

mgr inż. Łukasz Matyjasek
mgr Wiktor Dmitruk
mgr inż. Łukasz Cichosz
Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Policji

Badania pozostałości poreakcyjnych materiałów pirotechnicznych – cz. 1: Generatory dymów

Streszczenie

Publikacja zawiera przegląd danych literaturowych dotyczących metod generowania pirotechnicznego dymów z uwzględnieniem składu chemicznego powszechnie wykorzystywanych mieszanin dymotwórczych, a w szczególności specyfikacji barwników stosowanych w produktach pirotechnicznych. Na przykładzie przebadanych 79 generatorów dymów omówiona została budowa tych urządzeń, sposób inicjowania zapłonu oraz możliwości identyfikacji pozostałości powstających w wyniku ich użycia. Badania mieszanin dymotwórczych wykonane zostały z wykorzystaniem technik chemii klasycznej, spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR), mikroskopii elektronowej (SEM-EDX) oraz chromatografii gazowej-spektrometrii mas (GC-MS). Analizy wykazały, że 2-metyloantrachinon jest najczęściej używany do generowania dymów białych, sadza – do dymów czarnych, barwniki chinolinowe do dymów żółtych, ftalocyjanina miedziowa do dymów niebieskich, a barwniki antrachinonowe dla pozostałych kolorów.

Technika GC-MS okazała się skutecznym narzędziem analitycznym zarówno do identyfikacji barwnika masy dymotwórczej, jak i do wykrywania jego śladów na różnych powierzchniach, powstałych wskutek użycia generatora dymu.

Słowa kluczowe: pirotechniczne generowanie dymów, masy dymotwórcze, barwniki azowe, barwniki antrachinonowe, barwniki trifenylometanowe, barwniki difenylometanowe, barwniki ftalocyjaninowe, barwniki tiazynowe, barwniki chinolinowe

1. Wstęp

Szeroka dostępność oraz wysoka popularność materiałów pirotechnicznych sprawia, że wielokrotnie są one używane niezgodnie z przeznaczeniem, przede wszystkim w trakcie meczów lub innych imprez sportowych albo rzadziej np. do zainicjowania pożaru. Ustawa z dnia 20 marca 2009 r. o bezpieczeństwie imprez masowych w artykule 59 penalizuje wnoszenie i posiadanie broni i amunicji, materiałów pożarowo niebezpiecznych lub innych niebezpiecznych przedmiotów, a także materiałów pirotechnicznych. Rzeczywistość stadionowa jednak jest taka, że materiały pirotechniczne – przede wszystkim flary sygnałacyjne kolorowych ogni i generatory dymów – są powszechnie odpalane w trakcie meczów. Pomimo obowiązujących zakazów prawnych i nakładania zakazów stadionowych proceder ten wciąż funkcjonuje i bardzo często „oprawa świetlna” wyrywa się spod kontroli, potencjalnie stwarzając zagrożenie dla zdrowia lub życia uczestników imprezy. Przykładową sytuację tego typu przedstawia rycina 1 (fotografia



Ryc. 1. Finał Pucharu Polski w piłce nożnej w 2018 r., Stadion Narodowy.



Ryc. 2. Pozostałości wypalonego generatora zielonego dymu.



Ryc. 3. Jednorazowy fartuch z nalotem zielonej substancji.

wykonana podczas finału Pucharu Polski w piłce nożnej w 2018 r.).

Problem ten przekłada się na zlecenia badań kierowane do policyjnych laboratoriów kryminalistycznych, których podstawowym celem jest powiązanie pozostałości wypalonych wyrobów pirotechnicznych ujawnionych na miejscu zdarzenia z konkretną, zatrzymaną osobą. W przypadku pracowni badań chemicznych oznacza to konieczność wykonania analizy śladowej próbek pobranych najczęściej z odzieży lub dłoni podejrzanego pod kątem obecności charakterystycznych produktów spalania mieszanin pirotechnicznych. Przykładowy materiał badawczy skierowany do Zakładu Chemii CLKP w sprawie związanej z użyciem generatorów dymu przedstawiono na rycinach 2 i 3.

Ogólne informacje o budowie i zasadzie działania pirotechnicznych generatorów dymu oraz składzie mieszanin dymotwórczych są dostępne w literaturze, jednakże problematyka analizy chemicznej produktów spalania tych materiałów w aspekcie badań kryminalistycznych, zwłaszcza stosowanych w nich barwników organicznych, jest poruszana bardzo rzadko w fachowym piśmiennictwie. Brak jest również danych na temat tego, jakie barwniki spośród dużej liczby nadających się do potencjalnego wykorzystania są stosowane w praktyce w wyrobach aktualnie dostępnych na rynku. W związku z powyższym w Zakładzie Chemii CLKP podjęto realizację projektu badawczego, którego celem było m.in. stworzenie bazy danych zawierającej informacje o budowie i składzie chemicznym materiałów pirotechnicznych dostępnych w wolnej sprzedaży, opracowanie metody analitycznej do wykrywania śladów substancji (głównie barwników) po ich użyciu oraz uzupełnienie bibliotek widm MS i IR istotnych analizów.

2. Metody pirotechnicznego generowania dymów

2.1. Dym biały

Sposoby pirotechnicznego wytwarzania białego dymu, ze względu na pochodzenie czynnika tworzącego dym, można podzielić na dwie grupy, w których:

- substancja dymotwórcza zawarta jest w mieszaninie pirotechnicznej,
- substancja dymotwórcza powstaje w procesie spalania tej mieszaniny.

Pierwsza z grup dotyczy substancji, które w warunkach spalania mieszaniny ulegają sublimacji, a następnie resublimują, tworząc dym. Substancje te mogą stanowić związki organiczne (np. antracen, kwas cynamonowy, kwas tereftalowy, 2-metyloantrachinon) lub nieorganiczne (chlorek amonu). Ciepło niezbędne dla odparowania substancji dymotwórczej zapewnia egzotermiczna reakcja spalania, w której paliwem może być sama substancja dymotwórcza (mamy wtedy do czynienia z procesem częściowego spalania i częściowej sublimacji) lub inny, nietlony składnik mieszaniny (np. laktoza). Jako utleniacz w praktyce prawie zawsze stosowany jest chloran potasu.

W drugiej z wymienionych grup mieszanin czynnikiem dymotwórczym jest nieorganicznym produktem spalania masy pirotechnicznej. Oczywiście w produktach spalania praktycznie każdej mieszaniny pirotechnicznej znajdują się związki nieorganiczne odpowiedzialne za powstawanie większych lub mniejszych ilości dymu, jednakże naprawdę wysoką skuteczność dymienia zapewniają produkty spalania charakteryzujące się silną higroskopijnością, tworzące w powietrzu mgłą kropelek roztworu wodnego. Przykłady stanowią chlorek cynku (II), powstający w trakcie spalania mieszanin na bazie związków chloroorganicznych i tlenku cynku i/lub cynku metalicznego, oraz tlenek fosforu (V), będący produktem spalania mas zawierających fosfor. Ponieważ wagowo zasadniczą część powstającego dymu pochodzi nie z samej masy, lecz z wilgoci zawartej w atmosferze, mieszaniny tego typu należą do najbardziej wydajnych środków tworzenia dymów zasłonowych. Ich skuteczność powiązana jest rzecz jasna z wilgotnością względną powietrza. Przykładowy skład takiej mieszaniny, będącej jednocześnie interesującym przypadkiem użycia utleniacza niezawierającego tlenu, przedstawiono poniżej:

- heksachloroetan – 53%,
- cynk – 44%,
- tlenek magnezu – 3%.

2.2. Dym czarny

Praktycznie jedynym czynnikiem dymotwórczym współcześnie spotykanych mieszanin pirotechnicznych czarnego dymu jest sadza, wytwarzana w procesie niepełnego spalania paliwa organicznego. Przykładowy skład mieszaniny tego typu przedstawiono poniżej:

- chloran potasu – 55%,
- antracen – 45%.

2.3. Dymy barwne

Wszystkie obecnie stosowane metody pirotechnicznego generowania dymów barwnych wykorzystują efekt sublimacji/resublimacji barwników organicznych, analogicznie do sposobu przedstawionego przy opisie dymów białych. Żadna z proponowanych historycznie metod wykorzystujących barwne związki nieorganiczne, wprowadzane do mieszaniny pirotechnicznej lub powstające w trakcie jej spalania, nie dała zadowalających rezultatów.

W pewnym uproszczeniu skład typowej masy barwnego dymu można przedstawić następująco:

- mieszanina termiczna – 50%,
- barwnik – 50%.

