

RAFAŁ JURCZAK

ORCID: 0000-0001-7850-4549

DOI: 10.4467/20801335PBW.21.007.13564

Analiza mikrośladów trinitrotoluenu (TATP) w fazie gazowej z zastosowaniem TD-GC/MS

Terroryzm – na większą lub mniejszą skalę – był obecny na przestrzeni wieków. Przykładowo, w okresie rewolucji francuskiej terror stanowił „instrument zarządzania” stworzony przez państwo rewolucyjne w celu zaprowadzenia porządku w przejściowym i chaotycznym okresie niepokoju¹. Zgodnie ze współczesną definicją, zaproponowaną w 1992 r. przez A.B. Schmidta z Wydziału Przystępności ONZ: *Terroryzm (łac.), różnie umotywowane ideologicznie, planowane i zorganizowane działania pojedynczych osób lub grup skutkujące naruszeniem istniejącego porządku prawnego, podjęte w celu wymuszenia od władz państwowych i społeczeństwa określonych zachowań i świadczeń, często naruszające dobra osób postronnych*. W dzisiejszych czasach mamy do czynienia z globalnym wymiarem terroryzmu, który swoim zasięgiem obejmuje wszystkie kontynenty.

Głównym celem ataków terrorystycznych jest zabicie jak największej liczby przypadkowych osób w celu nadania rozgłosu swoim działaniom, wywołania lęku (strachu) w społeczeństwie oraz obnażenia bezradności służb odpowiedzialnych za bezpieczeństwo społeczne². Ugrupowania terrorystyczne często nie dysponują zaawansowanym technologicznie sprzętem. Dlatego, aby osiągnąć zamierzony cel swoich działań, wykorzystują (w większości przypadków) improwizowane urządzenia

¹ *Współczesne zagrożenia terroryzmem*, K. Jałoszyński (red. nauk.), Szczytno 2013, s. 22.

² C. Pawlak, J. Cichosz, *Współczesny terroryzm narzędziem działań hybrydowych i wyzwaniem dla bezpieczeństwa współczesnego świata*, „Rocznik Bezpieczeństwa Międzynarodowego” 2018, nr 1, s. 24.

wybuchowe³ (IED⁴), skonstruowane w warunkach domowych (zdj. 1). W celu spowodowania jak największych zniszczeń są one przenoszone w specjalnych pasach, kamizelkach, walizkach, torbach przez osoby (PBIED⁵) dokonujące detonacji w określonym miejscu i czasie.



Zdj. 1. Przykłady improwizowanych urządzeń wybuchowych.

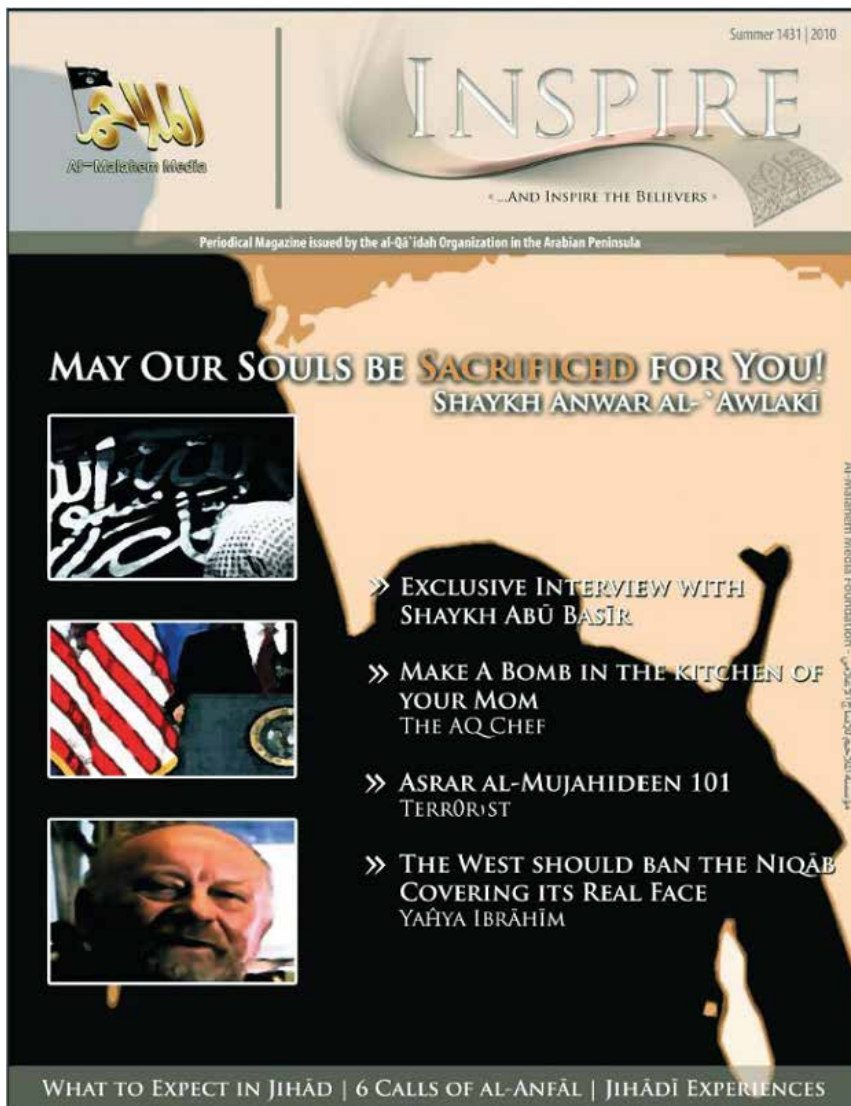
Źródło: P. Saska, F. Klimentowski, P. Kowalczyk, *Charakterystyka improwizowanych urządzeń wybuchowych stosowanych w konflikcie iraackim*, „Zeszyty Naukowe. Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych im. gen. T. Kościuszki” 2008, nr 1, s. 51, 54.

³ Zgodnie z terminologią wojskową są to: urządzenia wykonane w sposób improwizowany, zawierające niszczące, śmiertelne, szkodliwe środki wybuchowe lub zapalające środki chemiczne przeznaczone do niszczenia, unieszkodliwienia, nękania lub odwracania uwagi. Mogą zawierać materiały wojskowe, ale zwykle są skonstruowane z elementów pochodzących z innych źródeł.

⁴ Ang. *improvised explosive device*.

⁵ Ang. *person-borne IED*.

Członkowie grup terrorystycznych wymieniają się informacjami w sieci Internet. Czerpią wiedzę m.in. z wydawanego elektronicznie magazynu „Inspire”⁶ (zdj. 2).



Zdj. 2. Okładka magazynu „Inspire”

Źródło: „Inspire” 2010, Summer 1431.

Są w nim zamieszczane teksty, w których niejednokrotnie zachęca się do przeprowadzania ataków na ludność cywilną – zarówno w formie aktów samobójczych, jak i przez spowodowanie zdalnej detonacji materiałów wybuchowych. Pomocne

⁶ Magazyn internetowy publikowany przez organizację terrorystyczną Al-Kaida.

miało być zamieszczanie w Internecie m.in. dokładnych instrukcji, jak skonstruować IED⁷ (zdj. 3, 4).


