

BADANIA FIZYKOCHEMICZNE FRAGMENTÓW UBRAŃ OFIAR KATASTROFY SMOLEŃSKIEJ

Wojciech Fabianowski, Jan Jaworski, Krystyna Kamińska-Trela, Sławomir Szymański

Abstract

This work reports preliminary testing of the hypothesis of an explosion on board of the Polish TU 154 M plane that crashed near Smolensk 10th of April, 2010. Fragments of clothes of two Victims of the Crash (samples A and C, of the area of 0.005 and 0.1 m², respectively) were extracted with methanol. The samples were fractionated using thin layer chromatography (TLC). The fractions were investigated with nuclear magnetic resonance (NMR), and Mass Spectrometry (MS) methods. Similar investigations were conducted for a fragment of a new cloth made of materials of the same sort as sample C. The MS measurements of central significance in the considered context have only been initialized, and final conclusions have not been reached yet. On the other hand, by long-lasting accumulation of NMR spectra, several chemical substances could be identified in samples A and C, occurring in trace amounts, generally well below 1 mg per the investigated textile fragment. In special instances, the sensitivity achieved in the NMR investigations could be sufficient to detect remnants of typical conventional explosives and non-volatile product of degradation thereof that would have been left after explosion, on condition that the investigated items had been located close to the centre of the possible explosion. The present failure to detect nitro- and nitrate-organic derivatives in the NMR studies is not a counterevidence of an explosion on board of the plane, considering that (i) the time span between the Event and the start of the present investigations exceeds 16 months for sample C and 31 months for sample A, and that (ii) over periods of such a length chemical stability of the sought substances is limited. From the present investigations, the main conclusion is that had the similar investigations been pursued earlier by research institutions specialized in trace analysis, fuller picture of the chemical records of the Smolensk Crash could have been obtained in shorter time.

Keywords - chromatography, trace analysis, spectroscopic methods.

Streszczenie

Praca przedstawia wstępne wyniki testowania hipotezy na temat wybuchu na pokładzie polskiego samolotu TU 154 M, który uległ zniszczeniu pod Smoleńskiem dnia 10 kwietnia 2010 r. Ekstrakty metanolowe fragmentów ubrań dwóch Ofiar Katastrofy Smoleńskiej (próbki A i C, o powierzchni, odpowiednio, 0,005 i 0,1 m²), podzielono na frakcje metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Poszczególne frakcje przebadano metodami magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i spektrometrii mas (MS). Podobne badania przeprowadzono dla odzieży nowej o takich samych specyfikacjach jak ubranie, z którego pochodzi próbka C. Badania MS, o centralnym znaczeniu w

rozważanym kontekście, zostały jedynie rozpoczęte i stąd brak końcowych konkluzji. Natomiast, dzięki długotrwałej akumulacji wyników pomiarów NMR, w obydwu próbkach zidentyfikowano kilka substancji chemicznych, obecnych w ilościach śladowych - nawet znacznie poniżej 1 mg na badany fragment odzieży. W specjalnych okolicznościach, dokładność osiągnięta w badaniach NMR wystarczyła by do wykrycia śladów materiałów wybuchowych i nielotnych produktów degradacji tychże, pozostawionych na przedmiotach znajdujących się w pobliżu centrów ewentualnych eksplozji. Niewykrycie nitropochodnych oraz azotanów organicznych w obecnych badaniach NMR nie jest dowodem na brak wybuchu na pokładzie samolotu, zważywszy na upływ czasu (ponad 16 miesięcy dla próbki C i 31 miesięcy dla próbki A) pomiędzy Katastrofą a rozpoczęciem niniejszych badań, oraz na fakt chemicznej nietrwałości wspomnianych substancji w takiej skali czasu. Z przeprowadzonych obecnie badań wynika, że odpowiednio wczesne podjęcie podobnych badań przez jednostki bardziej wyspecjalizowane w analizie mikrośladów chemicznych, w krótszym czasie dałoby pełniejszy obraz chemicznych pozostałości po Katastrofie Smoleńskiej.

Słowa kluczowe - chromatografia, metody spektroskopowe, mikroślady.

1. MOTYWY PODJĘCIA I CELE BADAŃ

Katastrofa Smoleńska 10 kwietnia 2010 roku jest wydarzeniem tragicznym, bez precedensu w powojennej historii Polski. Dogłębne wyjaśnienie przyczyn i przebiegu Katastrofy jest obowiązkiem uprawnionych do tego instytucji Państwa Polskiego. Ze względu na wagę i kontekst wydarzenia, obowiązek rzetelnych badań, uzupełniających działania instytucji państwowych spoczywa również na środowiskach akademickich. Dotyczy to zwłaszcza weryfikacji hipotezy wybuchu na pokładzie rządowego samolotu TU 154 M Nr 101, nasuwającej się w naturalny sposób w przypadku katastrof lotniczych.

