

**mgr inż. Agata Kamińska-Duda**

*Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia*

**mgr inż. Magdalena Czerwińska** (autor korespondencyjny)

*Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia*

czerwinskam@witu.mil.pl

**mgr inż. Piotr Kasprzak**

*Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia*

## Możliwości WITU w zakresie identyfikacji materiałów wybuchowych i elementów je zawierających

---

### Streszczenie

Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia jest akredytowaną jednostką wykonującą ekspertyzy dla prokuratur oraz sądów, zarówno cywilnych, jak i wojskowych. Nowoczesna aparatura pozwala na dokładną analizę poszczególnych przypadków dotyczących stwierdzenia posiadania materiałów wybuchowych i amunicji w rozumieniu ustawy. W posiadaniu WITU są między innymi takie aparaty, jak DSC-TG, HPLC-PDA, GC-FID służące do potwierdzenia tożsamości materiałów pobranych z dowodów rzeczowych. Dodatkowo dysponuje aparatem rentgenograficznym pozwalającym na przeprowadzenie wstępnych badań nieniszczących w celu ustalenia budowy elementu i potwierdzenia sprawności zadziałania.

**Słowa kluczowe** ekspertyzy, DSC-TG, HPLC, GC-FID, rentgenograf

---

### Wstęp

Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia (WITU) jest jednostką akredytowaną badającą amunicję oraz wdrażającą nowoczesne rozwiązania w zakresie środków bojowych. Instytut oferuje szerokie spektrum analiz skierowanych do służb mundurowych, jak również firm produkujących materiały wybuchowe (środki bojowe). Badania prowadzone przez instytut wykonywane są zgodnie z własnymi zwalidowanymi metodami, polskimi dokumentami normalizacyjnymi, jak również normami obowiązującymi w NATO. Przez wiele lat działalność instytutu koncentrowała się przede wszystkim na przedłużaniu rewersów amunicji, badając jej elementy pod kątem prawidłowości ich zadziałania.

Na przestrzeni wielu lat pracownicy instytutu zdobyli specjalistyczną wiedzę i doświadczenie w badaniu różnego rodzaju środków bojowych, co pozwoliło uzyskać akredytację w zakresie użytkowania broni i amunicji. Nowoczesna aparatura umożliwia szybką identyfikację substancji i wykonywanie rzetelnych ekspertyz dla sądów oraz prokuratur wojskowych i cywilnych.

### Posiadane zaplecze badawcze

Zakład Badań Materiałów Wybuchowych (ZBMW) ma szerokie zaplecze aparaturowe, aby sprostać oczekiwaniom zlecniodawców badań. Nowoczesna aparatura jest niezbędna do szeregu analiz potwierdzających tożsamość związków wybuchowych. Do zakładu często trafiają zapytania, czy w rozumieniu ustawy o broni i amunicji [1] oddany do badań element jest amunicją oraz czy jej posiadanie lub użytkowanie stwarza niebezpieczeństwo dla zdrowia i życia. Pracownicy instytutu są w stanie udzielić odpowiedzi na powyższe pytania, wykonując niezbędny szereg badań, do których zaliczamy:

- analizy fizykochemiczne identyfikujące oraz oznaczające zawartość i stabilność związków
- badania zewnętrzne (rentgenograficzne) pozwalające ocenić sprawność elementu amunicji.

W celu przeprowadzenia badań fizykochemicznych identyfikujących dane substancje, a także stopień ich rozkładu wykorzystywany jest wysokosprawny chromatograf cieczowy (HPLC) wyposażony w detektor PDA (fotodiodowy). Urządzenie to pozwala na



określenie jakościowe oraz ilościowe badanego związku na podstawie nie tylko czasu retencji, ale również charakterystycznej dla określonej substancji długości fali. Dzięki unikalnej bazie wzorców większości kruszących materiałów wybuchowych zawierającej zarówno najpowszechniejsze, jak trotyl (TNT), heksogen (RDX), oktogen (HMX), pentryt (PENT), jak i nowocześniejsze HNIW (CL-20), FOX czy NTO oraz wiele innych, możliwa jest szybka identyfikacja substancji. Bardzo często do badań dostarczane są dowody w postaci elementów środków bojowych zawierających miotające materiały wybuchowe, np. naboje do amunicji różnego kalibru. Wykorzystując technikę HPLC-PDA, możemy określić rodzaj prochu oraz stopień jego rozkładu [2].