Make a bomb in the kitchen of your Mom The AQ Chef

There are two types of explosions:

First: Chemical explosion. This explosion causes great pressure that would kill living beings within a certain radius. Examples are all the military grade explosives such as TNT, C4 and RDX.

Second: Mechanical explosion. This results from the burning of an inflammable material within a confined space. An example is putting gunpowder inside an iron pipe with a small opening enough only for a fuse. When the gunpowder is ignited, great pressure results from the gunpowder turning into gases and which result in the exploding of the iron pipe, turning it into shrapnel flying at high speed.

I. Preparation of the explosive device:




1. Inflammable substance
2. Decoration lamp (what is normally used for Christmas trees)
3. Iron pipe

A. Preparation of the inflammable substance.

This substance is a mixture of two ingredients:

- The substance found in heads of matches
- Sugar

B. How to extract the inflammable substance:



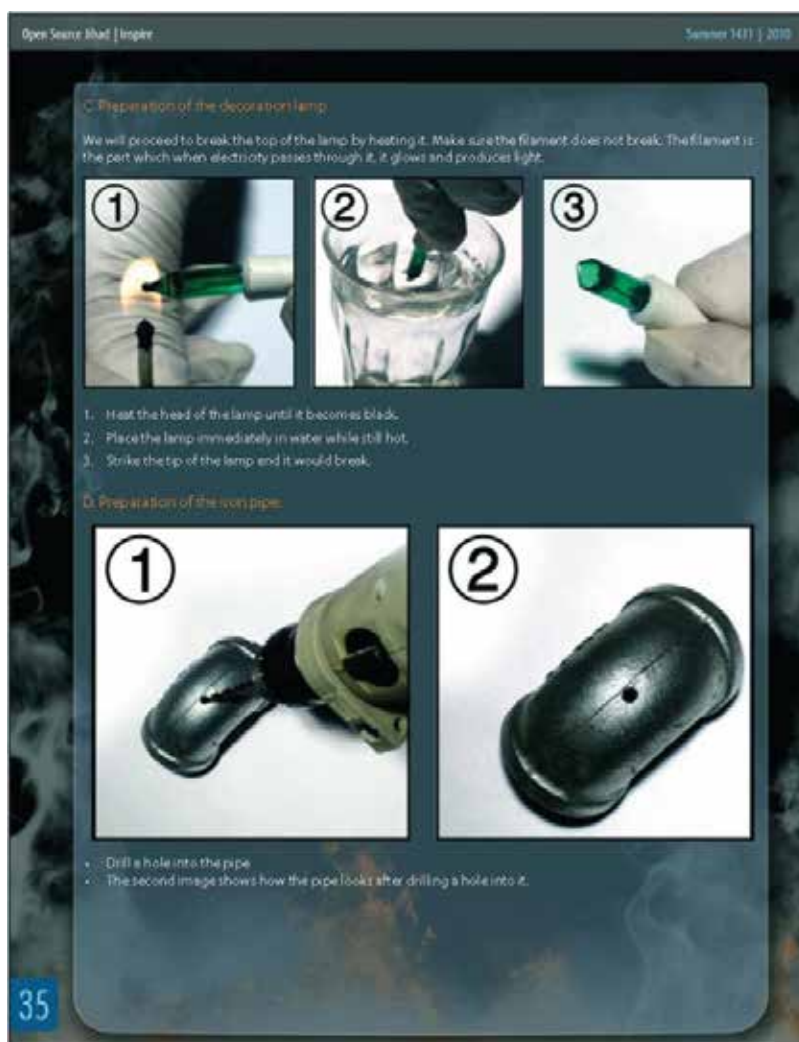
1. Strike the head of the match softly with anything (here, we used a tube) to break up the inflammable substance.
2. Grind the substance and filter it to obtain a fine powder.
3. In the picture you will see the fine powder and you add to it sugar equivalent to ¼ its quantity.
4. Mix the two substances until they become uniform in color.

34

Zdj. 3. Instrukcja sporządzania materiału wybuchowego.

Źródło: AQ Chef, *Make a bomb in the kitchen of your Mom*, „Inspire” 2010, Summer 1431, s. 34.

⁷ D. Bianchini, *Person-Borne Improvised Explosive Devices*, Montreal 2014, U.S. Department of Homeland Security, Transportation Security Administration, ICAO Symposium.



Zdj. 4. Instrukcja przygotowania IED.

Źródło: AQ Chef, *Make a bomb in the kitchen of your Mom*, „Inspire” 2010, Summer 1431, s. 35.

Należy zwrócić uwagę, że materiały wybuchowe stosowane w górnictwie i w wojsku, które są trudniejsze do pozyskania ze względu na zwiększoną ich kontrolę, są zastępowane w IED materiałami (mieszaninami) wybuchowymi domowej produkcji. Od połowy lat 90. XX w. ulubioną substancją terrorystów wykorzystywaną do przeprowadzania ataków terrorystycznych na całym świecie jest trinitrofenol (TATP⁸). Ten materiał wybuchowy charakteryzuje się wyjątkowo wysoką zdolnością detonacji pod wpływem bodźców zewnętrznych, tj. uderzenia, tarcia, impulsu elektrycznego. TATP jest chętnie używany przez terrorystów z powodu łatwości

⁸ Ang. *triacetone triperoxide*.

przygotowania z powszechnie dostępnych produktów, krótkiego czasu syntezy (która ze względu na prostotę nie wymaga wiedzy chemicznej) oraz wyjątkowo dużej siły rażenia porównywalnej z trotylem (TNT⁹)¹⁰. Potwierdza to liczba zdarzeń o charakterze terrorystycznym z ostatnich 15 lat, w których użyto TATP przygotowanego w warunkach domowych (tab. 1).

Tab. 1. Zdarzenia o charakterze terrorystycznym z ostatnich 15 lat z użyciem TATP.

Data przeprowadzenia zamachu	Miejsce ataku	Liczba zabitych
7 lipca 2005 r.	Londyn (Wielka Brytania)	52
13 listopada 2015 r.	Paryż (Francja)	130
22 marca 2016 r.	Bruksela (Belgia)	32
22 maja 2017 r.	Manchester (Wielka Brytania)	23
20 czerwca 2017 r.	Bruksela (Belgia)	0
15 września 2017 r.	Londyn (Wielka Brytania)	29
13 maja 2018 r.	Surabaya (Indonezja)	28
Marzec 2019 r.	Sewilla (Hiszpania)	nieudana próba zamachu
21 kwietnia 2019 r.	Kolombo, Negombo, Madakalapuwa (Sri Lanka)	253

Źródło: Opracowanie własne.

Zagrożenie wywołane atakami terrorystycznymi powoduje zmiany w sferze bezpieczeństwa. To wymaga od służb odpowiedzialnych za bezpieczeństwo wykorzystania zaplecza naukowo-technicznego, aby spełnić oczekiwania społeczeństwa. Jednym z najskuteczniejszych sposobów przeciwdziałania atakom terrorystycznym jest wczesne, szybkie i skuteczne ich wykrywanie. Wymusza to jednocześnie potrzebę opracowania innowacyjnych metod analitycznych w zakresie identyfikacji materiałów wybuchowych, możliwych do wykorzystania przez służby podczas działań operacyjnych.