Jako specjaliści z różnych dziedzin chemii, zainteresowani wyjaśnieniem okoliczności Tragedii Smoleńskiej, uznaliśmy za konieczne podjęcie własnych działań badawczych, którym postawiliśmy dwa cele:

1. Zarysowanie sposobu postępowania umożliwiającego weryfikację wspomnianej hipotezy o użyciu w Smoleńsku w dniu 10.04.2010 środków wybuchowych w stosunku do samolotu z Prezydentem RP na pokładzie, z otwarciem się na sugestie ze strony innych krajowych i zagranicznych specjalistów, dotyczące ulepszeń procedur przez nas proponowanych.
2. Wstępne badania fizykochemiczne dwóch próbek ubrań Ofiar, oznaczonych dalej symbolami A oraz C.

Podejmując realizację celu drugiego byliśmy w pełni świadomi złożoności problemu, biorąc pod uwagę wrywkowy charakter przekazanych nam próbek do badań,

- 1) Dr hab. inż. Wojciech Fabianowski, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny (e-mail: wofab@ch.pw.edu.pl).
- 2) Prof. dr hab. Jan Jaworski, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii (e-mail: jaworski@chem.uw.edu.pl).
- 3) Prof. dr hab. Krystyna Kamińska-Trela, Instytut Chemii Organicznej PAN (e-mail: KKT@icho.edu.pl).
- 4) Prof. dr hab. Sławomir Szymański, Instytut Chemii Organicznej PAN (e-mail: sszym@icho.edu.pl).

oraz czynnik upływu czasu (jedną z próbek otrzymaliśmy 16 miesięcy a drugą 31 miesięcy po zdarzeniu). Wobec zakresu koniecznych czynności laboratoryjnych nie bez znaczenia był fakt, iż tylko nieliczne osoby z naszego środowiska były gotowe podjąć z nami współpracę.

2. UWAGI WPROWADZAJĄCE

2.1. Charakterystyka problemu

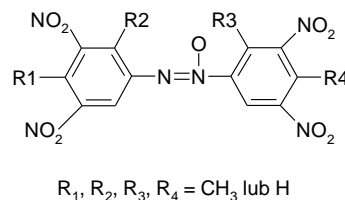
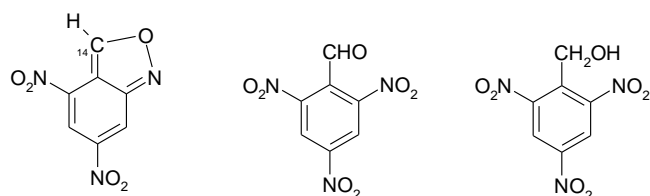
Przystępując do zaplanowanych badań, musieliśmy mieć w pamięci katalog możliwych źródeł chemicznych śladów na odzieży Ofiar. Mogły tam znaleźć się:

- substancje uprzednio znajdujące się w miejscu zdarzenia;
- substancje pochodzące z samolotu - paliwo, płyny hydrauliczne, materiał siedzeń, pasów bezpieczeństwa, paneli, okien, itd.; substancje towarzyszące Pasażerom – apretura w tkaninach ubraniowych, leki, artykuły spożywcze, kosmetyki, pasta do butów, itd.; substancje gaśnicze i produkty ich rozkładu termicznego i ewentualnie
- ślady materiałów wybuchowych i produkty ich rozkładu w warunkach eksplozji oraz
- produkty degradacji tych ostatnich pod wpływem tlenu, światła, temperatury i. t. d.

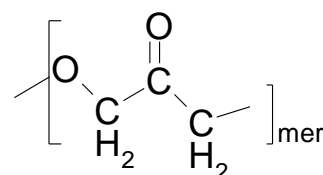
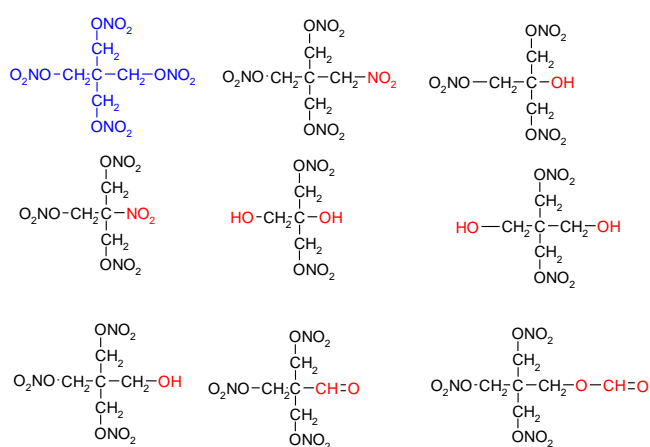
Na końcu można wymienić produkty wzajemnych reakcji wszystkich wymienionych związków chemicznych. Należy też wspomnieć o substancjach wprowadzanych incydentalnie w trakcie wykonywania procedur analitycznych, jako zanieczyszczenia.