Aby potwierdzić rodzaj badanego materiału, należy zastosować inne techniki analityczne. W tym celu ZBMW stosuje następujące aparaty: różnicowy kalorymetr skaningowy (DSC), termograwimetr (TG) oraz kalorymetr. Jest to aparatura, dzięki której możemy analizować materiały wybuchowe zarówno kruszące, inicjujące [3], jak i miotające bez konieczności wstępnego przygotowania (rozpuszczenia, zatężenia prób itp.) [3, 4].

Przed przystąpieniem do demontażu elementu środka bojowego o nieznanym pochodzeniu wykorzystywana jest metoda rentgenograficzna. Jest to metoda nieniszcząca pozwalająca na prześwietlenie amunicji bądź jej elementów. Dostarczone w ten sposób informacje określają, czy dany element jest sprawny oraz czy możliwy jest jego bezpieczny demontaż w celu pobrania próbek.

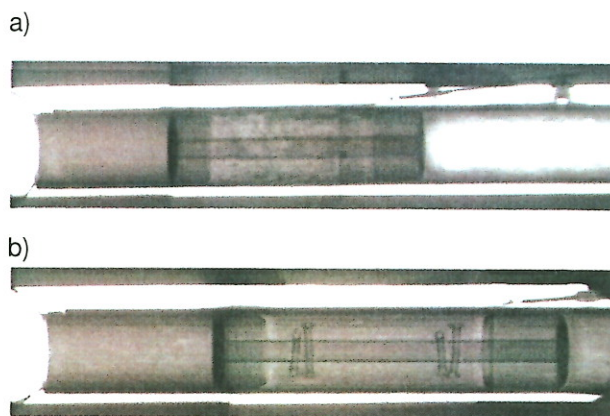
W niniejszym artykule przedstawiono wybrane ekspertyzy przeprowadzone w instytucie.

### Wybrane przykłady ekspertyz sądowych

Jedną z ekspertyz sądowych wykonanych przez Zakład Badań Materiałów Wybuchowych była analiza próbek pobranych z wyrzutni granatników dostarczonych do badań (ryc. 1). Miały one elementy (np. spłonki), w których mogły znajdować się materiały wybuchowe. Pierwszy etap badań stanowiły nieniszczące badania rentgenograficzne mające na celu uzyskanie informacji o obecności ciał obcych w rurach wyrzutni. Analizy rentgenogramów wykazały, że w przedniej części rur granatników znajdowały się ciała obce w postaci wąskich prętów. Na rycinach 2a–b przedstawiono rentgenogramy wyrzutni dostarczonych do badań.

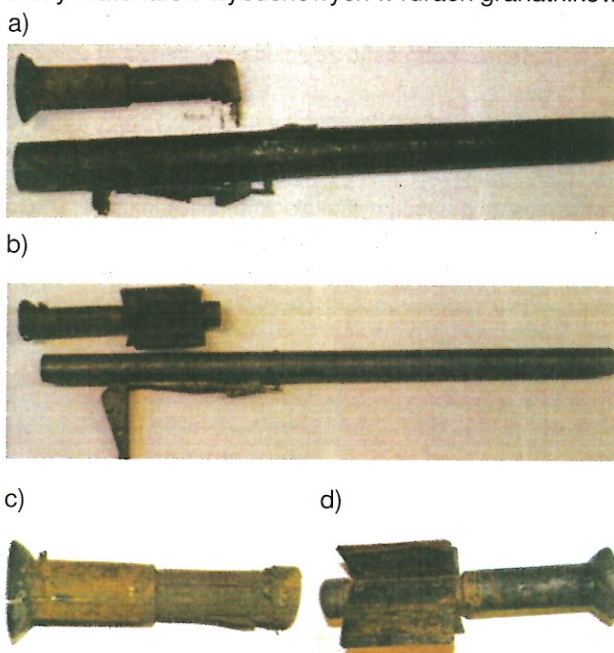


Ryc. 1. Granatnik dostarczony do badań.



Ryc. 2. Rentgenogramy prześwietlanych granatników.