Najbardziej popularnymi metodami wykrywania klasycznych materiałów wybuchowych oraz nadtlenkowych materiałów wybuchowych (NMW) stosowanymi przez służby odpowiedzialne za bezpieczeństwo i porządek publiczny są:

- spektroskopowe metody analityczne – Raman i FTIR (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)¹¹,

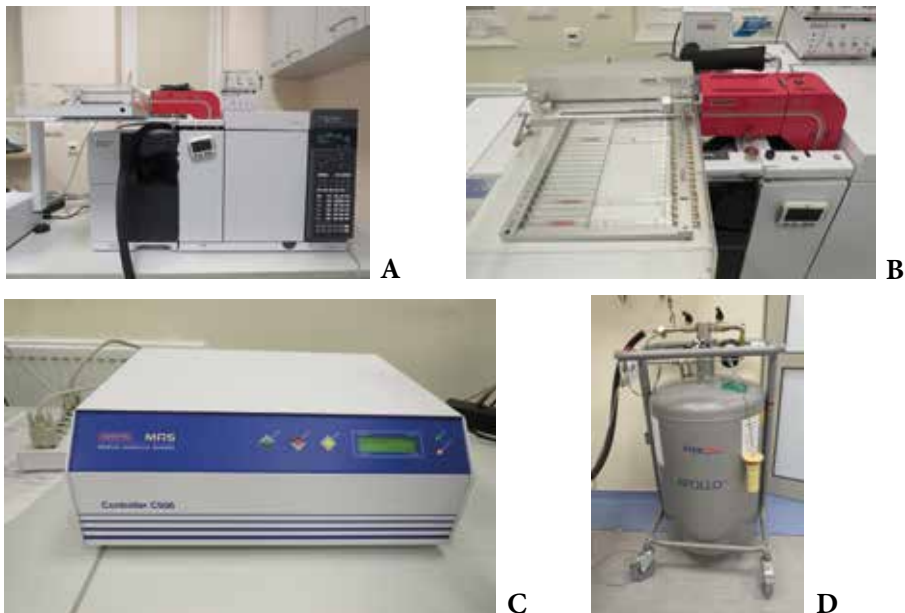
⁹ 2,4,6-trinitrotoluen.

¹⁰ E.A. Espinosa-Fuentes i in., *A Review of Peroxide Based Homemade Explosives: Characterization and Detection*, Nova Publishers, https://www.researchgate.net/publication/259557168_A_Review_of_Peroxide_Based_Homemade_Explosives_Characterization_and_Detection [dostęp: 13 VI 2020].

¹¹ L. Nagli, M. Gaft, *Raman scattering spectroscopy for explosives identification*, SPIE. The international society for optics and photonics, <https://spie.org/news/0880-raman-scattering-spectroscopy-for-explosives-identification?SSO=1> [dostęp: 13 VI 2020]; M. Lopez-Lopez, C. Garcia-Ruiz, *Infrared*

- spektrometria mas (ang. *mass spectrometry*, MS)¹²,
- spektrometria ruchliwości jonów (ang. *ion-mobility spectrometry*, IMS)¹³.

Wychodząc naprzeciw wyzwaniom związanym z NMW, Biuro Badań Kryminalistycznych Agencji Bezpieczeństwa Wewnętrznego (dalej: BBK ABW) opracowało metody identyfikacji i próbkowania TATP z przedmiotów, co do których istnieje podejrzenie kontaktu bezpośredniego lub pośredniego¹⁴ z tym materiałem wybuchowym (podstawą analizy jest detekcja par oraz śladów pozostawionych na powierzchni). Do badania wykorzystuje się chromatograf gazowy (GC)¹⁵ sprzężony ze spektrometrem mas, wyposażony dodatkowo w system do desorpcji termicznej¹⁶ (TD-GC/MS) (zdj. 5).



Zdj. 5. Sprzęt analityczny: chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas oraz z systemem do desorpcji termicznej (widok ogólny – A; widoczny system do termodesorpcji – B); kontroler (C); butla z ciekłym azotem (D).

Źródło: Zdjęcia autora.

and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives, „TrAC Trends in Analytical Chemistry” 2014, t. 54, s. 36–44; C.M. Hodges, J. Akhavan, *The use of Fourier Transform Raman spectroscopy in the forensic identification of illicit drugs and explosives*, „Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy” 1990, nr 2, s. 303–307.

¹² M. Sigman, Cheng-Yu Ma, *Detection Limits for GC/MS Analysis of Organic Explosives*, „Journal of Forensic Sciences” 2001, nr 1, s. 6–11.

¹³ H. Koyuncu, E. Seven, A. Calimli, *Examination of Some Organic Explosives by Ion Mobility Spectrometry (IMS)*, „Turkish Journal of Chemistry” 2005, nr 29, 255–264.

¹⁴ Kontrakt pośredni oznacza, że przedmiot znajdował się w bezpośrednim otoczeniu materiału wybuchowego.

¹⁵ Chromatografia gazowa (ang. *gas chromatography*, GC) – przyp. red.

¹⁶ Ang. *thermal desorption*.

Sposoby próbkowania analitów

Próbkowanie bezpośrednie polega na manualnym umieszczeniu fragmentu materiału (przedmiotu) w szklanej tubie (zdj. 6). W celu optymalizacji procesu należy zwrócić uwagę na kilka istotnych czynników. Aby uzyskać wyniki reprezentatywne dla całej próbki, materiał wprowadzany do tuby powinien mieć masę do 10 mg, być jednorodny, mieć wystarczająco dużą powierzchnię, co ułatwia dyfuzję analitów¹⁷, np. fragment tkaniny bawełnianej o wymiarach 5 mm × 10 mm.



Zdj. 6. Aparatura do próbkowania bezpośredniego w postaci tuby pustej¹⁸.

Źródło: Zdjęcie autora.

Próbkowanie pośrednie polega na przetłaczaniu określonej ilości gazu przez rurę adsorpcyjną zawierającą złożo TENAX TA. Do przetłoczenia gazu wykorzystuje się aspirator, który wymusza ruch powietrza i jego przetłoczenie przez rurkę (zdj. 7). Gazy atmosferyczne przechodzą przez rurę, a molekuly substancji o większej masie cząsteczkowej (tj. opary materiałów wybuchowych) zostają adsorbowane na złożu rurki.



Zdj. 7. Aparatura do próbkowania pośredniego składająca się z aspiratora oraz tuby desorpcyjnej TENAX TA¹⁹.

Źródło: Zdjęcie autora.