Fakt, że jedynymi przedmiotami pochodzącymi z miejsca katastrofy, do jakich mieliśmy dostęp, były fragmenty odzieży, stanowi niezwykle istotną okoliczność. Z jednej strony jest to korzystne, gdyż tekstylia z uwagi na porowatą strukturę mogą chronić substancje chemiczne przed odpadnięciem na skutek ruchów mechanicznych. Z drugiej jednak, tkaniny ubraniowe są magazynem chemikaliów dodawanych do nich w celach poprawy właściwości użytkowych jako tzw. apretura. Używa się nawet do 5 g chemicznych ulepszaczy na m² tkaniny [1]. W ich skład wchodzi np. środki antystatyczne, środki zabezpieczające przed degradacją chemiczną pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, czy utrwalače koloru. Jako środki antystatyczne stosowane są np. czwartorzędowe sole amoniowe z domieszką polimeru glikolu etylenowego jako podstawnika w estrach kwasów tłuszczowych [1]. Związki te występują w ilościach o rzędy wielkości przewyższających poszukiwane przez nas substancje śladowe, co stanowi niezwykle utrudnienie analizy.

Świadomi ograniczeń ze strony dostępnej dla nas infrastruktury badawczej, w tym zwłaszcza ograniczeń czasu wykorzystania aparatury specjalistycznej, niniejsze badania z konieczności zaplanowaliśmy jako pilotażowe. Na obecnym etapie skoncentrowaliśmy wysiłki na próbie identyfikacji organicznych pochodnych nitrowych, nitrozowych oraz organicznych estrów kwasu azotowego, zarówno tych używanych powszechnie jako materiały wybuchowe jak również produktów ich rozkładu. Drugim naszym celem była próba identyfikacji substancji nie będących materiałami wysokoenergetycznymi, które zwykle towarzyszą materiałom wybuchowym jako plastyfikatory i/lub spoiwa.



Rys. 1. Przykładowe nietlone produkty rozkładu trinitrotoluenu (TNT) w warunkach eksplozji.



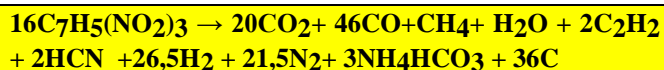
Rys. 2. Typowe nietlone produkty rozkładu tetraazotanu pentaerytrytoli (PETN) w warunkach eksplozji (górną część schematu) oraz polimer powstający przy powolnym rozkładzie termicznym (część dolna).

2.2. Podstawowe wiadomości o materiałach wybuchowych

Typowe nietlone produkty rozkładu trinitrotoluenu (TNT) pokazano na Rys. 1, a tetraazotanu pentaerytrytoli (PETN) na Rys. 2. Dla innych materiałów wybuchowych (np. nitroaminy HEKSOGEN = RDX oraz OKTOGEN = HMX, SEMTEX, i.t.d.) fragmentaryczne dane tego typu można znaleźć w literaturze.

Należy zdawać sobie sprawę z faktu, że poszukiwane nietlone związki mogą wystąpić jedynie w ilościach śladowych. Wyobraźmy sobie, że wewnątrz przedziału pasażerskiego samolotu TU 154 M rozpylono równomiernie 10 kg jakiejś substancji stałej. Szacunkowe obliczenia wskazują, iż w takim przypadku na powierzchnię próbki C przypadałoby ok. 1 g rozpylonej substancji. Jednakże, materiał wybuchowy w trakcie eksplozji zamienia się głównie w gorące produkty gazowe, które pozostają w postaci gazu również w warunkach normalnych ciśnienia i

temperatury. Dla TNT zasadniczy proces rozpadu ma postać:



co można ustalić choćby na podstawie danych z publikacji [2]. Innymi słowy, po wybuchu 1 kg TNT, oprócz śladowych ilości samego substratu i związków przedstawionych na powyższym schemacie, powstanie przeszło 700 L gazów i trochę sadzy, bo kwaśny węglan amonu może również w dużym stopniu ulec degradacji do produktów gazowych. Z kolei PETN po wybuchu w warunkach laboratoryjnych i w małej skali (15 g) pozostawia około 1 ppm produktów nielotnych [3]. Dodatkowym problemem jest rozkład związków wybuchowych i produktów pochodnych pod wpływem światła, głównie w zakresie UV, oraz czynników atmosferycznych. Na przykład, po 11 miesiącach kontaktu z gruntem TNT traci 30 % azotu [4]. PETN osadzony na tkaninie zanika również w dość szybkim tempie [3].