Przez pojęcie „mieszanina termiczna” należy rozumieć układ pirotechniczny paliwo–utleniacz spełniający określone wymagania użytkowe. Ciepło spalania takiego układu z jednej strony musi być na tyle duże, aby umożliwić sublimację substancji barwiącej i zapewnić samopodtrzymalność reakcji, z drugiej jednak strony temperatura spalania nie może być zbyt wysoka, gdyż skutkowałoby to termicznym rozpadem barwnika. Mieszanina termiczna powinna również dawać możliwie dużą ilość produktów gazowych przy małej ilości stałego żużla o porowatej strukturze, pozwalającego na swobodną migrację par barwnika. Najczęściej proponowany w literaturze układ to chloran potasu/laktoza w proporcji wagowej bliskiej 3 do 2, aczkolwiek spotyka się również informacje o stosowaniu układu chloran potasu/siarka. Czasami do masy barwnego dymu wprowadzane są domieszki substancji obniżających temperaturę spalania i zwiększających stabilność chemiczną mieszaniny w trakcie przechowywania, np. wodorowęglan sodu oraz wypełniacze, takie jak talk lub ziemia okrzemkowa.

Należy podkreślić, że dla uzyskania barwnego dymu dobrej jakości konieczne jest, aby spalanie masy pirotechnicznej zachodziło w warunkach chroniących przed dostępem powietrza, tj. wewnątrz korpusu świecy dymnej. Konstrukcja świecy powinna również zapewniać dostateczne schłodzenie strumienia produktów spalania przed ich wyrzuceniem do atmosfery. W razie niespełnienia tych warunków dochodzi do samozapłonu par barwnika w kontakcie z powietrzem,

skutkującego utratą koloru i powstawaniem sadzy. Uwaga ta dotyczy również dymów białych wytwarzanych w procesach sublimacji związków organicznych.

3. Barwniki stosowane w mieszaninach dymotwórczych

Przed podjęciem rozważań odnośnie do wymagań dla barwników do mas dymotwórczych warto poruszyć kwestie nomenklatury. Barwnik może być jednoznacznie zdefiniowany przy użyciu nazwy chemicznej, jednakże złożoność budowy czyni takie nazewnictwo niepraktycznym, z wyjątkiem najprostszych cząsteczek (np. p-aminoazobenzen). W literaturze najczęściej można spotkać się z nazwami zwyczajowymi (np. chinizaryna, rodamina) lub użytkowymi (np. Solvent Yellow 56, Disperse Red 9).

Nazwy zwyczajowe czasami mają jednoznaczną konotację (np. chinizaryna), często jednak wykazują charakter generyczny. W takich sytuacjach na konkretny związek wskazują dodatkowe indeksy; przykładowo nazwy rodamina B, rodamina 6G, rodamina 123 odnoszą się do trzech różnych związków z grupy barwników ksantenowych. Jest to o tyle ważne, że czasami niewielka modyfikacja w cząsteczce barwnika, odzwierciedlona zmianą indeksu w nazwie zwyczajowej, czyni związek zupełnie nieprzydatnym do pirotechnicznego wytwarzania dymu. Przykładem może być żółcień chinolinowa, występująca w odmianach WS (Water Soluble) i SS (Spirit Soluble), gdzie odmianę WS wyróżnia wprowadzona do cząsteczki grupa $-SO_3Na$, nadająca związkowi rozpuszczalność w wodzie, lecz jednocześnie pozbawiająca go lotności, niezbędnej dla termosublimacyjnych procesów uzyskiwania dymu. Sytuację dodatkowo komplikuje możliwość występowania niektórych barwników w formie zasadowej lub pod postacią różnych soli, np. rodamina B handlowo dostępna jest jako zasada lub chlorowodorek, przy czym każda z tych form wykazuje odmienne właściwości w aspekcie zastosowania w masach dymotwórczych.

Nazwy użytkowe barwników zwykle mają budowę trójczłonową, składającą się z określenia cechy technologicznego procesu barwienia, w którym dana substancja znajduje zastosowanie (Direct, Solvent, Disperse, Acid, Reactive, itp.), nazwy koloru oraz numeru porządkowego w danej grupie. Należy pamiętać, że jeden i ten sam barwnik może mieć przypisane odmienne nazwy użytkowe, różniące się nawet wskazaniem koloru, np. terminy Solvent Blue 90, Disperse Blue 72 i Solvent Violet 13 oznaczają tę samą substancję: 1-hydroksy-4-(4-metyloanilino)antrachinon. Biorąc pod uwagę powyższe komplikacje, aby uniknąć nieporozumień np. przy zamawianiu odczynników, warto posługiwać się jednoznacznym numerem CAS (Chemical Abstract Service) lub CI (Colour Index).

Podstawowym wymaganiem dla barwników stosowanych do mas pirotechnicznych barwnych dymów jest zdolność do sublimacji w temperaturze spalania masy, z jak najmniejszym udziałem reakcji rozkładu. Wymóg

ten eliminuje barwniki o dużych masach cząsteczkowych, jak również te, które mają postać nielotnych soli metali (np. R-SO₃Me, R-OMe). Dla odmiany sole, w których barwnik występuje w postaci kationu, mogą dawać dym dobrej jakości (np. rodamina B, błękit metylenowy).

Niektóre zdolne do sublimacji barwniki cechują się dużą podatnością na utlenianie lub katalityczny rozkład w kontakcie ze stałymi, gorącymi produktami spalania mieszaniny pirotechnicznej. W takich przypadkach dobry jakościowo dym można uzyskać tylko wtedy, gdy urządzenie dymotwórcze ma konstrukcję pozwalającą na szybkie odparowanie i schłodzenie par barwnika, przy ograniczonym do minimum czasie kontaktu z gorącym żużlem. Realizuje się to przez nadanie masie pirotechnicznej formy granulowanej lub cylindrycznej z osiowo wykonanym otworem oraz zastosowanie elementów odbierających ciepło, takich jak metalowe siatki lub perforowane tuleje.

Kolejny wymóg stawiany barwnikom mas dymnych to kompatybilność z pozostałymi składnikami mieszaniny. Ponieważ mieszaniny pirotechniczne na bazie chloranu potasu są niestabilne w obecności kwasów, barwniki o kwaśnym odczynie stosowane są jedynie przy jednoczesnym wprowadzeniu do składu masy substancji alkalinizujących, np. węglanów. Uwaga ta dotyczy np. chlorowodoru rodminy B, którego wodny roztwór wykazuje wartość pH w przedziale 2÷3. Tendencję do zachodzenia samorzutnych reakcji egzotermicznych w obecności wilgoci, potencjalnie skutkujących samozapłonem masy, zaobserwowano również dla mieszanin zawierających auraminę O, w których efekt cieplny przypisano bliżej nieokreślonej reakcji między auraminą a laktozą (Henry, Eppig, 1945).

Dalsze ograniczenia nakłada wymóg możliwie małej toksyczności powstającego dymu. Na przestrzeni lat zaobserwować można stopniowy wzrost świadomości zagrożeń w tym zakresie, skutkujący wycofywaniem z użycia niektórych barwników, np. benzantronu czy Vat Yellow 4. Przedstawiane w starych publikacjach opisy mas dymotwórczych na bazie takich silnie toksycznych substancji jak siarczek arsenu lub siarczek kadmu obecnie budzą już tylko zdumienie.

Liczba dotychczas zsyntezowanych barwników jest tak duża, że nawet po uwzględnieniu powyższych ograniczeń pozostaje wiele substancji potencjalnie użytecznych do pirotechnicznego wytwarzania dymu. W tabeli 1 wymieniono barwniki proponowane w tym celu w literaturze, podzielone dla lepszej przejrzystości na klasy pod kątem budowy chemicznej.

Na uwagę wśród wymienionych substancji zasługuje ftalocyjanina miedziowa, którą ze względu na nierozpuszczalność we wszystkich typowych rozpuszczalnikach należy klasyfikować raczej jako pigment niż barwnik. Jest to jedyny organiczny związek stosowany w pirotechnice do barwienia dymu zawierający atom metalu (Cu).

Niektóre formuły mas dymotwórczych zawierają dwa barwniki. Najczęściej dotyczy to dymów koloru zielonego, uzyskiwanych z kombinacji barwnika niebieskiego i żółtego, oraz dymów fioletowych, tworzonych z połączenia barwy niebieskiej i czerwonej.

4. Analiza rynku materiałów pirotechnicznych

W zainteresowaniu autorów pozostawały przede wszystkim takie generatory dymów, które zgodnie z instrukcją użycia pozwalały na trzymanie urządzenia w trakcie jego palenia w dłoniach bądź też dawały taką możliwość techniczną. Na polskim rynku funkcjonuje znaczna liczba sklepów i hurtowni, które prowadzą obrót materiałami pirotechnicznymi. Po zapoznaniu się z ogólnodostępną ofertą wybrano oferenta, który gwarantował największą różnorodność asortymentu. Ze względu na dość enigmatyczne nazwy handlowe nie było możliwości weryfikacji przed dokonaniem zakupu, czy wszystkie z zakupionych pozycji spełniały kryterium możliwości „użycia niezgodnego z przeznaczeniem”. W celu grupowania i klasyfikacji pozyskanych materiałów pirotechnicznych, a także na poczet późniejszego gromadzenia i przetwarzania informacji wytworzono narzędzie informatyczne w postaci bazy danych przebadanych produktów.