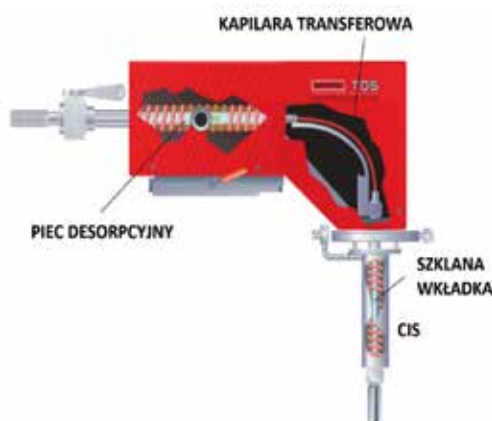
¹⁷ Analit – składnik próbki analitycznej podlegający oznaczeniu. Analit może być składnikiem roztworu, mieszaniny gazów lub ciała stałego, za: <https://pl.wikipedia.org/wiki/Analit> [dostęp: 10 XII 2020] – przyp. red.

¹⁸ Ang. *empty thermal desorption tubes*.

¹⁹ *Choosing the Right Adsorbent for your Thermal Desorption Gas Chromatography Applications*, Separation Science Webinar, 22 X 2013 r., <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/Posters/1/Adsorbent-Selection-TD-GC-Apps.pdf> [dostęp: 14 VI 2020].

Mechanizm desorpcji termicznej z zastosowaniem systemów GERSTEL TDS 3 i GERSTEL CIS firmy GERSTEL

Szklana tuba z analitem²⁰ jest wprowadzana do pieca TDS 3. Następuje jej płukanie obojętnym gazem nośnym (helem) oraz ogrzewanie w określonych warunkach temperaturowych. Zaadsorbowane substancje na matrycy lub złożu TENAX TA ulegają desorpcji²¹, a następnie przez kapilarę transferową wraz z gazem nośnym są wypłukiwane do szklanej wkładki wchodzącej w skład systemu GERSTEL CIS. Ten element, dzięki zastosowaniu zewnętrznego chłodzenia ciekłym azotem w kontrolowanych warunkach niskiej temperatury, odgrywa rolę bardzo sprawnego koncentratora analizowanych substancji (tzw. pułapki analitów). Następnie układ termodesorbera GERSTEL CIS zostaje gwałtownie ogrzany, co powoduje bezpośrednie dozowanie stężonego analitu ze szklanej wkładki do kolumny chromatograficznej (systemu GC/MS) w celu dalszej jego analizy. Połączenie GERSTEL TDS 3 oraz GERSTEL CIS (zdj. 8) tworzy bardzo sprawny system, który może działać zarówno w trybie z podziałem próbki²², jak i bez podziału²³. To umożliwia uzyskanie szerokiego zakresu analiz – od analiz śladowych do analiz bardzo stężonych próbek²⁴.



Zdj. 8. Budowa systemu GERSTEL TDS 3 oraz GERSTEL CIS.

Źródło: *Thermal Desorption System TDS*, Global Analytical Solution, Gerstel, <https://www.gerstel.com/en/thermal-desorption-system-tds.htm> [dostęp: 14 VI 2020].

²⁰ Analit jest próbkowany jednym z przedstawionych sposobów – pośrednim lub bezpośrednim.

²¹ Zwiększenie lotności w celu odseparowania od stałej matrycy.

²² Jedynie określona część dozowanej próbki jest wprowadzana do kolumny chromatograficznej. Podział próbki stosuje się w przypadku próbek o dużym stężeniu analitu, aby zapobiec niepożądanym zjawiskom podczas rozdziału chromatograficznego.

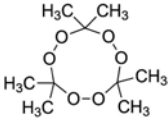
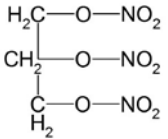
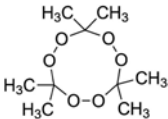
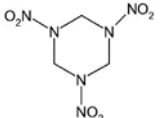
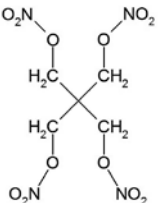
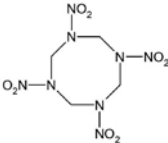
²³ Dozowana próbka trafia w całości do kolumny chromatograficznej (analiza śladowa).

²⁴ *System desorpcji termicznej TDS 3 z kontrolerem C506*; GERSTEL, podręcznik użytkownika dostarczony wraz ze sprzętem przez producenta, firmę Gerstel.

Prężność par materiałów wybuchowych

W identyfikacji materiałów wybuchowych (przeprowadzonej metodą wskazaną w artykule) decydującą rolę odgrywa właściwość fizyczna związku – prężność par. W tabeli 2 przedstawiono prężność par wybranych materiałów wybuchowych w warunkach standardowych²⁵.

Tab. 2. Porównanie wybranych materiałów wybuchowych i prężności ich par.

Material wybuchowy	Wzór strukturalny	Prężność par [mm Hg]
Trinitrat triacetonu (TATP)		$5,21 \times 10^{-2}$
Nitrogliceryna (NG)		$2,6 \times 10^{-6}$
Trinitrotoluen (TNT)		$1,1 \times 10^{-6}$
Heksogen (RDX)		$4,1 \times 10^{-9}$
Pentryt (PETN)		$3,8 \times 10^{-10}$
Oktogen (HMX)		$3,3 \times 10^{-14}$

Źródło: Opracowanie własne.

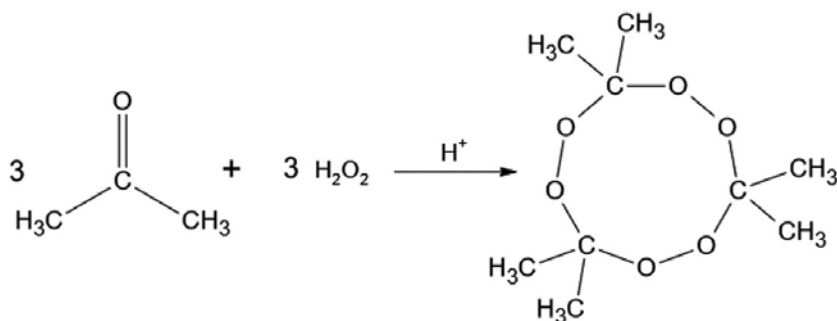
²⁵ J. Wojtas i in., *Projekt układu zateżenia i dekompozycji par materiałów wybuchowych*, „Przegląd Elektrotechniczny” 2010, nr 11a, s. 225.

Analizując powyższe dane, można stwierdzić, że wysoka prężność par TATP zwiększa skuteczność wykrywania i identyfikacji tego materiału z wykorzystaniem zjawiska adsorpcji, co umożliwia wykonanie analizy nawet w ilościach śladowych. W przypadku trinitrotoluenu i nitrogliceryny znacznie mniejsza prężność par będzie wpływała na obniżenie progu wykrywania tych substancji, a w przypadku oktogenu, pentrytu i heksogenu prężność par jest znikoma, co wręcz uniemożliwi przeprowadzenie analizy metodą opisaną w artykule.

Duży wpływ na intensywność parowania materiałów wybuchowych mają warunki oraz sposób ich przechowywania, tj. tworzywo, z którego opakowanie jest wykonane, szczelność opakowania, temperatura oraz wilgotność powietrza podczas przechowywania.