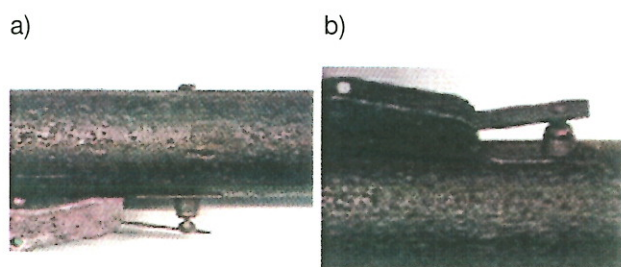
Kolejnym etapem badań był demontaż wyrzutni, który potwierdził zgodność z rysunkami konstrukcyjnymi i wymaganiami dotyczącymi badanego wyrobu. W rurach wyrzutni znajdowały się stabilizujące jej głowicę drewniane trzony (brzechwy) (ryc. 3a–d). W jednej z rur trzon był zaopatrzone w sprężynujące miękkie blachy, które rozwijają się po wystrzeleniu z wyrzutni (ryc. 3b,d). Natomiast nie zostały znalezione żadne ślady materiałów wybuchowych w rurach granatników.



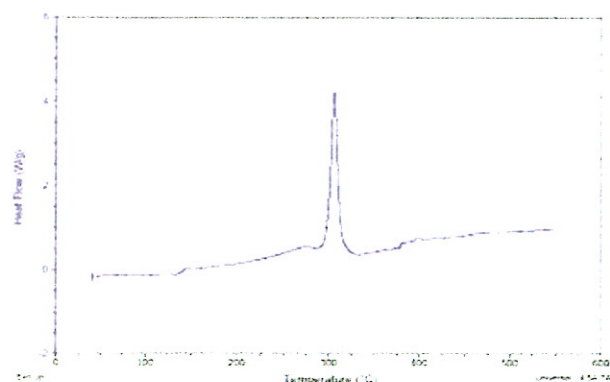
Ryc. 3. Elementy po demontażu a) i c) granatnika nr 1, b) i d) granatnika nr 2.

Ze zdemontowanych spłonek granatników (ryc. 4) pobrano próbki do badań w celu zidentyfikowania materiałów w nich zawartych. Analiza termiczna wykonana za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC) pozwoliła stwierdzić, że w spłonce granatnika nr 2 znajdowały się pozostałości (ślady) trójnitrrezorcynianu ołowiu (inicjującego materiału wybuchowego), o czym świadczy egzotermiczny pik rozkładu próbki z maksimum pików w temperaturze 305,9°C (wykres 1).





Ryc. 4. Słonki w badanych granatnikach nr 1(a) i nr 2 (b).



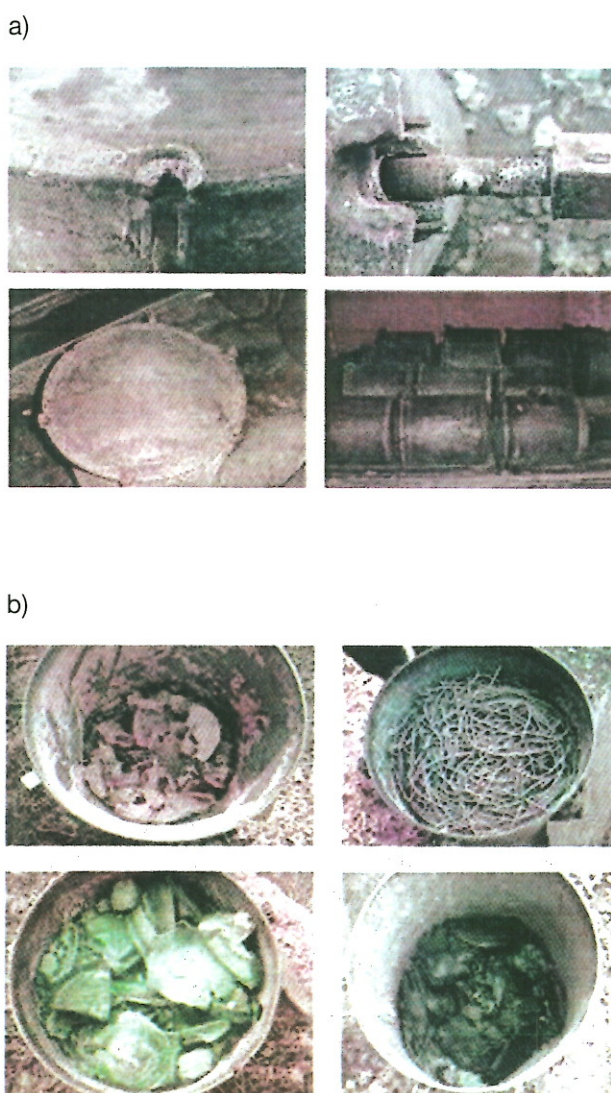
Wykres 1. Wynik analizy termicznej uzyskany z badania materiału pobranego ze słonki granatnika nr 2.