Pozyskane materiały pirotechniczne podzielono na następujące grupy: flary, flary sygnalizacyjne, stroboskopy, generatory dymu, fontanny pirotechniczne, pochodnie pirotechniczne i petardy błyskowe. Część materiałów stanowiła zestawy o różnych efektach barwnych, spośród których każdy element różniący się barwą potraktowano jako odrębny egzemplarz. Każdy z egzemplarzy został poddany badaniom makroskopowym, w trakcie których przede wszystkim zarejestrowano w formie zdjęć wygląd produktu, tak aby umożliwić odczytanie informacji na temat użytkowania, masy netto materiału wybuchowego (NEC) oraz składu chemicznego deklarowanego przez producenta.

Po zarejestrowaniu w bazie produkty były poddawane badaniom makroskopowym, które obejmowały analizę charakterystyki produktu i ustalenie sposobu inicjowania zapłonu. Po rozcaleniu wyrobów ważono masę pirotechniczną, a jej próbki pobierano do dalszych badań instrumentalnych w celu określenia składu chemicznego.

Do badań wytypowano 79 różnych generatorów dymów, przykładowy wygląd produktu przedstawiono na rycinie 4.

5. Budowa generatora dymów

Większość przebadanych generatorów dymów zawierała mieszaninę dymotwórczą w formie cylindrycznego ładunku w obudowie tekturowej, zamkniętej korkiem z materiału mineralnego z osiowo wykonanym otworem umożliwiającym zapłon mieszaniny i ujście produktów spalania. Generatory o większych gabarytach miały tekturowe przestony z kilkoma otworami, czasami ulokowane po obu stronach wyrobu. Konsystencja

mieszanin wahała się od luźnej, w formie foliowych pakietów z sypką mieszaniną, aż do silnie sprasowanej, typowej dla wyrobów o największych masach (w tym przypadku zazwyczaj wypraska dodatkowo miała wzdłużny, osiowy otwór). Rzeczywista ilość masy pirotechnicznej w przebadanych wyrobach zawierała się w przedziale od 6,9 g do 394 g i z reguły była niższa niż wartość NEC podawana przez producenta, mieszcząca się w granicach od 10 g do 450 g.

Mechanizm zapłonowy wyrobów najczęściej miał postać krótkiego odcinka lontu typu *Visco* lub zapału

tarciowego z potarką, rzadziej zapału tarciowego z drutem lub sznurkiem. Na tym tle wyróżniły się dwa spośród badanych typów wyrobów. Pierwszy, przedstawiony na rycinie 5, zawierał zapał piezoelektryczny zbudowany z generatora impulsu elektrycznego, przypominającego wyglądem i zasadą działania generatora spotykane powszechnie w zapalniczkach gazowych, połączonego z miedzianymi izolowanymi przewodami, zakończonymi główką zapalczą. Sama główka stanowiła konstrukcję dość nietypową, bo bezmostkową, redukującą się po usunięciu masy pirotechnicznej

Tabela 1. Zestawienie barwników stosowanych według literatury do produkcji mieszanin dymotwórczych.

Kolory	Barwniki							
	azowe	antrachinonowe	trifenylometanowe	difenylometanowe	nitrowe	ftalocyjaninowe	tiazynowe	chinolinowe
żółty	p-aminoazobenzen	Vat Yellow 4, CI 59100						żółcień chino- linowa, CI 47000
	Solvent Yellow 56 (N,N-dietylamino- azobenzen), CI 11021	alizaryna		aurami- na O, CI 41000	p-nitro- anilina			
czerwony	czerwień paranitro- anilinowa (Pigment Red 1), CI 12070	Disperse Red 11, CI 62015	rodamina B – związek z podgrupy barwników ksantenowych, CI 45170					
	Sudan Red G (Solvent Red 1), CI 12150							
	Oil Red O (Solvent Red 27), CI 26125	Disperse Red 9 (1-metyloami- no-antrachi- non), CI 60505						
zielony		Solvent Green 3, CI 61565	zieleń malachitowa					
niebieski		Solvent Blue 36, CI 61551	Victoria Blue BO (Solvent Blue 5), CI 42595:1			ftalocy- janina miedzio- wa, CI 74160	błękit metylo- nowy	
		Oil Blue 35, CI 61554						
		Disperse Blue 14, CI 61500						
brązowy	chryzoidyna							
fioletowy		Solvent Violet 13, CI 60725	fiolet krystaliczny					
		Solvent Violet 47, CI 61690						
pomarań- czowy	Sudan I (Solvent Yellow 14), CI 26000	chinizaryna						

po prostu do pary skręconych, prostopadle ściętych przewodów. Masa zapalczą główki bazowała na mieszaninie tlenku ołowiu (IV) z krzemem. Drugi, oryginalny typ generatora dymu stylizowany był na granat ręczny i miał zapłonnik kontrolowany dźwignią spustową (ryc. 6). Mechanizm zapłonowy uruchamiany był przez zwolnienie plastikowej dźwigni spustowej, napędzanej sprężyną, zablokowanej w położeniu transportowym z zawleczką z kółkiem. W odróżnieniu od typowych granatów ręcznych dźwignia spustowa nie współpracowała jednak z iglicą powodującą zbiecie spłonki zapalającej, lecz łączyła się ze stalowym drutem zapłonnikar tarciowego. Silna sprężyna dźwigni i jej duży skok zapewniały efekt analogiczny do energicznego szarpnięcia cięgła zapłonnikar ręką.

6. Analiza mas dymotwórczych i śladów po ich spalaniu

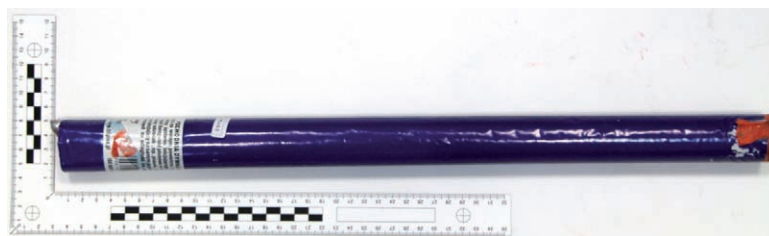
Badania składu chemicznego dymotwórczych mieszanin pirotechnicznych zostały wykonane technikami spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera z metodą całkowitego wewnętrznego odbicia (FTIR-ATR), mikroskopii elektronowej ze spektrometrem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX) oraz techniką chromatografii gazowej ze spektrometrem mas (GC-MS). Ostatnią z tych technik uznano za szczególnie przydatną do identyfikacji i wykrywania barwników organicznych zdolnych do sublimacji w podwyższonej temperaturze.

Badania obejmowały nie tylko próbki pobrane z generatorów, lecz także ślady po ich użyciu zebrane

podczas testów poligonowych. Próby poligonowe prowadzono, odpalając urządzenia dymotwórcze zgodnie z umieszczoną na nich instrukcją obsługi. Podczas spalania urządzenia leżały na powierzchni gruntu lub trzymane były w dłoni przez operatora, jeżeli zezwalała na to ich instrukcja użycia. W przypadku wyrobów spalanych na gruncie próbki do badań laboratoryjnych pobierano na wycinki białej tkaniny bawełnianej o powierzchni rzędu 100 cm² przez zanurzenie tkaniny w strumieniu dymu w odległości kilkunastu centymetrów od wylotu świecy, na czas kilku sekund. Przykładową czynność próbkowania przedstawiono na rycinie 7.

W przypadku świec trzymany w dłoni do dalszych badań zabezpieczano odzież wierzchnią operatora. Próbki pobrane na wycinki tkaniny lub odzież były pakowane do polietylenowych torebek z zapięciem strunowym. W celu przygotowania próbek analitycznych do badań metodą GC-MS wycinki tkanin lub zabrudzone obszary odzieży ekstrahowano w warunkach laboratoryjnych chloroformem.

Podczas prób poligonowych obserwowano sporadycznie wady funkcjonowania generatorów w postaci zapalania się strumienia dymu lub niesprawności zapłonników tarciowych (zrywanie cięgieł, rozginanie się kótek). W przypadku generatora białego dymu o symbolu TXF 651 próba odpalenia za każdym razem kończyła się gwałtowną eksplozją połączoną z rozerwaniem tekturowego korpusu urządzenia. Prawdopodobnej przyczyny można upatrywać tu w specyficznym składzie mieszaniny dymotwórczej: jako czynnik tworzący dym



Ryc. 4. Generator dymu niebieskiego z lontowym systemem odpalania.