Synteza TATP

W celu wykonywania testów próbki TATP były przygotowywane w warunkach laboratoryjnych zgodnie z przepisem: do mieszaniny acetonu oraz nadtlenku wodoru 60%, chłodzonej lodem, dodano kwas solny 36%, a następnie w celu dokonania całkowitej krystalizacji odstawiono na 24 godziny do lodówki. Wytrącone kryształy przemyto wodą oraz 5% roztworem węglanu sodu do uzyskania pH neutralnego (pH około 7)²⁶. Reakcję chemiczną przestawiono na schemacie 1.



Schemat 1. Synteza TATP. W celach terrorystycznych do syntezy są używane produkty powszechnie dostępne, których zakup oraz posiadanie nie są w żaden sposób kontrolowane.

Źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Nadtlenek_acetonu [dostęp: 14 VI 2020].

Na schemacie 2 oraz na zdj. 9 zaprezentowano substraty potrzebne do syntezy TATP.

²⁶ Sposób syntezy zaczerpnięty z projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju pt. „Projektowanie badań empirycznych i analizy materiałów dotyczących specyfiki metod kryminalistyki w pracy służb specjalnych służb porządku publicznego”, projekt nr 0023/R/ID3/2012/02 z 30 lipca 2012 r.



Schemat 2. Substraty powszechnego użytku wykorzystywane w syntezie TATP.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: www.vmc.org.pl; R. Matyáš, J. Šelešovský, T. Musil, *Study of TATP: Mass Loss and Friction Sensitivity During Ageing*, „Central European Journal of Energetic Materials” 2012, nr 3, s. 255; Karty charakterystyk substancji chemicznych – acetonu, nadtlenuku wodoru, kwasu siarkowego (VI), kwasu azotowego, kwasu solnego, węglanu sodu, CEMPUR, www.chempur.pl/katalog/karty-charakterystyk/ [dostęp: 14 VI 2020].

Wykonanie: Aleksandra Bednarczyk.



Zdj. 9. Postać handlowa produktów służących do syntezy TATP: aceton techniczny, nadtlenek wodoru, elektrolit (kwas siarkowy), soda oczyszczona, woda destylowana.

Źródło: Zdjęcie autora.

W środkach masowego przekazu, m.in. w Internecie, istnieją liczne fora hobbyistów (entuzjastów) materiałów wybuchowych, których użytkownicy wymieniają się podstawowymi informacjami, np. skąd pozyskać surowce do syntezy, jak można zastąpić sprzęt laboratoryjny sprzętem używanym w domu, jakie środki bezpieczeństwa należy zachować, jak również dokładnymi opisami syntezy (zdj. 10–14). W swoich wypowiedziach podpierają się literaturą naukową oraz własnymi doświadczeniami. Łatwość zdobycia tych informacji powoduje stałe zagrożenie bezpieczeństwa publicznego w każdym rejonie świata.



Zdj. 10. Synteza TATP w warunkach domowych: suszenie TATP na podłodze w pokoju (A); synteza TATP (B); produkt syntezy TATP w formie proszku (granulek) (C) lub splastifikowanej²⁷ (D).

Źródło: *First Responders Toolbox*, NCTC ID 10-19, 1 X 2019, s. 1.

²⁷ Plastyfikacja – zmękczenie, nadanie elastyczności, za: sjp.pwn.pl/sjp.plastyfikacja;2571678 [dostęp: 10 X 2020] – przyp. red.

A.3 Sulfuric Acid



Also known as clear battery acid. In this process, we are going to use it directly while it's dilute: without concentrating it.

B MAKING THE DETONATING MATERIAL

I. Assemble all materials and tools needed in this process.

**NOTE**

When preparing the detonating material, **DO NOT USE METALLIC** utensils. Rely on plastic or glass. Use medical syringe taking measurements and stirring.

Zdj. 11. Instrukcja syntezy TATP w warunkach domowych – niezbędne odczynniki i akcesoria.

Źródło: AQ Chef, *Making the hidden bomb*, „Inspire” 2014, Winter 1436, s. 82.



II. Pour 20 ml of acetone and 20 ml of hydrogen peroxide in a glass. Stir well.

SAFETY

It is better to cool the mixture before adding the acid.

NOTE

In our experiments, we used home-made acetone by following the procedure in pg 99.



III. Add 6 ml of clear battery acid in quick drops as you stir quickly.

IV. Wait for 1 - 2 hours in room temperature (20°C - 30°C). You will see a white precipitate (solid) forming.

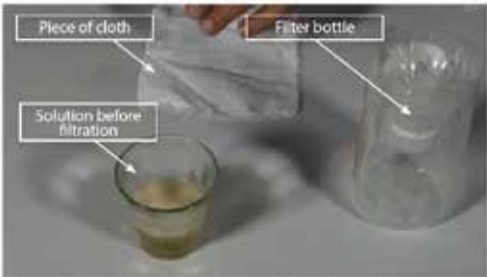
V. Transfer the mixture into another glass, the white solid will float.




Zdj. 12. Instrukcja syntezy TATP w warunkach domowych – instrukcja mieszania składników.

Źródło: AQ Chef, *Making the hidden bomb*, „Inspire” 2014, Winter 1436, s. 83.


OSJ SPECIAL MAKING THE HIDDEN BOMB




V. Take a bottle and cut off the top part and turn it over into the bottle. Place a piece of cloth into the cone-like shape.




VI. Pour the mixture into the filter bottle. Dispose of the liquid.



VII. Wash the white solid with water repeatedly for more than **20 TIMES** to get rid of the acid that remains in the solid.



VIII. Leave the white solid for a day to be completely dried out.



IX. Take a bit of the solid. Burn it. If it burns quickly then you have acquired acetone peroxide.

84 | NIPPE | A-Malicious Media | 2014

Zdj. 13. Instrukcja syntezy TATP w warunkach domowych – otrzymanie produktu końcowego.

Źródło: AQ Chef, *Making the hidden bomb*, „Inspire” 2014, Winter 1436, s. 84.

C PREPARING THE DETONATOR

SAFETY

Do not press the detonating material forcefully. High pressure can cause the material to explode. So press gently and carefully.



I. Hold the lid of a plastic needle with a pair of pliers. Fill it with the detonating material (acetone peroxide). Press the material with a blunt stick gently.



II. Put a bit of ground matchstick-head in the open side of the lid. Press gently.

III. Apply nail polish on the top to hold the material. Leave it to dry.

IV. Place the detonator in the hole you made in the 'Main Charge'.

The position of the detonator on the main charge depends on the type of the operation.