Tabela 1 Wartości temperatur charakterystycznych oraz ciepła przemiany fizykochemicznej materiału (trójnitrorezorcynianu ołowiu) pobranego ze słonki uzyskane za pomocą mikrokalorymetrii skaningowej DSC

Lp.	Parametr	Materiał ze słonki
1.	Temperatura piksu [°C]	305,9
2.	Temperatura onset [°C]	298,5
3.	Ciepło przemiany [J/g]	210,3

Ciepło rozkładu uzyskane w tej metodzie świadczy jedynie o śladowych ilościach trójnitrorezorcynianu ołowiu, który nie uległ rozkładowi, jak to przedstawiają wyniki w tabeli 1. Materiał wybuchowy nie miał w takim stanie możliwości inicjujących i nie stwarzał niebezpieczeństwa dla osób trzecich. Zatem element amunicji nie stanowił zagrożenia, miał on charakter muzealny. W związku z tym granatnik oraz materiał pobrany z wnętrza słonki nie stanowiły niebezpieczeństwa i nie były materiałem wybuchowym w rozumieniu ustawy o broni i amunicji [1].

Innym przykładem ekspertyzy wykonanej przez pracowników ZBMW jest zbadanie właściwości próbek prochów pod kątem bezpieczeństwa i możliwości ich utylizacji. Aby ocenić stan techniczny otrzymanych do badań próbek, dokonano przeglądu wizualnego mas prochowych i ich opakowań. Następnie wykonano badania oznaczania trwałości chemicznej próbek prochów oraz analizę termiczną za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego.

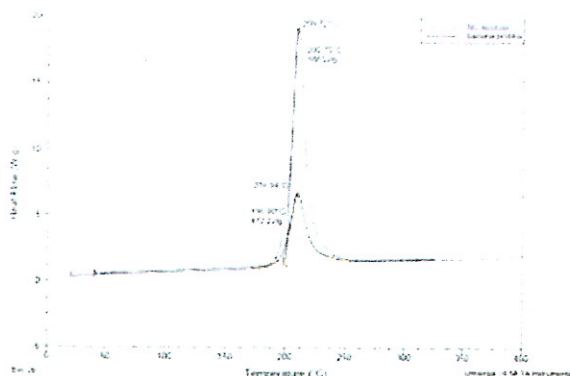


Ryc. 5. Stan pojemników i mas prochowych dostarczonych do badań.

Przeгляд wizualny pojemników z ziarnami prochowymi wykazał różnego typu nacieki i osady, ślady korozji na metalowych elementach opakowań oraz brak jednoznacznego oznakowania pojemników (ryc. 5a). Ziarna prochowe były natomiast zbrylone, przebarwione i miały wyraźne ślady uszkodzeń mechanicznych (ryc. 5b).

W celu oceny przemian zachodzących w otrzymanych próbkach zastosowano metodę analizy termicznej przy użyciu DSC. Wykonane analizy termiczne potwierdziły, że ziarna prochowe znajdujące się w pojemnikach były w stanie rozkładu. Na wykresie 2 przedstawiono krzywą DSC przykładowego badanego ziarna prochowego oraz wzorca nitrocelulozy w celu lepszego zobrazowania stanu rozkładu badanej próbki. Tabela 2 zawiera wartości temperatur charakterystycznych oraz ciepło przemiany fizykochemicznej badanego ziarna prochowego i wzorca nitrocelulozy.





Wykres 2. Wyniki analizy termicznej wzorca nitrocelulozy i przykładowej próbki ziarna prochowego z ekspertyzy.

Tabela 2 Wartości temperatur charakterystycznych oraz ciepło przemiany fizykochemicznej przykładowego ziarna prochowego dostarczonego do badań określone za pomocą DSC

Lp.	Parametr	Wzorzec nitrocelulozy	Badane ziarno prochowe
1.	Temperatura piku [°C]	209,7	209,9
2.	Temperatura onset [°C]	200,8	198,9
3.	Ciepło przemiany [J/g]	1663,0	472,2

Przeprowadzone badania wykazały, że ciepło przemiany ziarna prochowego dostarczonego do badań miało o wiele niższą wartość, co świadczyło o dużym stopniu rozkładu badanych prochów. Stan prochów pozwalał na ich transport, ale z zachowaniem szczególnej ostrożności, natomiast ze względu na niebezpieczeństwo towarzyszące utylizacji badanych materiałów należało ją prowadzić pod nadzorem, z zachowaniem zasad szczególnej ostrożności.