Ryc. 5. Generator dymu z piezoelektrycznym systemem odpalania.



Ryc. 6. Generator dymu z tarciovym systemem odpalania i dźwignią spustową.



Ryc. 7. Pobieranie próbki do badań ze strumienia dymu.

zastosowany został heksachloroetan – substancja o wysokiej lotności; tekturowy korpus wyrobu nie stanowił dostatecznego zabezpieczenia przed sublimacją heksachloroetanu, zatem z czasem mieszanina dymotwórcza mogła zmienić skład, przekształcając się w mieszaninę chloranu potasu, skrobi i siarki o wyraźnie zaznaczonych właściwościach wybuchowych. Niezależnie od przyczyny efekt jest pouczający – przypomina, że mieszaniny dymotwórcze stanowią, tak jak wszystkie inne mieszaniny pirotechniczne, odmianę materiałów wybuchowych i nawet tak pozornie niegroźne wyroby jak świece dymne mogą w pewnych sytuacjach stworzyć zagrożenie dla zdrowia użytkownika.

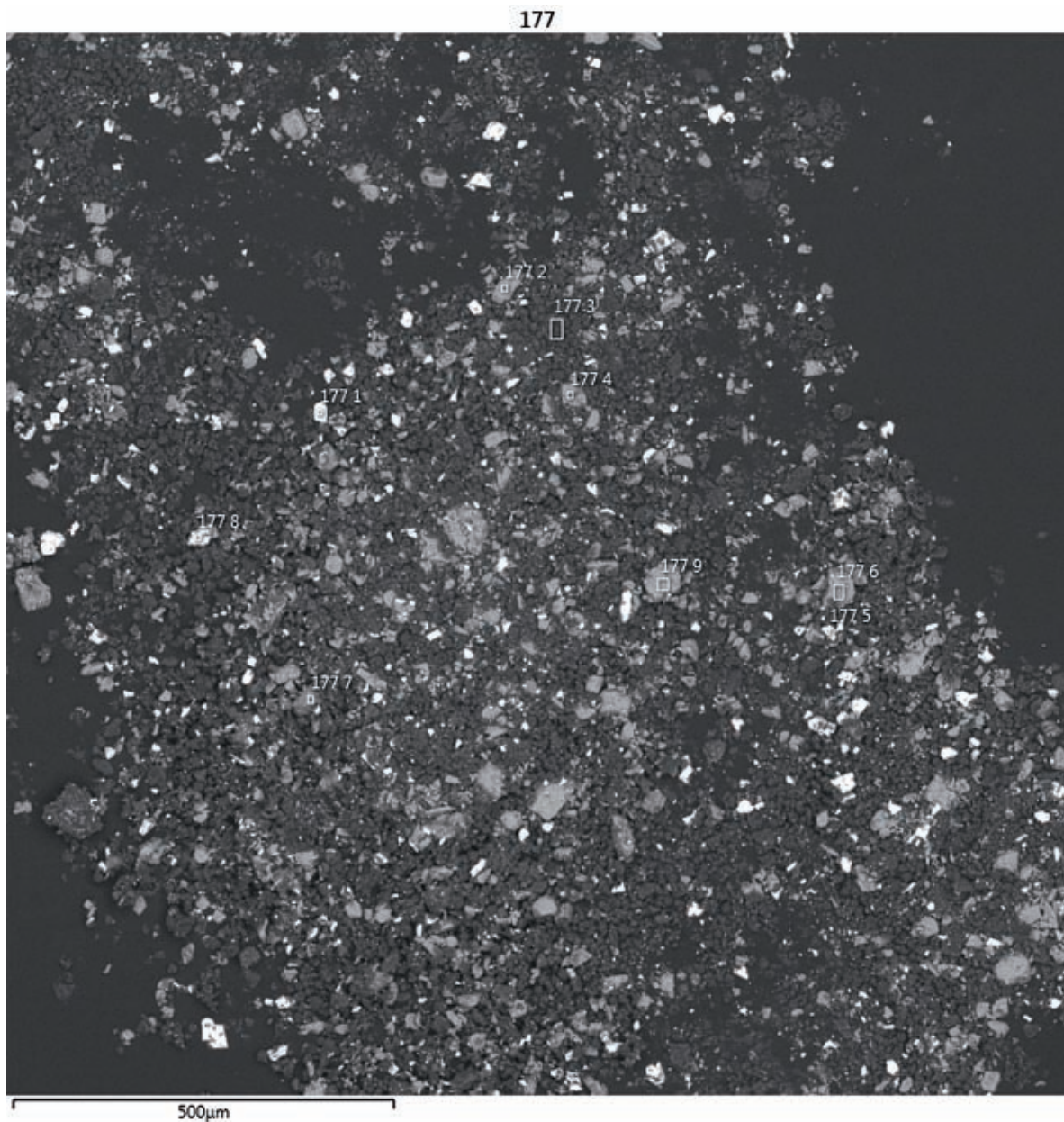
6.1. SEM-EDX

Mikroskopia elektronowa sprzężona z energodyspersyjną detekcją promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX) okazała się przydatnym narzędziem do identyfikacji składników nieorganicznych mas pirotechnicznych, pozwalającym na zidentyfikowanie lub potwierdzenie obecności dodatków, których zadaniem jest regulacja dynamiki palenia oraz dyspersji produktów spalania. Zaliczają się do nich: węglan sodu, węglan wapnia i magnezu, krzemionka, siarczan baru, glinokrzemiany. Łatwo rozpoznawalny jest także utleniacz – chloran (V) potasu.

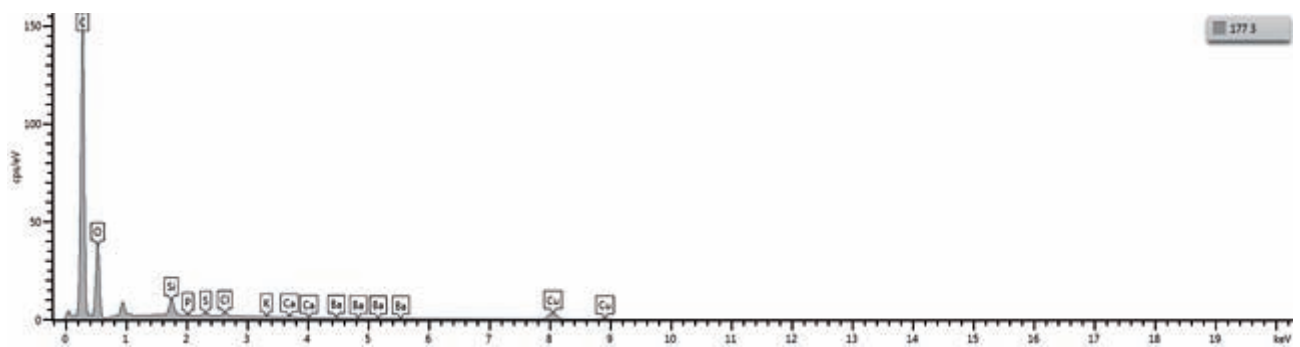
Powszechnie stosowane w generatorach barwniki organiczne były widoczne w obrazie mikroskopowym, jednakże ich ubogi skład pierwiastkowy, który w widmie rentgenowskim przejawiał się jedynie jako sygnały od tlenu, węgla, azotu i chloru, nie dawał żadnych informacji dyskryminacyjnych zarówno przed odpaleniem, jak i po odpaleniu generatorów dymu. Jedynym wyjątkiem była ftalocyjanina miedziowa, będąca źródłem sygnału pochodzącego od miedzi. Udział procentowy miedzi w mieszaninie jest zbyt mały, aby wykorzystać ją jako marker i móc poszukiwać ewentualnych śladów miedzi na odzieży i ciele sprawców.

Badania wykonano, wykorzystując mikroskop elektronowy firmy Tescan Mira 3 LMU sprzężony ze spektrometrem promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii X-MaxN typu SDD firmy Oxford Instruments w warunkach typowych dla badania mikrośladów.

Przeniesione na powierzchnie stolików reprezentatywne próbki mas pirotechnicznych standardowo przed badaniem pokryto próżniowo węglem, a następnie analizowano, wykorzystując detektor BSE, który umożliwił klasyfikację heterogenicznych mieszanin na powierzchni stolika pod kątem ich średnich mas atomowych. Z wybranych miejsc różniących się masami atomowymi rejestrowano widma. Widma



Ryc. 8. Obraz mikroskopowy masy dymotwórczej opartej na ftalocyjaninie miedziowej.