FOR AIRPLANE OPERATIONS



ASSASSINATION OPERATIONS



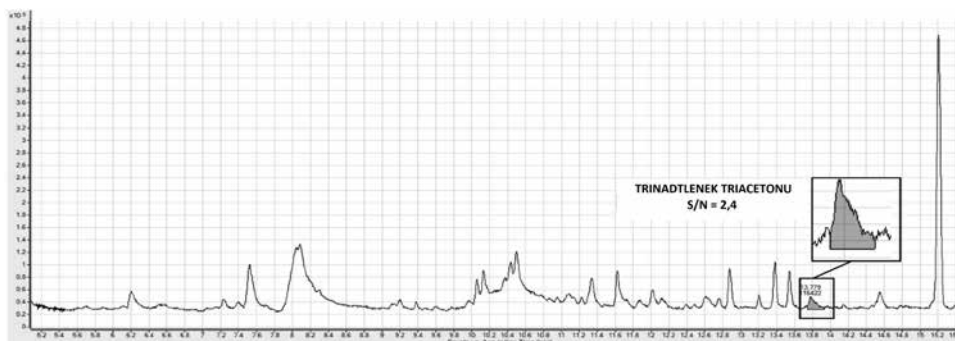
Zdj. 14. Instrukcja przygotowania detonatora.

Źródło: AQ Chef, *Making the hidden bomb*, „Inspire” 2014, Winter 1436, s. 85.

Sprawdzenie skuteczności zastosowanej metody przez wyznaczenie granicy wykrywalności

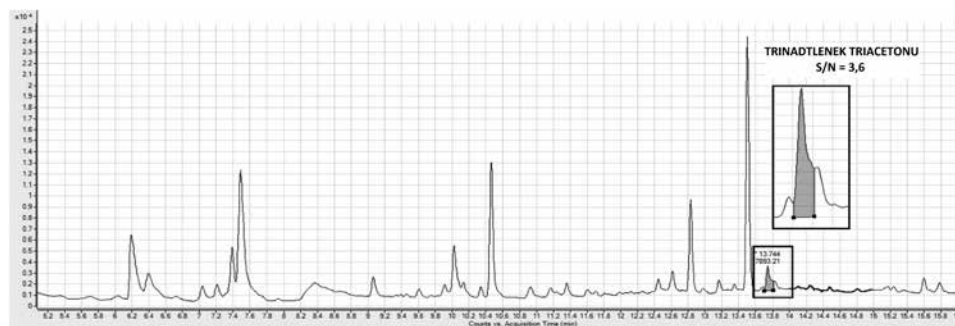
Granica wykrywalności (ang. *detection limit*, DL) jest to najmniejsze wykrywalne stężenie analitu w próbce generujące sygnał, który jest możliwy do odróżnienia od sygnału

pochodzącego ze ślepej próby (tła)²⁸. Przyjmuje się, że granica wykrywalności powinna wynosić $\sim \geq 3$ w stosunku do sygnału pochodzącego od szumu (wyrażone symbolem S/N). Na wykresach 1–3 zaprezentowano uzyskane wyniki.



Wykres 1. Chromatogram otrzymany z TD-GC/MS w trybie skanowania mas SCAN²⁹. Pik przy czasie retencji 13,78 odpowiada TATP. Granica wykrywalności została wyznaczona na poziomie 1 ppb³⁰.

Źródło: Opracowanie własne.



Wykres 2. Chromatogram otrzymany z TD-GC/MS w trybie skanowania mas SIM³¹ (43, 58, 75 m/z). Pik przy czasie retencji 13,74 odpowiada TATP. Granica wykrywalności została wyznaczona na poziomie 1 ppt³².

Źródło: Opracowanie własne.

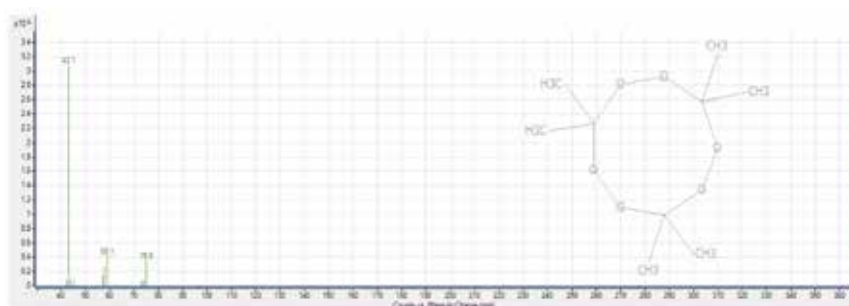
²⁸ W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Warszawa 2007, s. 39–40.

²⁹ Tryb pełnego skanowania w zakresie wskazanych mas. Typowy zakres skanowania mas wynosi od 35 do 500 m/z (stosunek masy do ładunku jonów – dop. red.). Tryb pełnego skanowania jest szczególnie przydatny przy identyfikacji związków w próbce nieznanego pochodzenia.

³⁰ Ang. *parts per billion* (10^{-9}).

³¹ Ang. *selected ion monitoring*. Charakteryzuje się on rejestrowaniem mas charakterystycznych dla danego związku. Dzięki zmniejszeniu szumu tła oraz zwiększeniu sygnału właściwego pików zwiększa się znacznie selektywność i obniża limit detekcji podczas pomiaru.

³² Ang. *parts per trillion* (10^{-12}).



Wykres 3. Widmo masowe TATP (syntezowanego zgodnie instrukcją przedstawioną na zdjęciach 10–14), uzyskane z chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas.

Źródło: Opracowanie własne.

Przygotowanie próbek rzeczywistych

W BBK ABW wykonano doświadczenia z materiałami wybuchowymi. Zostały one przeprowadzone według trzech scenariuszy.

Doświadczenie 1. Analiza słuchawki telefonu stacjonarnego po wybuchu. Z przygotowanego przez BBK ABW materiału wybuchowego TATP wykonano improwizowane urządzenia wybuchowe, umieszczając nadtlenny materiał wybuchowy w słuchawce telefonu stacjonarnego (zdj. 15). Następnie zainicjowano wybuch za pomocą lontu wolnopalnego. Zabezpieczony materiał powybuchowy poddano analizie z zastosowaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas wyposażonym w system do termodesorpcji (TD-GC/MS).



A



B

Zdj. 15. Słuchawka telefonu stacjonarnego, w której umieszczono improwizowany materiał wybuchowy (15 g TATP flegmatyzowanego³³ 7,5 g celulozy) (A); zabezpieczony materiał powybuchowy (B).

Źródło: Zdjęcie autora.

³³ Flegmatyzacja – dodanie do materiału wybuchowego substancji obniżającej jego wrażliwość na bodźce mechaniczne, za: pl.wikipedia.org/wiki/Flegmatyzacja [dostęp: 10 XII 2020] – przyp. red.

Doświadczenie 2. Analiza kabla telefonu stacjonarnego z doświadczenia 1 pod kątem identyfikacji śladowych ilości materiału wybuchowego rozrzuconych w wyniku wybuchu. Kabel telefonu z doświadczenia 1 nie miał bezpośredniego kontaktu z materiałem wybuchowym umieszczonym w słuchawce telefonu.



Zdj. 16. Kabel od telefonu stacjonarnego użytego w doświadczeniu 1.

Źródło: Zdjęcie autora.

Doświadczenie 3. Analiza myszki komputerowej po wybuchu. Z przygotowanego przez BBK ABW materiału wybuchowego TATP wykonano improwizowane urządzenia wybuchowe przez umieszczenie nadtlenkowego materiału wybuchowego w myszce komputerowej, a następnie zainicjowano wybuch za pomocą lontu wolnopalnego. Zabezpieczony materiał powybuchowy poddano analizie z zastosowaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas wyposażonym w system do termodesorpcji (TD-GC/MS).