Ostatni przykład stanowi ekspertyza dotycząca dostarczonych do WITU elementów amunicji. Dowody rzeczowe w postaci nabojev rozczalono w celu pobrania próbek materiału do badań. Nabojęv poddane rozczaleniu znajdowały się w bardzo złym stanie technicznym, co przedstawiają ryciny 6 i 7.



Ryc. 6. Materiał pobrany z dowodu rzeczowego nr 1.



Ryc. 7. Materiał pobrany z dowodu rzeczowego nr 2.



Ryc. 8. Łuski rozczalonych nabojev po oczyszczeniu.

Po rozczaleniu nabojev stwierdzono, iż prawdopodobnie znajduje się w nich proch nitrocelulozowy. Po oczyszczeniu łusek za pomocą 0,1% HCl możliwe było odczytanie roku produkcji nabojev. Większość elementów została wyprodukowana pod koniec lat czterdziestych ubiegłego wieku (ryc. 8).

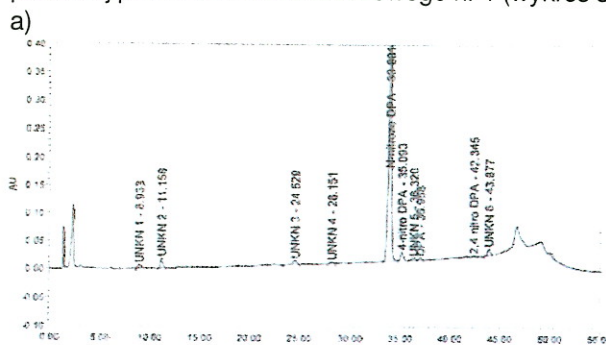
Wstępna analiza wykonana metodą kalorymetryczną potwierdziła, że jest to miotający materiał wybuchowy. Zmierzone ciepła spalania oraz prędkości palenia pobranego materiału przedstawiono w tabeli 3 i porównano z wzorcowym materiałem odniesienia – prochem nitrocelulozowym.

Tabela 3 Wyniki prędkości palenia i ciepła spalania badanych materiałów

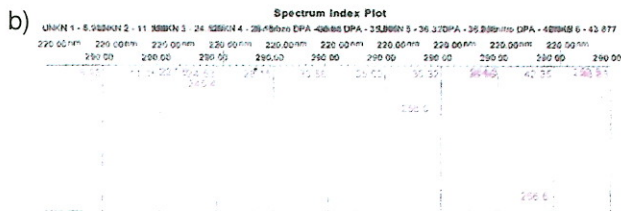
Badany dowód	Prędkość palenia [s]	Ciepło spalania [J/g]	Prędkość palenia [s] wzorca prochu NC	Ciepło spalania [J/g] wzorca prochu NC
1	0,8717	3401	1,0584	4178
2	0,8676	3417		

Po dokonaniu analiz stwierdzono dużą prędkość palenia, wysokie parametry kaloryczne oraz parametry zbliżone do wzorca prochu nitrocelulozowego. Badania potwierdziły, iż jest to miotający materiał wybuchowy – proch nitrocelulozowy. Oznaczone parametry niższego ciepła spalania oraz wyższej prędkości palenia mogą świadczyć o rozkładzie pobranego materiału.

W celu pełnej identyfikacji oraz stwierdzenia zaawansowania procesu starzenia wykonano badania chromatograficzne na podstawie STANAG 4620 [5]. Poniżej przedstawiono przykładowy chromatogram pobranej próbki z dowodu rzeczowego nr 1 (wykres 3).







**Wykres 3.** a) Przykładowy chromatogram prochu nitrocelulozowego pobranego z dowodu rzeczowego 1 zawierającego jako stabilizator difenylaminy w stanie prawie całkowitego rozkładu, b) widma UV zidentyfikowanych i niezidentyfikowanych produktów rozkładu głównego stabilizatora difenylaminy.

Chromatogramy oraz widma UV porównano z bazą wzorców i stwierdzono, iż pikami widocznymi na przykładowym chromatogramie (próbka pobrana z dowodu rzeczowego nr 1) są: difenylamina oraz produkty jej rozkładu: N-nitrozodifenylamina, 2,4-dinitrodifenylamina, 2-nitrodifenylamina oraz 4-nitrodifenylamina. Następnie na podstawie danych chromatograficznych obliczono zawartość poszczególnych składników. W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań próbek pobranych z dowodów rzeczowych 1 oraz 2. Analizy potwierdziły obecność często stosowanego w tego rodzaju prochach nitrocelulozowych stabilizatora difenylaminy oraz produktów jej rozkładu, a także brak innych dodatków.