2.3. Podstawowe metody analityczne

W profesjonalnym podejściu do weryfikacji hipotezy wybuchu należy scenę wydarzenia jak najszybciej przebadac przenośnymi urządzeniami do wstępnej detekcji materiałów wysokoenergetycznych. Najczulsza technika tego typu nosi nazwę spektroskopii ruchliwości jonów (IMS – ang. *Ion Mobility Spectrometry*) [5]. Parametr ruchliwości jonu określa szybkość transportu zjonizowanych molekuł określonego rodzaju w danym gazie buforowym pod wpływem statycznego pola elektrycznego. Pozwala ona wykryć ilości poniżej 10^{-10} g. Ponieważ molekuly wielu substancji mogą odznaczać się podobnym współczynnikiem ruchliwości, metoda bywa „nadczuła”. Zwiększenie selektywności metody uzyskuje się m.in. poprzez dobór gazu buforowego do rodzaju materiałów, jakie mają być badane. Tym nie mniej, wyniki pozytywne uzyskane za jej pomocą nie zawsze mają moc dowodów sądowych (np. nie są uznawane przez prawo USA). Metoda ta stanowi jednak niezbędny pierwszy krok profesjonalnej procedury poboru próbek – z miejsc bądź przedmiotów wytypowanych przez urządzenie IMS pobiera się wymazy, zwykle w liczbie kilkuset, które następnie poddaje się badaniom w wyspecjalizowanych laboratoriach stacjonarnych. Jako przesądające uznaje się pozytywne wyniki uzyskane z próbek dwiema połączonymi metodami analitycznymi – chromatografią gazową (GC) [6] lub cieczową (LC) [7] oraz spektrometrią mas (MS) [8]. Materiał próbki w postaci roztworu w gazie obojętnym lub rozpuszczalniku ciekłym przechodzi przez kolumnę napełnioną materiałem mikroporowatym, przez który chemicznie różne substancje wędrują z różnymi prędkościami. Kolejne frakcje próbki trafiają do przestrzeni pomiarowej spektrometru mas, w którym molekuly obojętne elektrycznie ulegają fragmentacji na jony. Te ostatnie poddane są bardzo dokładnemu rozfrakcjonowaniu ze względu na wartość stosunku masy do ładunku. Zapisy MS takich schematów fragmentacji dla poszczególnych frakcji próbki, opuszczających kolejno kolumnę chromatograficzną zgodnie z właściwymi im tzw. czasami retencji, dostarczają mocniejszych, często niepodważalnych rozstrzygnięć na temat obecności lub braku badanych substancji w próbce, o ile dostępne są odpowiednie dane referencyjne pochodzące od próbek

wzorcowych. Czulość metod GC/MS i LC/MS jest podobna jak dla metody IMS.

Metodą, która praktycznie wyklucza mylną identyfikację tak niewielkich cząsteczek, jakie mają znaczenie w omawianym kontekście, jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR – ang. *Nuclear Magnetic Resonance*) [9]. Jedyną jej wadą jest mała czulość. Powszechnie uważa się, że jest ona o co najmniej dwa rzędy wielkości mniejszą niż metod omawianych wyżej. Wielką zaletą jest bogaty wachlarz wyspecjalizowanych technik pomiarowych, a wśród nich technika 1D TOCSY [9], która umożliwia wyodrębnienie z widma mieszaniny wielu substancji, sygnałów pochodzących tylko od jednej z nich.

W naszych badaniach nie dysponowaliśmy urządzeniem IMS. Nasze możliwości wykonywania badań MS o wysokim poziomie czulości były bardzo ograniczone. Planów naszych w tym ostatnim zakresie nie zdołaliśmy zrealizować w pełni. Z konieczności główny nurt naszej aktywności koncentrował się na technikach NMR. Mimo, iż ta rodzina technik analitycznych odznacza się niższą czulością, nie oznacza to, iż z góry zrezygnowaliśmy z poszukiwań śladów samych materiałów wybuchowych. Ponieważ przebieg wybuchu i propagacja powstałej fali uderzeniowej to zjawiska gwałtowne, szacunkowe oceny ilości i jakości chemicznych pozostałości wybuchu oraz ich rozkładu przestrzennego mogą w wielu sytuacjach być znacznie zaniżone.

3. PROCEDURY EKSPERYMENTALNE I Dyskusja WYNIKÓW

3.1. Opis próbek

Zespół otrzymał do badania dwie próbki odzieży dwóch Ofiar. Próbki będą oznaczane symbolami, odpowiednio A i C. Próbką C stanowiła fragment lewej poły marynarki męskiej, która była przez pewien czas w dyspozycji osób trzecich w jednostce wojskowej w Mińsku Mazowieckim. W dniu 12 stycznia 2012 roku fragment ten został obejrzany przez troje członków zespołu autorów. Badany fragment marynarki wykonanej z cienkiego materiału z podszewką, miał wymiary ok. 30 cm x 25 cm (Rys. 3). Od strony zewnętrznej zawierał przyszyty guzik z napisem *Vistula*, a od wewnętrznej naszywkę z napisem: *Lamificio, PURO, Tessuto, Super 110's, Fabric made in Biella – Italy*. Z jednej strony fragment nosi ślady odcięcia ostrym narzędziem od pozostałej części marynarki, a na brzegach w kilku miejscach materiał jest nadtopiony. Na następnym etapie opracowywania tej próbki (patrz niżej) ujawniono tkwiący w niej metalowy element koloru srebrzystego, o kształcie nieregularnego graniastosłupa, którego najmniejszy rozmiar nieco przewyższa 1 mm. Element ten, zwany dalej Z_C , pokazano na Rys. 4. Fragment C, noszący ślady niewielkiego zanieczyszczenia piaskiem i drobinami humusu, ważył około 36 g. Po ekstrakcji rozpuszczalnikiem (patrz niżej) i wysuszeniu masa spadła do 34,11 g.

Próbka A to fragment żakietu damskiego, o kształcie nieregularnym, rozmiarach podobnych do próbki C, z widocznymi śladami działania wysokiej temperatury (Rys. 5). Przy tym fragmencie ubrania znaleziono również metalowy element o znacznych, ponad 4 cm, rozmiarach i widocznych deformacjach na skutek działania wysokiej temperatury. Element ten, dalej oznaczany Z_A , przedstawia Rys. 6.