Ryc. 9. Widmo ftalocyjaniny miedziowej z sygnałami pochodzącymi również od chloranu (V) potasu i siarczanu baru.

analizowane były pod kątem możliwości przypisania ich do konkretnych związków chemicznych na podstawie intensywności poszczególnych linii spektralnych, co umożliwiło obliczenie ułamków masowych pierwiastków. Oczywiście w przypadku związków organicznych, takich jak np. skrobia, laktoza bądź barwniki organiczne, nie było to możliwe. Przykładowy obraz masy dymotwórczej przedstawiono na rycinie 8. Analiza widm umożliwiła potwierdzenie, że składnikami tej próbki pobranej z generatora niebieskiego dymu są: chloran (V) potasu, siarczan baru, a ślady miedzi świadczyły o obecności ftalocyjaniny miedziowej (ryc. 9). Z kolei różne odcienie szarości substancji obecnych na powierzchni stolika mikroskopowego wskazują na obecność co najmniej trzech różnych związków chemicznych.

6.2. FTIR-ATR

Metodę FTIR-ATR wykorzystano do identyfikacji zarówno substancji tworzących dym, jak i pozostałych składników mas dymotwórczych. Aby uzyskać mniej złożone, łatwiejsze do analizy widma, przed badaniem z reguły barwnik oddzielano od pozostałych składników próbki techniką ekstrakcji chloroformem.

W badaniach wykorzystano spektrofotometr Spectrum Two firmy Perkin Elmer wyposażony w przystawkę ATR. W pierwszej kolejności zarejestrowano widma zakupionych dwudziestu czystych barwników organicznych, wytypowanych na podstawie literatury jako najbardziej prawdopodobne do napotkania w masach dymotwórczych. Z każdego z generatorów pobierano próbkę reprezentatywną masy dymotwórczej, którą po przygotowaniu (separacja, homogenizacja) poddawano badaniom.

Poza identyfikacją barwników zastosowana metoda pozwalała na wykrywanie utleniacza (chloranu (V) potasu), paliw organicznych oraz niektórych domieszek. Jako przykład na rycinie 10 przedstawiono widmo żółtej masy dymotwórczej.

6.3. GC-MS

Wstępne próby z zastosowaniem techniki GC-MS wykazały, że wiele barwników charakteryzuje się silną retencją na kolumnach ze standardową niskopolarną fazą typu Rtx-5, przez co ich skuteczna analiza wymaga krótkich kolumn i warunków wysokotemperaturowych. Jednocześnie w skład mas dymotwórczych mogą wchodzić substancje o względnie dużej lotności, niekoniecznie będące barwnikami (np. heksachloroetan), które również powinny być objęte możliwością detekcji. Mając na względzie powyższe uwagi, do prób wybrano metodę analityczną o następujących parametrach:

- chromatograf: TraceGC 2000 Thermo Quest,
- dozownik: 250°C, tryb *split* 1:80 lub tryb *splitless* z czasem dozowania 1 min (do analiz śladowych),
- nastrzyk: 1 µl, autosampler TriPlus, technika *hot needle*,

- kolumna: Rtx-5ms, długość 15 m, średnica wewnętrzna 0,25 mm, grubość filmu 0,25 µm,
- gaz nośny: He, 1,5 ml/min,
- program temperaturowy: izoterma 45°C/1 min, narost 25°C/min do 290°C, izoterma 290°C/25 min (czas całkowity 38,27 min),
- spektrometr: PolarisQ Finnigan (pułapka jonowa), jonizacja EI, skanowanie w zakresie 29–600 m/z, opóźnienie rozpuszczalnikowe 1 min; czas pojedynczego skanu 0,39 s.

W pierwszej fazie badań analizie poddano szereg substancji odniesienia – zakupionych barwników – najczęściej w formie roztworów chloroformowych. Identyfikację wykrywanych związków przeprowadzono za pomocą biblioteki NIST02 oraz na podstawie czasów retencji i widm zarejestrowanych dla materiałów odniesienia. Stosowane w roli materiałów odniesienia błękit metylenowy, auramina O, rodamina B i Victoria Blue BO występowały w formie chlorków, natomiast zieleń malachitowa w formie szczawianu.

Następnie przeprowadzono badania próbek mas pobranych z handlowych generatorów dymu, również w formie ekstraktów chloroformowych. Barwniki wykrywane w masach badanych generatorów dymu, dla których nie dysponowano materiałem odniesienia ani widmem bibliotecznym, zidentyfikowano na drodze interpretacji widma masowego, której wynik weryfikowano, po oddzieleniu barwnika od pozostałych składników masy pirotechnicznej, w badaniach metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Przykładowy wynik analizy GC-MS masy dymotwórczej przedstawiono na rycinie 11, natomiast w tabeli 2 zawarto podstawowe wyniki z badań GC-MS dla składników wykrywanych w zakupionych generatorach dymu lub potencjalnie występujących w mieszaninach dymotwórczych. Pierwsze pięć wierszy tabeli zajmują substancje stosowane jako czynniki dymotwórcze dymów białych lub paliwa, a pozostałe wiersze – barwniki.

Wszystkie substancje występujące w tabeli poddają się analizie w warunkach zastosowanej metody, z wyjątkiem ftalocyjaniny miedziowej, dla której brak jest rozpuszczalnika odpowiedniego dla techniki GC (substancja ta rozpuszczalna jest w stężonym kwasie siarkowym), aczkolwiek nieliczne z barwników ulegają w warunkach analizy rozkładowi termicznemu.

Barwniki trifenylometanowe (zieleń malachitowa, Victoria Blue BO) oraz błękit metylenowy, należący do grupy barwników tiazynowych, rejestrowane są pod postacią niejonowych, zredukowanych form *leuco*. Warto zaznaczyć tutaj, że barwniki trifenylometanowe w środowisku silnie alkalicznym przechodzą w formę karbinolową (z grupą –OH przy metanowym węglu), która może dawać odrębne pasmo chromatograficzne podczas analiz ekstraktów z zasadowych roztworów wodnych. Na rycinie 12 przedstawiono struktury wymienionych form na przykładzie zieleni malachitowej,

wraz z wynikiem analizy GC-MS alkalicznego ekstraktu chloroformowego tego barwnika.

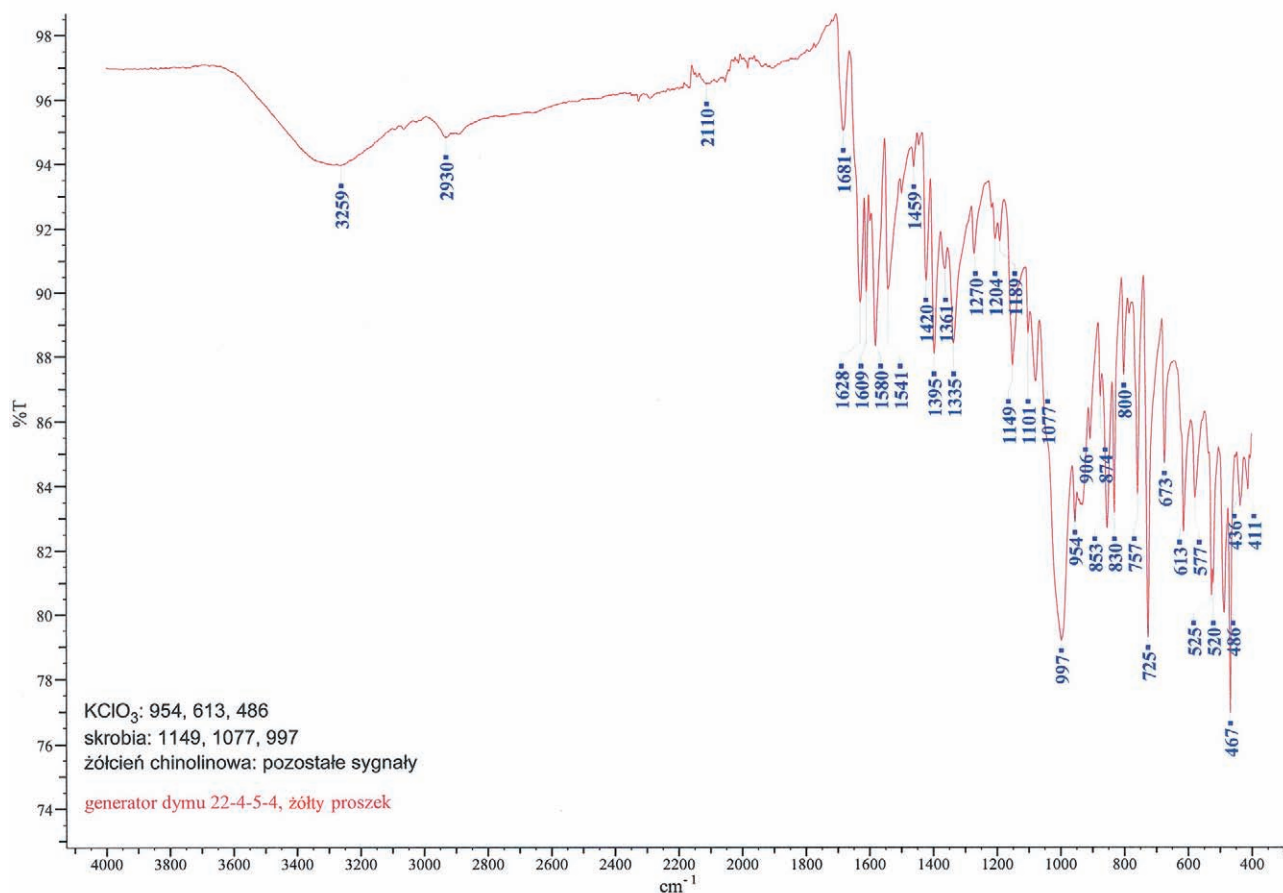
Solvent Violet 47 (1,4-diamino-2,3-dihydroantrachinon) w wyniku analizy daje pik chromatograficzny o widmie zgodnym z widmem 1,4-diaminoantrachinonu (Solvent Violet 11), co wskazuje na jego termiczną dehydrogenację. Według informacji literaturowych reakcja taka może zachodzić nawet w stosunkowo łagodnych warunkach (Patent US3433811A).