A



B

Zdj. 17. Improwizowany materiał wybuchowy (10 g TATP flegmatyzowanego 5 g celulozy) umieszczony w myszce komputerowej (A); zabezpieczony materiał powybuchowy (B).

Źródło: Zdjęcie autora.

W tabeli 3 zestawiono wyniki przeprowadzonych doświadczeń 1–3 przy uwzględnieniu najważniejszych parametrów próbkowania i analitycznych.

Tab. 3. Wyniki doświadczeń 1–3.

Parametry próbkowania i analityczne	Opis
Systemy próbkowania	pośredni – zasysanie analitu z atmosfery opakowania zewnętrznego (torebka plastikowa z zamknięciem strunowym) zawierającego materiał powybuchowy na złożu TENAX TA
Prędkość przepływu gazów podczas próbkowania	100 ml/min
Całkowita objętość pobranych gazów podczas próbkowania	500 ml
Systemy desorpcji termicznej	desorpcja termiczna ze złoża TENAX TA
Tryb pracy spektrometru mas	SCAN
Wynik identyfikacyjny	potwierdzono wykorzystanie TATP w badanych improwizowanych materiałach wybuchowych

Źródło: Opracowanie własne.

Doświadczenie 4. Badanie zabezpieczonych rękawiczek nitrylowych wykorzystywanych przez osobę wykonującą syntezę 300 g TATP (zdj. 18). Materiał dowodowy nie miał bezpośredniego kontaktu z NMW.



Zdj. 18. Materiał dowodowy (rękawiczki nitrylowe) umieszczone w torebce foliowej z zamknięciem strunowym.

Doświadczenie 5. Analiza powietrza na wysokości 50 cm od miejsca syntezy 300 g TATP (zdj. 19).



Zdj. 19. Aparatura do pobierania próbki powietrza w miejscu wytwarzania TATP.

Źródło: Zdjęcie autora.

W tabeli 4 zestawiono wyniki przeprowadzonych doświadczeń 4 i 5 przy uwzględnieniu najważniejszych parametrów próbkowania i analitycznych.

Tab. 4. Wyniki doświadczeń 4–5.

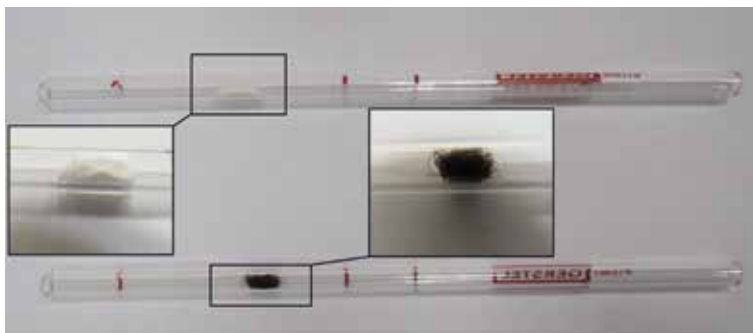
Parametry próbkowania i analityczne	Opis
Systemy próbkowania	pośredni – zasysanie analitu z atmosfery opakowania zewnętrznego oraz atmosfery w pomieszczeniu na złożu TENAX TA
Prędkość przepływu podczas próbkowania	100 ml/min
Całkowita objętość pobranych gazów podczas próbkowania	doświadczenie 4: 500 ml
	doświadczenie 5: 1500 ml
Systemy desorpcji termicznej	desorpcja termiczna ze złoża TENAX TA
Tryb pracy spektrometru mas	SIM
Wynik identyfikacyjny	potwierdzono TATP w badanej próbce, która nie miała bezpośredniego kontaktu z materiałem wybuchowym (doświadczenie 4) oraz zidentyfikowano TATP w postaci oparów w pomieszczeniu (doświadczenie 5)

Źródło: Opracowanie własne.

Doświadczenie 6. Analiza materiałów wystawionych na ekspozycję oparów TATP. Zbitek włosów ludzkich oraz kawałek tkaniny bawełnianej umieszczono w otwartym eksykatorze bezpośrednio nad próbką 10 mg TATP, pozostawiając na ekspozycję par na 24 godziny (zdj. 20). Po tym czasie materiały usunięto z eksykatora i przechowywano w warunkach pokojowych (temp. 20°C) przez 36 dni, a następnie poddano analizie identyfikacyjnej (zdj. 21).



Zdj. 20. Przygotowanie próbek do przeprowadzenia doświadczenia 6.



Zdj. 21. Bezpośrednie próbkowanie analitów z materiałów przygotowanych w doświadczeniu 6 (włosy ludzkie oraz tkanina bawełniana).

W tabeli 5 zestawiono wyniki przeprowadzonego doświadczenia 6 przy uwzględnieniu najważniejszych parametrów próbkowania i analitycznych.

Tab. 5. Wyniki doświadczenia 6.

Parametry próbkowania i analityczne	Opis
Systemy próbkowania	bezpośredni – umieszczenie materiału w szklanej tubie
Prędkość przepływu podczas próbkowania	nie dotyczy
Całkowita objętość pobranych gazów podczas próbkowania	nie dotyczy
Systemy desorpcji termicznej	desorpcja termiczna bezpośrednio z materiału dowodowego
Tryb pracy spektrometru mas	SIM
Wynik identyfikacyjny	po 36 dniach przechowywania w warunkach pokojowych zidentyfikowano TATP

Podsumowanie

Wykonane optymalizacje parametrów chromatograficznych, spektroskopowych i termodesorpcyjnych pozwoliły na stworzenie metody badawczej do identyfikacji śladowych ilości TATP z przedmiotów, które miały bezpośredni kontakt lub znajdowały się w bezpośrednim otoczeniu materiału wybuchowego. Do tego celu wykorzystano chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas wyposażoną w system do termodesorpcji (TD-GC/MS). Wskazana metodyka przedstawia nowatorskie wykorzystanie sprzętu TD-GC/MS w identyfikacji materiałów wybuchowych z grupy nadtlenuków.

Należy zwrócić uwagę również na zastosowane sposoby próbkowania. W próbkowaniu pośrednim nie ma bezpośredniego kontaktu między sprzętem próbkującym a matrycą³⁴, co powoduje, że nie ma ingerencji w materiał dowodowy. Jest to szczególnie istotne podczas prowadzenia czynności w sposób niejawnym, maksymalnie konspirowany zainteresowanie służb. Jednocześnie sposób próbkowania bezpośredniego w zestawieniu z bardzo czułym sprzętem analitycznym TD-GC/MS (dzięki zastosowaniu przekierowanej desorpcji termicznej³⁵) umożliwia identyfikację nadtlenuku już nawet w nanogramowych ilościach³⁶. W toku przeprowadzonych badań wyznaczono granicę wykrywalności dla TATP w trybie skanowania mas SCAN na poziomie 1 ppb oraz w trybie skanowania mas SIM na poziomie 1 ppt.