W przypadku próbki C, dostępny był materiał porównawczy. Na podstawie specyfikacji producenta marynarki, nabyto marynarkę o takiej samej treści metki. Marynarka ta jest oznaczana dalej jako próbka M. Na fragmencie tej próbki przeprowadzono ekstrakcję według procedury niżej opisanej.



Rys. 3. Fragment marynarki męskiej - próbka C.

środków chemicznych używanych w przemyśle tekstylnym jako ulepszacze tkanin (apretura) [1].

Z części próbki A o masie 1,8 g i powierzchni około 0,005 m² (46 cm²) po ekstrakcji 50 mL alkoholu metylowego cz.d.a otrzymano żółty ekstrakt A1.

Z próbki M sporządzono ekstrakt metanolowy M1.



Rys. 5. Fragment zakietu damskiego - próbka A.



Rys. 4. Metalowy element Z_C.



Rys. 6. Metalowy element Z_A.

3.2. Ekstrakcja próbek

Próbkę C umieszczono w kolbie zawierającej 400 mL alkoholu metylowego cz.d.a i zawartość kolby energicznie mieszano przez około pół godziny w temperaturze pokojowej. Otrzymane ekstrakty, po przesączeniu przez bibułę filtracyjną, miały barwę jasnobrązową. W osadzie na bibule znaleziono wspomniany element metalowy, pokazany na Rys. 4. Po powtórnej ekstrakcji z użyciem 200 mL alkoholu metylowego, wykonanej j.w., otrzymano ekstrakt o barwie znacznie mniej intensywnej. Z połączonych ekstraktów, po odparowaniu do stałej wagi otrzymano 1,05 g osadu w postaci jasnobrązowych, nieco lepkich płatków. Materiał ten będzie oznaczany symbolem C1. W trakcie ponownego rozpuszczenia w metanolu część tego osadu, w postaci drobnych białych kryształów, wykazywała słabą rozpuszczalność. Substancja ta nie rozpuszczała się w wodzie, a rozpuszczała się w acetonie. Po odparowaniu do sucha miała kolor biały. Do próbki tej dołączono ekstrakty acetonowe piasku i osadów z filtra. Próbka ta będzie oznaczana symbolem C2. Piasek i wszystkie nierozpuszczalne osady z filtra po osuszeniu ważyły łącznie 0,894 g. Po ekstrakcji próbki przechowywano w stanie zamrożonym, w celu zminimalizowania rozkładu i/lub wzajemnych reakcji składników. Uzyskana ilość osadu substancji rozpuszczalnych w metanolu odpowiada typowym ilościom

3.3. Jakościowa ocena odczynu próbek

Do 100 µL każdego z ekstraktów przed zateżeniem dodano po 1 mL wody DDI i zmierzono odczyn takich mieszanin. We wszystkich przypadkach odczyn ten był lekko kwaśny, z wartością pH około 5.

3.4. Wstępne badania za pomocą NMR

- Wykonano widma magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) próbek A1, C1 i M1, z których każdą w ilości ok. 5 mg rozpuszczono w 0,8 mL deuterowanego metanolu, oraz próbki C2, którą rozpuszczono w deuterowanym acetonie. Wykonano widma następujących rodzajów [9]:
 - 1D ¹H (przykładowe widmo - Rys. 7)
 - 2D TOCSY
 - 2D {¹H,¹³C}hsqc.
- Przeprowadzono wstępną interpretację danych NMR.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że każda próbka stanowi mieszaninę kilkunastu lub kilkudziesięciu substancji, przy czym główne składniki próbek C1 i C2 są najwyraźniej tożsame ze składnikami zawartymi w próbce M1 otrzymanej z materiału

porównawczego, które to substancje wchodzi najpewniej w skład apretury stosowanej do tkanin ubraniowych. We wstępnej analizie nie stwierdzono zauważalnej obecności aromatycznych związków nitrowych. W widmach ^1H próbki C2 rozpuszczonej w deuterowanym metanolu (do wykonania widm protonowych NMR rozpuszczalność była wystarczająca) stwierdzono obecność sygnałów protonów aromatycznych kwasu ftalowego lub jego symetrycznie podstawionych pochodnych, obecnych w ilościach śladowych. W widmach próbek A1 i M1 takich sygnałów nie zaobserwowano. Widma próbki C1 akumulowano zbyt krótko, aby można było przesądzić o nieobecności ftalanów.

Symetryczne diestry kwasu ftalowego z udziałem alkoholu etylowego, butylowego i oktylowego oraz rozgałęzionych izomerów tych dwóch ostatnich związków są powszechnie stosowane jako plastyfikatory tworzyw sztucznych, a także jako spoiwo materiałów wybuchowych, w ilościach od 2 do 5 % wagi tych ostatnich. Nie są natomiast stosowane jako polepszacze tkanin. Obecność takich pochodnych w próbce C2 może więc mieć znaczenie diagnostyczne w kwestii zaistnienia bądź nie zaistnienia wybuchu na pokładzie samolotu Tu 154 M. Nie będzie to jednak argument przesadzający, gdyż pochodne tego typu używane są również jako składniki kosmetyków, lakieru do paznokci, tuszu drukarskiego, itp.