Poza błękitem metylenowym, dla którego dobrym rozpuszczalnikiem jest metanol, wszystkie badane substancje rozpuszczają się w chloroformie na tyle dobrze, aby spełnić wymagania metody GC-MS. W kwestii rozpuszczalności osobliwą sytuację zaobserwowano w przypadku barwnika chinolinowego Disperse Yellow 54. Wzorzec analityczny tej substancji (Aldrich, nr kat. S480037-25MG) cechował się, w przeciwieństwie do barwnika wyekstrahowanego z mas dymnych, bardzo słabą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych oraz wyraźną odmiennością widma w podczerwieni. Analiza GC-MS nie wykazała jednakże żadnych różnic w czasie retencji lub widmie masowym pomiędzy tymi substancjami. Zaobserwowano ponadto, że wzorzec łatwo ekstrahuje się do chloroformu ze środowiska kwasu solnego, a pozostałość po odparowaniu chloroformu daje widmo w podczerwieni już

takie samo jak barwnik ze świec dymnych. Ponieważ dla Disperse Yellow 54 da się rozrysować kilka struktur izomerycznych (ryc. 13), nie można wykluczyć, że obserwowane efekty są skutkiem występowania tautomerii keto-enolowej bądź iminowo-enaminowej.

Dla kilku wybranych substancji (2-metyloantrachinon, żółcień chinolinowa, Disperse Red 9, Solvent Green 3) wyznaczono granicę wykrywalności metody z ustawieniem dozownika w trybie *splitless*, wykonując serię analiz roztworów chloroformowych przygotowanych na drodze kolejnych rozcieńczeń roztworów bazowych o stężeniu 1 mg/ml. Granicę wykrywalności (LOD) obliczano na podstawie chromatogramu prądu jonu podstawowego zarejestrowanego dla próbki o najmniejszym stężeniu dającym widoczny sygnał. W tym celu pasma chromatograficzne poddawano automatycznej integracji z wykorzystaniem algorytmu *Genesis* znajdującego się w pakiecie oprogramowania *Xcalibur*, odnotowywano wyświetloną wartość stosunku sygnału do szumu (S/N), a następnie, z proporcji, wyliczano wartość LOD jako stężenie substancji przy S/N = 3.

Ponadto oszacowano granicę wykrywalności wymienionych trzech barwników metodą wzrokową, rozumianą jako minimalne stężenie, przy którym roztwór chloroformowy substancji umieszczony w szklanej próbówce SV-10 ma dostrzegalną barwę. Granica taka,



Ryc. 10. Widmo w podczerwieni (FTIR-ATR) próbki masy z generatora żółtego dymu.

jako wyznaczona w sposób subiektywny, ma charakter wyłącznie orientacyjny, mimo to pozwala wyjaśnić interesującą kwestię, czy w przypadku barwników opracowana metoda instrumentalna może przewyższyć czułością ludzki wzrok.

Granice wykrywalności dla metody GC-MS w trybie *splitless* wyznaczone dla czterech wybranych substancji dymotwórczych, jak również orientacyjne graniczne stężenie, dla którego chloroformowy roztwór substancji umieszczony w fiolce SV-10 ma jeszcze dostrzegalną wzrokowo barwę, przedstawiono w tabeli 3. Dla barwnika Solvent Green 3, z uwagi na silnie rozciągnięte pasma chromatograficzne, niepoddające się automatycznej integracji, podano wartość przybliżoną LOD.

Wyniki przedstawione w tabeli 3 wskazują, że LOD substancji dymotwórczych dla metody GC-MS może się wahać w szerokich granicach – dla badanych substancji są to trzy rzędy wielkości. Dla substancji o dużych czasach retencji, takich jak Solvent Green 3, z uwagi na dyfuzyjne rozciąganie się pasm chromatograficznych, należy spodziewać się szczególnie słabej wykrywalności (tj. wysokich wartości LOD). Interesującym spostrzeżeniem jest wysoka zmienność stosunku wykrywalności instrumentalnej do wykrywalności wizualnej. W przypadku substancji barwnych metoda GC-MS może okazać się tu porównywalna

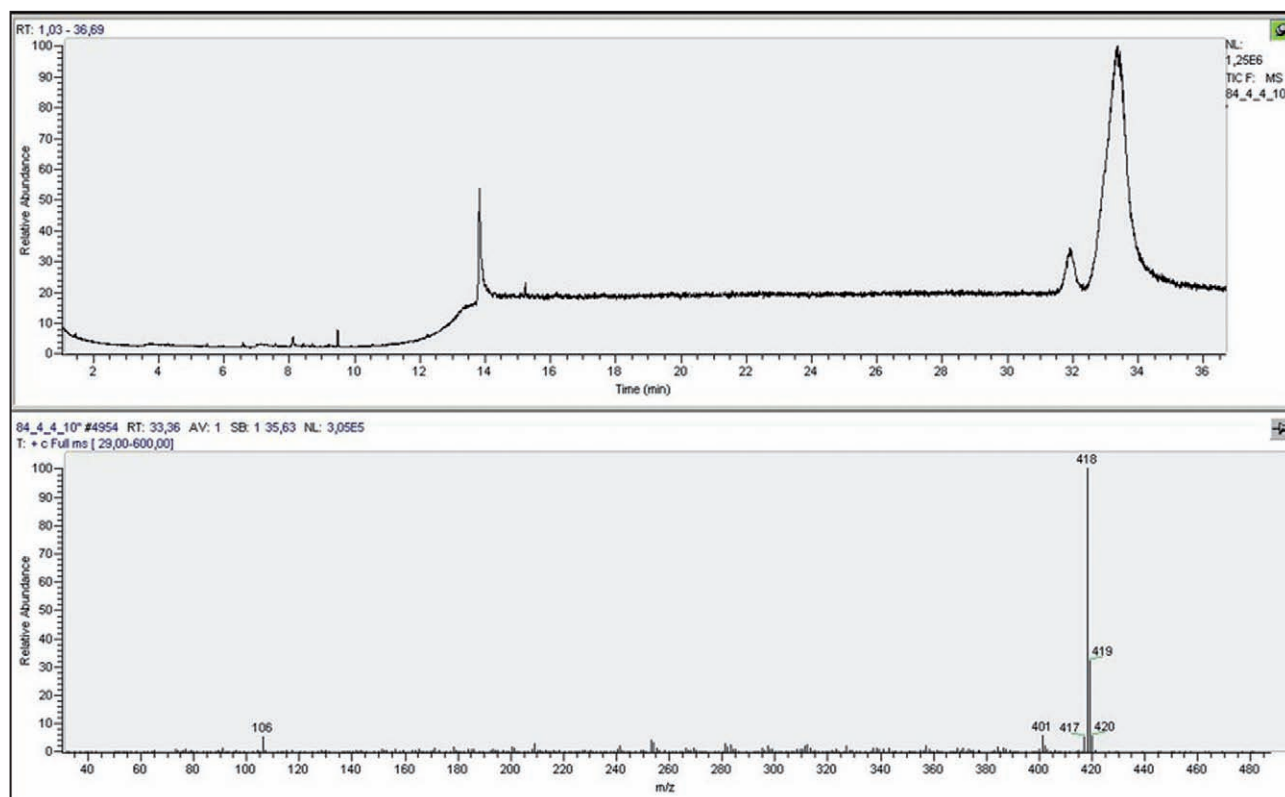
albo lepsza bądź gorsza w zakresie 1–2 rzędów wielkości.