**Tabela 4** Wyniki zawartości stabilizatora oraz produktów jego rozkładu w dowodach rzeczowych 1 oraz 2 obliczone na podstawie danych chromatograficznych

Dowód rzeczowy	Stabilizator [%]		Produkty rozkładu stabilizatora [%]		
	DPA	N-nitrozo DPA	2-nitro DPA	4-nitro DPA	
1	0,01	0,91	0,08	0,06	
2	0,13	0,42	0,04	0,09	

Podsumowując – analizy HPLC oraz kalorymetria potwierdziły, iż w pobranych nabożach znajdował się proch nitrocelulozowy w stanie rozkładu, o czym świadczy duża zawartość N-nitrozodifenylaminy oraz pojawienie się innych składników rozkładu: 2- oraz 4-nitrodifenylaminy, przy jednoczesnej nikomej zawartości głównego stabilizatora difenylaminy. Zawartość głównego stabilizatora nie może być mniejsza niż 0,2%, gdyż niższa jego ilość w prochu może doprowadzić do niekontrolowanego zadziałania tego rodzaju materiału (samozapłonu). Wykryta znikoma zawartość głównego stabilizatora czyni badane prochy jeszcze bardziej niestabilnymi i niebezpiecznymi. Osoba mająca taki materiał mogłaby (nawet nieświadomie) narazić osoby trzecie na utratę zdrowia, a nawet życia.

## Wnioski

Zastosowanie nowoczesnych technik analitycznych pozwala na uzyskanie szybkiej informacji na temat

istotności elementów amunicji poddanych badaniu w myśl ustawy o broni i amunicji.

Wstępna analiza rentgenograficzna umożliwia prześwietlenie badanego środka bojowego bądź jego elementu, bez konieczności jego rozczalania lub rozkręcania. Niezwykle ważna jest ocena stanu i zawartości danego środka bojowego lub jego elementu, ponieważ pozwala na podjęcie dalszych decyzji dotyczących pobrania próbki do badań chemicznych. Badanie rentgenograficzne umożliwia również ustalenie budowy danego środka bojowego, zwłaszcza podczas ekspertyz dotyczących starej amunicji bądź też takiej, która nie ma żadnej dokumentacji technicznej.

Analiza termiczna pozwala na uzyskanie informacji, czy poddana badaniu próbka jest materiałem wybuchowym. Natomiast analiza za pomocą HPLC umożliwia dokładną identyfikację badanej próbki oraz oznaczenie jakościowej i ilościowej zawartości związków w niej.

Przedstawione przykłady przeprowadzonych ekspertyz potwierdzają możliwości WITU w zakresie identyfikacji materiałów wybuchowych lub elementów je zawierających. Dzięki pracy zespołowej pracowników z Zakładu Badań Materiałów Wybuchowych, ich wiedzy i doświadczeniu opinie i odpowiedzi na pytania sądowe przygotowywane są w profesjonalny sposób. Urządzenia analityczne pozwalają na właściwą i szybką identyfikację materiałów wybuchowych i przedmiotów je zawierających. Jedynie dostarczenie próbek sprawy do badań (nawet w ilościach miligramowych) przez organ zamawiający ekspertyzy pozwala na wykonanie pełnej i profesjonalnej ekspertyzy sądowej.

## Źródła rycin, tabel i wykresów

Rys. 1–8, wykr. 1–3, Tabele 1–4: autorzy

## Bibliografia

1. Ustawa o broni i amunicji z dnia 21 maja 1999 r., Dz.U. 1999 Nr 53, poz. 549.
2. Borusewicz R.: A review of methods of preparing samples for chromatographic analysis for the presence of organic explosive substances, „Problems of Forensic Science” 2007, 69, 5–29.
3. Bunyan P., Baker C., Turner N.: Application of heat conduction calorimetry to high explosive, „Termochimica Acta” 2003, 401, 9–16.
4. Whelan D.J., Spear R.J., Read R.W.: The thermal decomposition of some primary explosives as studied by differential scanning calorimetry, „Termochimica Acta” 1984, 149–163.
5. STANAG 4620, Explosives, nitrocellulose-based propellants, stability test procedures and requirements using stabilizer depletion, North Atlantic Treaty Organization, październik 2008.