z hlediska bezpečnosti nezbytné, personální řízení účtů. Vývoj aplikace byl veden primárně zásadami bezpečnosti a odolnosti vůči chybám, současně ale s ohledem na intuitivnost a ergonomické kauzální ovládání systému. Celý systém je v testovací fázi, vzhledem k šíři projektu je dále rozvíjen a jsou reflektovány další nové poznatky a požadavky, další vývoj bude zahrnovat také ergonomii uživatelského rozhraní, atd.

7. Závěr

Analýza nestandardních a podomácku vyráběných výbušnin je stále aktuálnější výzvou pro bezpečnostní složky, zejména s ohledem na aktuální bezpečnostní situaci ve světě. Jedná se o typickou komplexní analýzu, při které je využíváno široké spektrum analytických technik pro organickou i anorganickou fázi – kombinace FTIR, Ramanovy spektrometrie, LC MS, GC MS, XRF, mikro XRF, XRD atd. Byla testována řada technik vzorkování a separací pro snímání z různých druhů povrchů. Pro identifikaci povýbuchových reziduí v často silně kontaminovaných vzorcích je jednou ze základních technik elektronová mikroskopie – SEM EDS/WDS, která umožňuje i následnou přímou analýzu nestandardních výbušnin a povýbuchových zplodin. Její role je zvláště nezastupitelná v případě potřeby práce na úrovni jednotlivých mikroskopických částic. Významnou pomocí je možnost provádění analýz pomocí SEM/EDS a Ramanovy spektrometrie přímo v komoře SEM bez nutnosti přenosu vzorku z identického místa a částice. Veškeré získané výsledky z prováděných

experimentů s improvizovanými výbušninami, reálných případů řešených v rámci Znalecké služby Policie České republiky a dalších zdrojů jsou ukládány do speciálního informačního systému, který byl naprogramován na míru pro potřeby specializovaných bezpečnostních složek.

Realizace projektu „Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu (reg. číslo VI20152020004) byla podpořena Ministerstvem vnitra v rámci programu Bezpečnostního výzkumu České republiky v letech 2015–2020 (BV III/1-VS).

Seznam zkratk

BSE	zpětně odražené elektrony
CL	katodová luminiscence
DAP	směs dusičnanu amonného a nevýbušného paliva
DPSS	laser-diodově buzený pevnolátkový laser
EDS/WDS	energieově disperzní mikroanalýza/vlnově disperzní mikroanalýza
FIB	fokuseovaný iontový svazek
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
FWHM	pološířka píku
GC-ECD	plynová chromatografie s detektorem elektronového záhytu
GC-MSD	plynová chromatografie s hmotnostně selektivním detektorem
GSR	povýštelové zplodiny
HMTD	hexamethylentriperoxidiamin
HTML	značkovací jazyk (HyperTextMarkupLanguage)
MS/MS	tandemová hmotnostní spektrometrie
MySQL	systém řízení databáze uplatňující relační databázový model
Nd-YAG	yttrium aluminium granát dopovaný ionty neodymu
NIST	Národní institut standardů a technologie (National Institute of Standards and Technology)
PHP	skriptovací programový jazyk
PBR	povýbuchové zplodiny
pXRD	prášková rentgenová difrakce
SE	sekundární elektrony
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SFE	fluidní extrakce
SPME	extrakce na vlákně potaženém vhodnou fází
TNM	tetranitromethan
XML	rozšiřitelný značkovací jazyk
XRF	rentgenová fluorescence

LITERATURA

1. Kishi T., v knize: *Advances in Analysis and Detection of Explosives* (Yinon J. ed.), str. 11, Springer, Dordrecht 1993.

2. Kotrlý M., Turková I.: *Proceedings of SPIE – Advanced Environmental, Chemical, and Biological Sensing Technologies XII* (VoDinh T., Lieberman R. A., Gauglitz G., ed.), str. 14-1, SPIE – Int. Soc. Optical Engineering, Bellingham 2015.
3. Kotrlý M., Wolker J., Turková I., Beroun I.: *Proceedings of SPIE – Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets XXIII*, (Bishop S., Isaacs J. C., ed.), str. 806, SPIE – Int. Soc. Optical Engineering, Bellingham 2018.

M. Kotrlý^{a,c}, K. Ventura^b, P. Bajerová^b, and I. Turková^a (^a*Institute of Criminalistics*, ^b*University of Pardubice*, ^c*Faculty of Science, Charles University Prague*): **Identification of Residues of Improvised Explosives Using Physico-Chemical Analytical Methods under Real Conditions**

When analyzing the cases of the criminal use of explosives, a shift has been found from industrial explosives towards substances prepared in unprofessional and illegal way. Therefore, a project is being implemented, based on an assessment of particular information available in the literature and on the internet. It aims at choosing specific groups of potentially abusable substances (e.g. mixtures of

organic substances with nitric acid (98 %), nitromethane and tetranitromethane or chlorates and perchlorates of alkali metals, or, alternatively, single-component substances, such as heavy metal salts of perchloric acid, azides, fulminates, acetylides, picrates, styphnates, etc.). The current project deals with the preparation of these explosives (also in non-stoichiometric mixtures). In the next step, explosives have been tested, their explosive characteristics determined (if they are not known) and the analyses of both primary phases and post-blast residues performed. For this purpose, available analytical techniques have been used, such as gas and liquid chromatography/mass spectrometry, FTIR, micro-Raman spectrometry, electron microscopy with microanalysis and Raman microspectrometry directly in the SEM chamber for the analysis at the level of individual microparticles. The characteristics received will be used to extend the knowledge database for security forces.

Keywords: post-blast residues, improvised explosives, forensic science, SEM, EDS

Acknowledgements

This work was supported by grants from the Ministry of the Interior of the Czech Republic (Grant number: VI20152020004).