7. Wyniki badań – podsumowanie

Wyniki jakościowej analizy chemicznej mas dymotwórczych stosowanych w aktualnie dostępnych w wolnej sprzedaży generatorach dymu, a także analizy śladów po użyciu pozwalają na sformułowanie następujących spostrzeżeń:

1. Wykorzystywane masy dymotwórcze bazują wyłącznie na chloranie (V) potasu jako utleniaczu, natomiast w roli paliwa dominują skrobia oraz siarka. Obecność laktozy stwierdzono jedynie w przypadku pięciu z siedemdziesięciu dziewięciu badanych mieszanin.
2. Najczęściej stosowane substancje dymotwórcze to:
 - 2-metyloantrachinon dla dymów białych,
 - sadza jako produkt niepełnego spalania paliwa organicznego, najczęściej antracenu, dla dymów czarnych,
 - barwniki chinolinowe (Disperse Yellow 54, żółcień chinolinowa) dla dymów żółtych,
 - ftalocyjanina miedziowa dla dymów niebieskich,
 - barwniki antrachinonowe dla pozostałych kolorów.

Sporadycznie można spotkać również żółte lub czerwone barwniki azowe, a także auraminę O oraz



Ryc. 11. Wynik analizy GC-MS ekstraktu CHCl_3 z masy dymotwórczej dymu zielonego. Widoczne sygnały barwnika Disperse Yellow 54 przy 13,8 min oraz Solvent Green 3 przy 31,5 i 33,3 min; dolne okno – widmo masowe barwnika Solvent Green 3.

Tabela 2. Wyniki badań GC-MS substancji potencjalnie spotykanych w składach mieszanin dymotwórczych.

Nazwa	Czas retencji /min	Jon podstawowy widma	Sposób identyfikacji/uwagi ^{d)}
heksachloroetan	3,63	201	NIST, m.o./+
urotropina	4,77	140 ^{a)}	NIST, m.o./+
antracen	8,26	178 ^{a)}	NIST, m.o./+
siarka	9,51	160	NIST, m.o./+
2-metyloantrachinon	9,81	222 ^{a)}	NIST, m.o./+
chinizaryna	10,23	240 ^{a)}	NIST, m.o./+
Solvent Yellow 56	10,96	253 ^{a)}	m.o./+
Disperse Red 9	11,12	220	m.o./+
Sudan I	11,32	248 ^{a)}	NIST, m.o./+
Solvent Violet 47	12,38 (prod. rozkładu)	238 ^{a, c)}	NIST, m.o./rozkład w warunkach analizy
auramina O	12,42	223	m.o./+
Sudan Red G	12,43	278 ^{a)}	m.o./+
Disperse Blue 14	12,94	266 ^{a)}	NIST, m.o.
zieleń malachitowa	13,05	253 ^{b)}	NIST, m.o.
błękit metylenowy	13,37	285 ^{a, b)}	m.o./roztwór w MeOH, +
żółcień chinolinowa SS	13,79	273 ^{a)}	NIST, m.o./+
Disperse Yellow 54	13,83	245	m.o./dotyczy rozpuszczalnego izomeru, +
Solvent Blue 90	14,50	329 ^{a)}	analiza widma MS, XRD/+
Sudan Blue II	15,01	307	m.o./+
rodamina B	22,00	326	NIST, m.o./+
Victoria Blue BO	24,42	479 ^{a, b)}	m.o.
Solvent Blue 104	27,37 (słabe) 28,26 (silne)	474 ^{a)}	analiza widma MS, XRD/+
Solvent Green 3	31,55 (słabe) 33,27 (silne)	418 ^{a)}	m.o./+
Oil Red O	20,43–27,00 (kilka pasm, najsilniejsze 20,43)	380 (20,43 min), 408 ^{a)} (27 min)	m.o./rozkład barwnika w warunkach analizy
ftalocyjanina miedziowa	–	–	brak rozpuszczalnika umożliwiającego analizę GC, +

^{a)} jon molekularny

^{b)} forma *leuco*

^{c)} 1,4-diaminoantrachinon

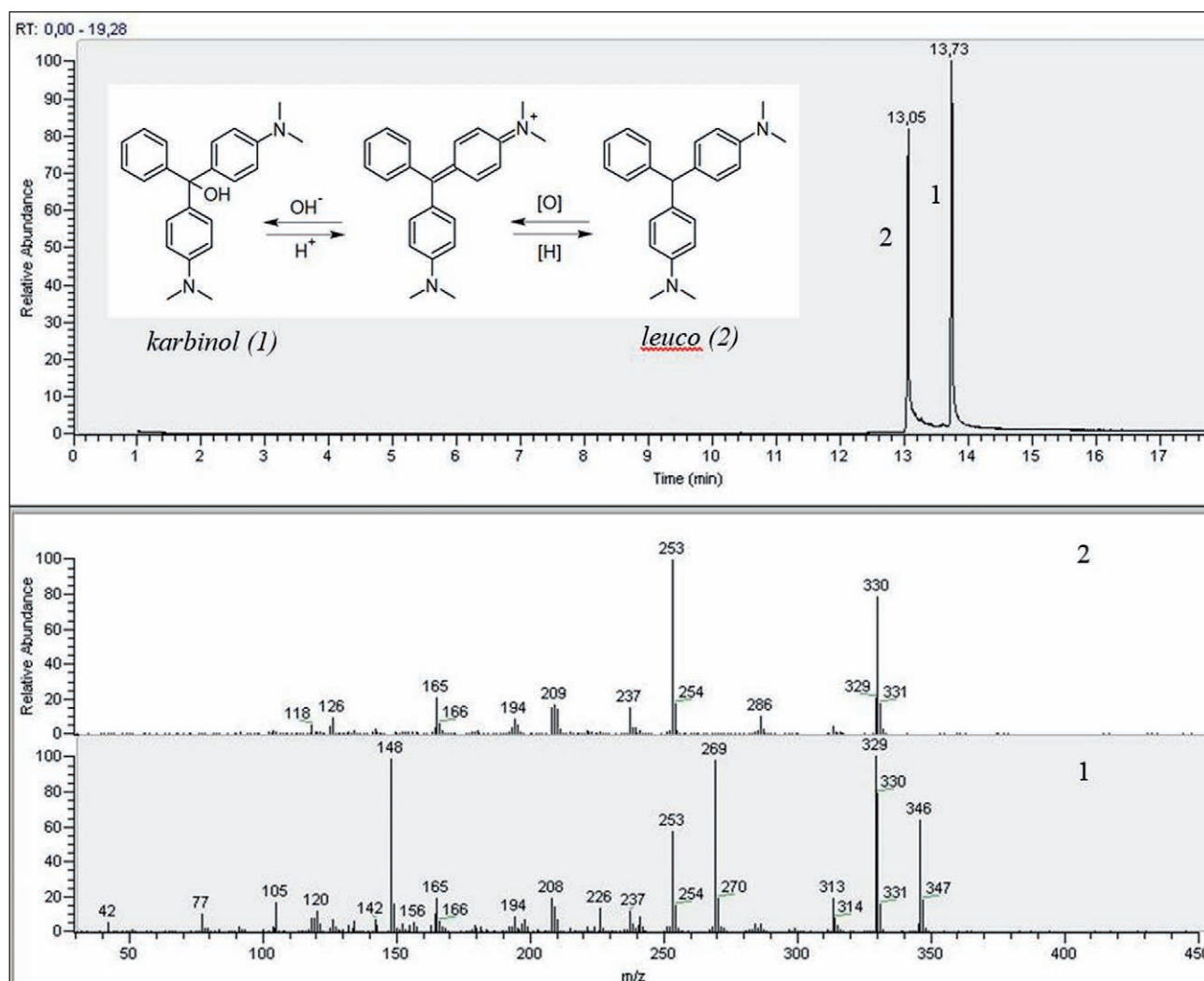
^{d)} „m.o.” – materiał odniesienia, „+” – substancję wykryto w co najmniej jednym z badanych wyrobów.

rodaminę B (te dwie substancje występują w formie zasadowej, trudno rozpuszczalnej w wodzie). Wzory strukturalne najczęściej spotykanych substancji przedstawiono na rycinie 14.

3. Technika GC-MS jest skutecznym narzędziem analitycznym zarówno do identyfikacji barwnika masy dymotwórczej, jak i do wykrywania jego śladów na różnych powierzchniach, powstałych wskutek użycia generatora dymu. Jedynym wyjątkiem, niepoddającym się identyfikacji techniką GC-MS, jest ftalocyjanina miedziowa, stosowana w dymach niebieskich. Należy

pamiętać, że granica wykrywalności metody GC-MS dla niektórych barwników może być gorsza od granicy wykrywalności metody wzrokowej.