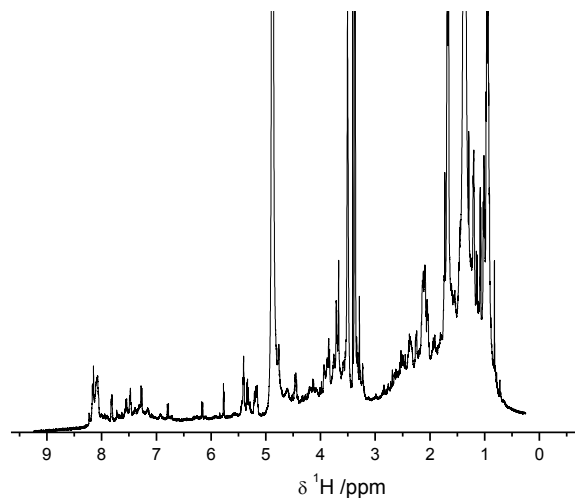
3.5. Badania UV

Roztwór próbki A1 w metanolu przebadano w zakresie UV, tj. 215 - 400 nm. Stwierdzono obecność pasm, które mogłyby pochodzić od aromatycznych związków nitrowych, ale nie są specyficzne dla tych ostatnich. Nie jest wykluczony przypadek superpozycji pasm aromatycznych związków nitrowych oraz innych związków. Jeżeli przyjąć, że pasma pochodzą w całości od związków nitrowych, wówczas na podstawie krzywej kalibracyjnej wykonanej z użyciem wzorcowej aromatycznej pochodnej nitrowej o znanej budowie, oszacowana zawartość interesujących związków w całej próbce A1 nie przekraczałaby 1 mg. Próby łatwego wykrycia ich obecności w widmach NMR mogłyby się powieść tylko wówczas, gdyby udało się dokonać rozdzielania chromatograficznego próbek na frakcje w taki sposób, aby interesujący materiał uległ koncentracji w możliwie małej liczbie frakcji. Badania NMR uznano za celowe również z tego powodu, iż mają one wielki potencjał analityczny w odniesieniu do substancji stosowanych jako spoiwa wiążące sproszkowane materiały wybuchowe w jednolite bryły.

3.6. Częściowy rozdział chromatograficzny techniką cienkowarstwową TLC (*thin layer chromatography*)

Przeprowadzono częściowy rozdział chromatograficzny próbek. Roztwór każdej z próbek w metanolu naniesiono na płytki do chromatografii cienkowarstwowej wykonane z folii aluminiowej o grubości 0,2 mm pokrytej żelem krzemionkowym i rozwijano w układzie octan etylu/heksan (1/4 v/v). Po rozwinięciu, dla każdej z próbek wyodrębniono kilka frakcji, według obrazu w świetle UV. Wartości r_f (*retention factor*) kolejnych frakcji próbki A1 były następujące: 0,73; 0,47; 0,37; 0,30; 0,21; 0,10 oraz start; dla próbki C1: 0,45; 0,39; 0,26 oraz start. Jako eluentu użyto metanolu cz. d. a. Niestety, dostępne płytki chromatograficzne zawierały śladowe ilości ftalanów, przez co dokładniejsze zbadanie wątku obecności tych związków w próbce C1 przed rozdziałem okazało się utrudnione (w

świecie obserwacji dla próbki C2, obecność śladowych ilości ftalanów w próbce C1 jeszcze przed podjęciem rozdzielania chromatograficznego jest raczej przesadzona).

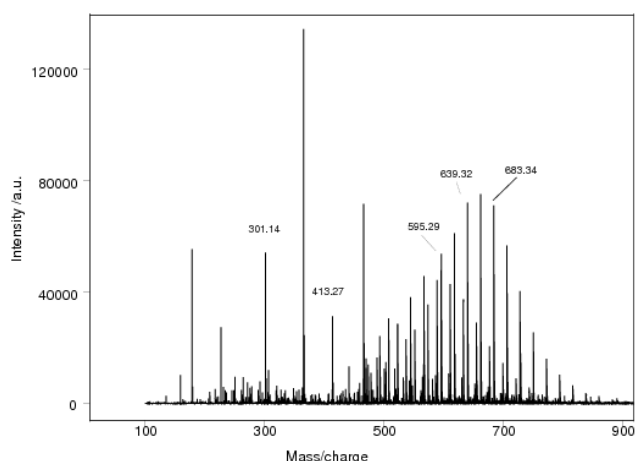


Rys. 7. Widmo ^1H 1D (500 MHz) próbki C1.