Rozwiązanie analityczno-sprzętowe przedstawione w niniejszej pracy jest podstawą do stworzenia bardziej zaawansowanych koncepcji w zakresie sposobu próbkowania, a także rozwoju metodyki analitycznej powiększonej o nowo dodane związki. Należy jednak pamiętać o jednym podstawowym ograniczeniu – opisane metody można

³⁴ Może nią być: ubranie, ziemia, przedmioty.

³⁵ Odgrywająca rolę koncentratora analitów „zimna pułapka”.

³⁶ Inaczej – nanoślady (zawartość składników w próbce 10^{-11} – 10^{-14} %; Wojtas J. i in., *Projekt układu zateżania...* s. 225–226.

stosować jedynie do klasycznych materiałów wybuchowych oraz NMW charakteryzujących się odpowiednio wysokim poziomem prędkości par³⁷. Im większa wartość tego parametru, tym lepsza skuteczność wykrywania danego związku.

Bibliografia

- AQ Chef, *Make a bomb in the kitchen of your Mom*, „Inspire” 2010, Summer 1431.
- AQ Chef, *Making the hidden bomb*, „Inspire” 2014, Winter 1436.
- Bianchini D., *Person-Borne Improvised Explosive Devices*, Montreal 2014, U.S. Department of Homeland Security, Transportation Security Administration, ICAO Symposium.
- Hodges C.M., Akhavan J., *The use of Fourier Transform Raman spectroscopy in the forensic identification of illicit drugs and explosives*, „Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy” 1990, nr 2, s. 303–307.
- Koyuncu H., Seven E., Calimli A., *Examination of Some Organic Explosives by Ion Mobility Spectrometry (IMS)*, „Turkish Journal of Chemistry” 2005, nr 29, s. 255–264.
- Lopez-Lopez M., Garcia-Ruiz C., *Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives*, „TrAC Trends in Analytical Chemistry” 2013, t. 54, s. 36–44.
- Matyáš R., Šelešovsky J., Musil T., *Study of TATP: Mass Loss and Friction Sensitivity During Ageing*, „Central European Journal of Energetic Materials” 2012, nr 3, s. 251–260.
- Pawlak C., Cichosz J., *Współczesny terroryzm narzędziem działań hybrydowych i wyzwaniem dla bezpieczeństwa współczesnego świata*, „Rocznik Bezpieczeństwa Międzynarodowego” 2018, nr 1, s. 23–35.
- Projektowanie badań empirycznych i analizy materiałów dotyczących specyfiki metod kryminalistyki w pracy służb specjalnych służb porządku publicznego*, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, projekt nr 0023/R/ID3/2012/02 z 30 lipca 2012 r.
- Saska P., Klimentowski F., Kowalczyk P., *Charakterystyka improwizowanych urządzeń wybuchowych stosowanych w konflikcie irackim*, „Zeszyty Naukowe. Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych im. gen. T. Kościuszki” 2008, nr 1, s. 41–57.
- Sigman M., Ma Cheng-Yu, *Detection Limits for GC/MS Analysis of Organic Explosives*, „Journal of Forensic Sciences” 2001, nr 1, s. 6–11.
- Szczepaniak W. *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Warszawa 2007, Wydawnictwo Naukowe PWN.

³⁷ J. Bokszczanin, T. Ludwikowski, A. Wawro, *Detektor MO-2M jako urządzenie do wykrywania materiałów wybuchowych*, <http://www.konferencja.home.pl/materialy2/11.pdf> [dostęp: 14 VI 2020].

Wojtas J. i in., *Projekt układu zateżenia i dekompozycji par materiałów wybuchowych*, „Przegląd Elektrotechniczny” 2010, nr 11a, s. 225–228.

Współczesne zagrożenia terroryzmem, K. Jałoszyński (red. nauk.), Szczytno 2013, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Policji w Szczytnie.

Źródła internetowe

Bokszczanin J., Ludwikowski T., Wawro A., *Detektor MO-2M jako urządzenie do wykrywania materiałów wybuchowych*, <http://www.konferencja.home.pl/materialy2/11.pdf> [dostęp: 13 VI 2020].

Espinosa-Fuentes E.A. i in., *A Review of Peroxide Based Homemade Explosives: Characterization and Detection*, Nova Publishers, https://www.researchgate.net/publication/259557168_A_Review_of_Peroxide_Based_Homemade_Explosives_Characterization_and_Detection [dostęp: 13 VI 2020].

Nagli L., Gaft M., *Raman scattering spectroscopy for explosives identification*, SPIE. The international society for optics and photonics, <https://spie.org/news/0880-raman-scattering-spectroscopy-for-explosives-identification?SSO=1> [dostęp: 13 VI 2020].

Thermal Desorption System TDS, Global Analytical Solution, Gerstel, <https://www.gerstel.com/en/thermal-desorption-system-tds.htm> [dostęp: 13 VI 2020].

Triacetone Triperoxide (TATP): Indicators of Acquisition and Manufacture, and Considerations for Response, [https://www.dni.gov/files/NCTC/documents/jcat/firstresponderstoolbox/78--NCTC-DHS-FBI---Triacetone-Triperoxide-\(TATP\)-.pdf](https://www.dni.gov/files/NCTC/documents/jcat/firstresponderstoolbox/78--NCTC-DHS-FBI---Triacetone-Triperoxide-(TATP)-.pdf) [dostęp: 13 VI 2020].

Abstrakt

W artykule opisano metodykę wykrywania trinitratu triacetonu (TATP) w postaci par oraz śladów powierzchniowych z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas wyposażoną w system do termodesorpcji (TD-GC/MS). Rozwiązania techniczne aparatury analitycznej umożliwiają wybór jednej z dwóch metod wprowadzenia par analitu w celu identyfikacji – pośrednio ze złoża TENAX TA lub bezpośrednio z obiektów badań. Dodatkowo zastosowanie elementu GERSTEL CIS odgrywającego rolę koncentratora substancji powoduje, że jest możliwa identyfikacja już nawet nanośladowych ilości TATP. W artykule przedstawiono schemat działania termodesorpcji w TD-GC/MS z jednoczesnym zwróceniem uwagi na cechy fizyczne substancji warunkujące osiągnięcie zadowalających wyników.

Słowa kluczowe: identyfikacja, TATP, prężność par, termodesorpcja, terroryzm.

Micro-traces analysis of triacetone triperoxide (TATP) in the form of vapours using TD-GC/MS

Abstract

The article discusses the method of detecting triacetone triperoxide (TATP) in the form of vapours and surface traces using gas chromatography with a thermal desorption system of mass spectrometry (TD-GC/MS). The technical solutions of analytical equipment make it possible to choose one or two methods for introducing analyte vapour for identification – indirectly from the TENAX TA deposit or directly from the research objects. In addition, the use of the GERSTEL CIS element as a substance concentrator renders identification of even nano-trace amounts of TATP possible. The article presents the experimental procedure of the thermal desorption TD-GC/MS and simultaneously draws attention to physical properties of the substance determining the achievement of satisfactory results.

Keywords: identification, TATP, vapour pressure, thermal desorption, terrorism.