- Inne techniki analityczne, takie jak SEM-EDX, FTIR lub XRD, są przydatne w badaniach identyfikacyjnych mas pirotechnicznych, jednakże dla śladów po użyciu generatora dymu ich potencjalna użyteczność ogranicza się do silnie zabrudzonych powierzchni albo próbek pobranych z wypalonego urządzenia.
- W procesie spalania dymotwórczej mieszaniny pirotechnicznej pewna część barwnika ulega rozkładowi.



Ryc. 12. Wynik analizy ekstraktu chloroformowego z alkalicznego roztworu zieleni malachitowej. Widoczne pasma od formy karbinolowej (1) i *leuco* (2) barwnika.

wi termicznemu. Dotyczy to zwłaszcza barwników azowych i tryfenylometanowych. Produktami takiego rozkładu są przykładowo benzonitryl i ftalonitryl dla ftalocyjaniny miedziowej oraz chinolina, metylocholina i bezwodnik ftalowy dla żółcieni chinolinowej. Stężenia produktów rozkładu są jednak na tyle małe, że w praktyce badań kryminalistycznych raczej nie będą miały one znaczenia.

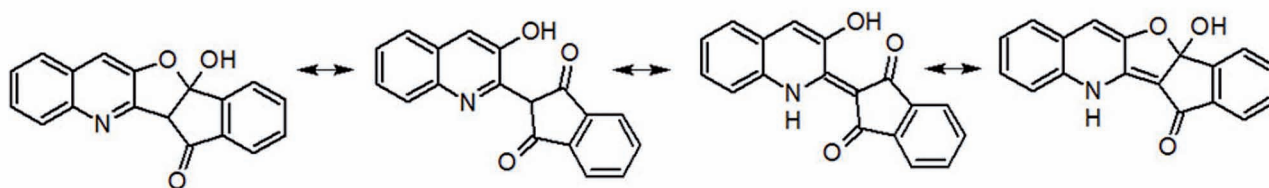
8. Wnioski

Przedstawione wyniki badań pokazują, że techniki analityczne powszechnie stosowane w pracowniach chemii policyjnych laboratoriów kryminalistycznych, takie jak GC-MS i FTIR, są potencjalnie skuteczne do identyfikacji i wykrywania barwników oraz innych substancji wykorzystywanych w handlowych, pirotechnicznych generatorach dymu.

Rezultaty projektu mogą znaleźć zastosowanie nie tylko w dziedzinie spraw związanych z „pirotechniką stadionową”, lecz także w badaniach innych śladów kryminalistycznych, których istotnym składnikiem

jest organiczny barwnik. Jako przykład można podać pozostałości po użyciu bankowych urządzeń zabezpieczających przed kradzieżą, wykorzystujących pirotechniczne generatory dymu. Na rycinie 15 pokazano banknoty trwale zabarwione przez tego typu urządzenie, będące przedmiotem badania w Zakładzie Chemii CLKP.

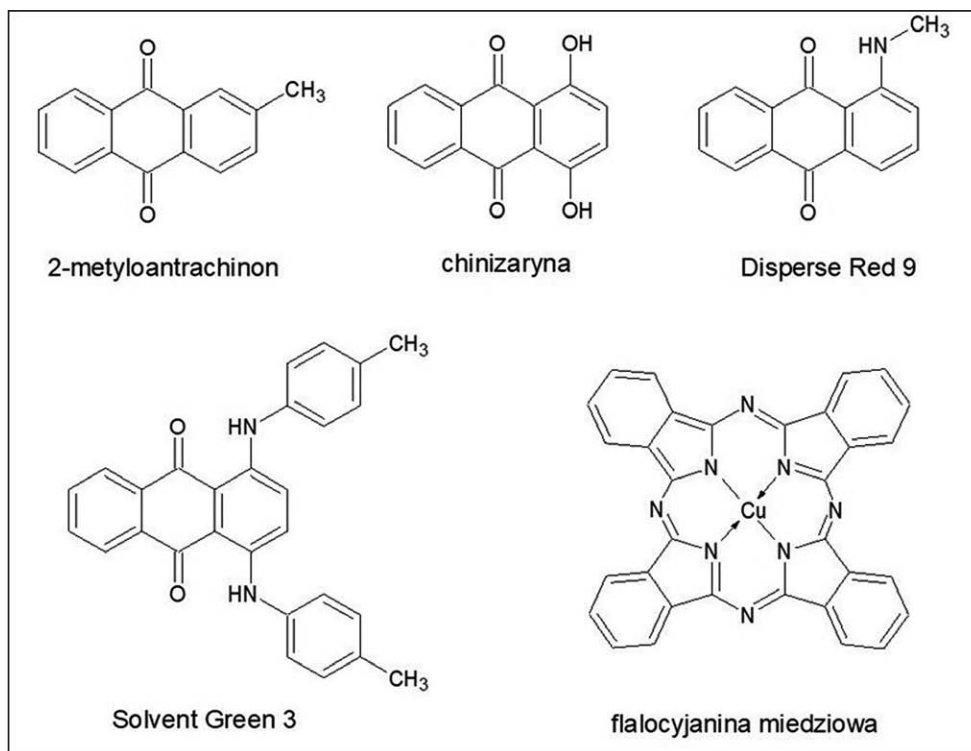
Nie można zapominać, że z uwagi na grupowy charakter porównawczych badań chemicznych oraz szeroką dostępność dymotwórczych wyrobów pirotechnicznych wykrycie pozostałości tego samego barwnika, np. na odzieży zabezpieczonej od osoby i w wypalonym wyrobie ujawnionym na miejscu zdarzenia, nie wiąże w sposób kategoriyczny osoby z przedmiotem. Ponadto wystarczy jeden rzut oka na zdjęcia takie jak rycina 1, aby zdać sobie sprawę z tego, że użycie generatora dymu na imprezie masowej może pozostawić ślady substancji dymotwórczej nie tylko na osobie sprawcy. Do rozwiania wątpliwości niezbędne mogą być wyniki badań daktyloskopijnych lub biologicznych.



Ryc. 13. Hipotetyczne formy tautomeryczne barwnika Disperse Yellow 54.

Tabela 3. Granice detekcji wybranych substancji dymotwórczych.

Substancja dymotwórcza	Obliczona wartość LOD	Graniczne stężenie dostrzegalne wzrokowo
Disperse Red 9	6,3 ng/ml	~ 500 ng/ml
żółcień chinolinowa SS	880 ng/ml	~ 300 ng/ml
2-metyloantrachinon	6,8 ng/ml	roztwór bezbarwny
Solvent Green 3	5000–10 000 ng/ml	~ 500 ng/ml



Ryc. 14. Struktury popularnych środków dymotwórczych stosowanych w handlowych generatorach dymu.



Ryc. 15. Banknoty zniszczone generatorem dymu urządzenia zabezpieczającego przed kradzieżą (barwnik – chinizaryna).

Źródła rycin i tabel:

Rycina 1: <https://warszawa.wyborcza.pl/warszawa/7,54420,23371995,jest-sledztwo-prokuratury-w-sprawie-zadymy-na-stadionie-narodowym.html> (dostęp: 14.09.2020)

Ryciny 2–15: autorzy

Tabele 1–3: autorzy

Bibliografia

- Chin, A., Borer, L. (1983). Identification of combustion products from colored smokes containing organic dyes. *Propellants, Explosives & Pyrotechnics*, 8.
- Egan, J.M., Rickenbach, M. et al. (2006). Bank security dye pack: Synthesis, isolation and characterization of chlorinated products of bleached 1-(methylamino)anthraquinone. *Journal of Forensic Sciences*, 51.
- Henry, M.R., Eppig, J. (1945). *The Chemical Compositions of German Pyrotechnic Smoke Signals*. Combined Intelligence Objectives Sub-committee.
- Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes: Density, Properties, Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Jagardeo, E., Leibowitz, J.N., Schumacher, L., Henningsen, D.A., LeBeau, M. (2006). Analysis of trace amount of bank dye and lachrymators from exploding bank devices by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, 44.
- Kosanke, K.L., Sturman, B.T., Winokur, R.M., Kosanke, B.J. (2012). *Encyclopedic Dictionary of Pyrotechnics*. Whitewater, CO: Pyro Labs Inc.
- McLain, J.H. (1980). *Pyrotechnics: From the Viewpoint of Solid State Chemistry*. Philadelphia: The Franklin Institute Press.
- Owens, E.J. et al. (1974). *A Review of the Toxicology of Colored Chemical Smokes and Colored Smoke Dyes*. Aberdeen Proving Ground, Maryland: Edgewood Arsenal.
- Patent US3433811A.
- Szydłowski, A. (1957). *Podstawy pirotechniki*. Warszawa: Wydawnictwo MON.