3.7. Wstępne badania MS materiału frakcjonowanego

Dla frakcji A1-start, A1-1, A1-2, C1-1, C1-0 oraz TŁO1 i TŁO2 (ekstrakt metanolowy z płyty chromatograficznej, odparowany do sucha i ponownie rozpuszczony, odpowiednio, w metanolu i acetonie) zmierzono widma MS metodą ESI (*electrospray ionization*) w trybie jonów dodatnich. W widmach wysokiej rozdzielczości zaobserwowano piki molekularne adduktów symetrycznych dialkiloftalanów z jonem sodowym, ($\text{DAPHT}+\text{Na}^+$), gdzie podstawniki alkilowe są następujące: etyl, butyl lub izobutyl, oraz n-oktyl lub 2-etyloheksyl. (pochodna zawierająca podstawnik 3-etyloheksyl jest trudnodostępna). Ftalany zaobserwowane we frakcjach próbki A1 pochodzą najprawdopodobniej z materiału płytek chromatograficznych. Ponadto w badanych frakcjach (oprócz TŁO2 i C1-0) stwierdzono występowanie oligomerów tlenku etylenu o wzorze $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, $n = 25 - 35$, które mają najprawdopodobniej strukturę cykliczną, a w widmach MS występują jako addukty z jednym, dwoma i trzema jonami Na^+ . Należy zauważyć, że uzyskanie wspomnianych pochodnych cyklicznych w warunkach laboratoryjnych byłoby niezwykle kłopotliwe [10]. Przykładowe widmo MS frakcji A1-1 pokazano na Rys. 8. Piki o stosunku masa/ładunek (M/Z) 301,14 i 413,27 D/e pochodzą od adduktów z jonem Na^+ estrów kwasu ftalowego, odpowiednio dibutylo- (bądź diizobutylo-) i dioktylo- (bądź bis(2-etyloheksylo-)) ftalanu. Piki o stosunku Z 595,29; 639,32 i 683,34 pochodzą najprawdopodobniej od adduktów $[-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n + 2 \text{Na}^+]$, gdzie $n = 26, 28$ i 30 . We frakcjach C1-0 i C1-1 stwierdzono ponadto występowanie związków z podstawnikami o długich łańcuchach $-(\text{CH}_2)_m-$, $m > 10$, które są albo mieszaninami pochodnych o różnych wartościach m lub produktami degradacji w zastosowanych (łagodnych) warunkach jonizacji, powstającymi przez utratę kolejnych grup $-\text{CH}_2-$. We frakcji A1-start wykryto kation tetrabutylu amoniowy $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, o $M/Z = 242,28$ D/e. Przedstawiona powyżej interpretacja została dokonana na podstawie profili izotopowych. Niezależne potwierdzenie występowania w

próbekach dietylo- i dibutyloftalanów uzyskano na podstawie analizy widm NMR (patrz niżej).



Rys. 8. Widmo ESI MS frakcji A1-1 w trybie jonów dodatnich.

Potwierdzeniem faktu, że ftalany obecne we frakcjach próbki A1 pochodzą z materiału płytek chromatograficznych jest obecność sygnału dietylo- (lub bis-(2-etylocykloheksylo)) ftalanu w widmie MS próbki TŁO1. Obecność jonu tetrabutylu amoniowego we frakcji A1-start można wyjaśnić, biorąc pod uwagę fakt powszechnego stosowania czwartorzędowych soli amoniowych do nadawania tkaninom właściwości antystatycznych [1]. Oligomery tlenku etylenu używane są do tego samego celu jako składniki estrów kwasów tłuszczowych [1]. Ciekawe, że sygnały typowe dla adduktów z jednym jonem sodowym, $[-(C_2H_4O)_n + Na^+]$, o n w granicach 10-15, występują również w widmie samego spektrometru pracującego na biegu jałowym.

3.8. Badania NMR materiału frakcjonowanego

Dla wszystkich frakcji od A1-1 do A1-6 wykonano następujące badania NMR:

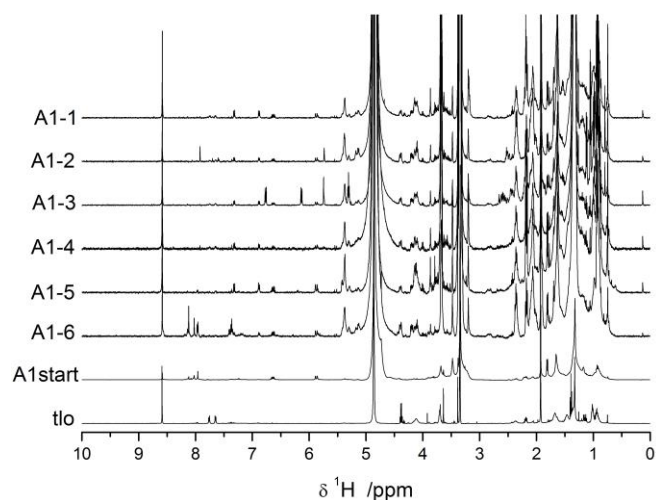
- 1D 1H (Rys. 9) i 1D 1H z selektywnym odprężaniem,
- 1D TOCSY,
- 2D homojądrowe TOCSY i COSY,
- 2D heterojądrowe $\{^1H, ^{13}C\}$ hsqc i $\{^1H, ^{13}C\}$ hmbc.

Podobne badania wykonano dla wszystkich czterech frakcji próbki C1.

Widma porównane z widmami materiału niefrakcjonowanego potwierdziły częściowy rozdział substancji zawartych w próbce A1, przy czym w wyniku chromatografii wprowadzono do poszczególnych frakcji ślady ftalanów, pochodzących z materiału płytek chromatograficznych, o czym wspomniano już przy omawianiu badań MS. Ten niepożądany efekt był uwzględniany w dalszej interpretacji danych eksperymentalnych, poprzez każdorazowe konfrontowanie ich z odpowiednim obrazem spektralnym tła.

Z frakcji A1-1-A1-6 uzyskanych po rozdziale chromatograficznym, do bardziej szczegółowej analizy wybrano frakcje A1-3 i A1-6, gdyż wykazywały one większe zróżnicowanie oraz większą intensywność względną potencjalnie interesujących sygnałów niż frakcje pozostałe. Wykonano dla nich szereg widm o dłuższym czasie akumulacji oraz o zwiększonej rozdzielczości:

- 1D 1H z odprężaniem selektywnym,
- 1D TOCSY i 1D NOE,



Rys. 9. Widma 1H 1D (500 MHz) frakcji próbki A1 i tła.

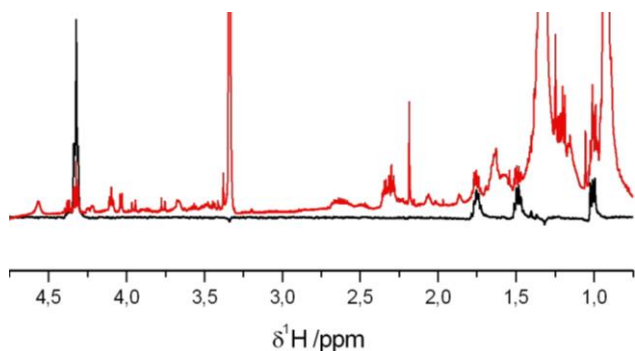
- 2D homojądrowe TOCSY i COSY,
- 2D heterojądrowe $\{^1H, ^{13}C\}$ hsqc i $\{^1H, ^{13}C\}$ hmbc.

Wykonano szereg symulacji teoretycznych widm 1D 1H oraz podjęto liczne próby ilościowego dopasowania widm eksperymentalnych i teoretycznych, w celu zweryfikowania hipotez na temat struktury związków scharakteryzowanych przez te widma. Podobne badania przeprowadzono dla wybranych frakcji próbki C1.

Mimo faktu, że we frakcjach próbki C1 znajdują się również ftalany wprowadzone w trakcie rozdziału TLC, wątkowi obecności tych związków w próbce C1, który może mieć znaczenie w kontekście hipotezy wybuchu, poświęcono sporo uwagi. Opracowanie metodologii NMR prowadzącej do niepodważalnej identyfikacji ftalanów w materiałach pobranych z miejsca katastrofy wydawało się celowe w perspektywie przyszłych badań.

Na Rys. 10 przedstawiono protonowe widma 1D oraz 1D TOCSY próbki C1-0. Jednym ze związków z dużym prawdopodobieństwem zidentyfikowanych w widmie MS tej frakcji jest ftalan dibutylo. Na Rys. 10 linią czerwoną zaznaczono protonowe widmo 1D tej frakcji w zakresie poniżej 4,5 ppm. Jako superpozycja widm pochodzących od wielu składników jest ono praktycznie nieczytelne. W szczególności, sygnały pochodzące od ftalanu dibutylo nie są możliwe do jednoznacznej identyfikacji. Jednakże wystarczyło odgadnąć położenie tylko jednego układu linii rezonansowych, pochodzącego od dowolnej pary geminalnych protonów podstawnika butylowego, aby móc zidentyfikować sygnały pozostałych protonów bezpośrednio lub pośrednio sprzężonych z wytypowaną próbną parą. W widmie protonowym 1D, mimo jego zatłoczenia sygnałami o nieznanym pochodzeniu, trafnie wytypowano słaby, ledwie wylaniający się z tła multiplet (zniekształcony tryplet) przy 4,28 ppm jako pochodzący od protonów ujętych w niebieskie kółka na Rys. 11. Eksperyment 1D TOCSY zaprojektowany w oparciu o powyższą próbną interpretację, potwierdził jej trafność. Widmo 1D TOCSY przedstawiono linią czarną na Rys. 10. Ujawnia ono miejsca, gdzie w standardowym widmie występują sygnały pozostałych protonów butylowych. Jak widać, trafnie zaprojektowany eksperyment 1D TOCSY wylawia ze skomplikowanej mieszaniny sygnały fragmentu tylko jednego składnika mieszaniny. Po uprzednim zidentyfikowaniu sygnałów pochodzących od protonów

aromatycznych podstawnika ftalowego eksperyment 2D hmbc pozwolił ustalić, że z sygnałami węgla o przesunięciu chemicznym charakterystycznym dla grupy estrowej (kółka zielone) korelują się zarówno protony aromatyczne w niebieskich kółkach jak i podobnie oznaczone protony alifatyczne. Wraz z przypisaniami wyznaczonymi w eksperymencie 2D hsqc sygnałów węglowych do sygnałów związanych z nimi protonów, dowód na występowanie w rozpatrywanej frakcji ftalanu dibutyłu jest zakończony.



Rys. 10. Widmo protonowe frakcji C1-0 (linia czerwona) i widmo 1D TOCSY z naświetlaniem sygnału przy 4,28 ppm (linia czarna).

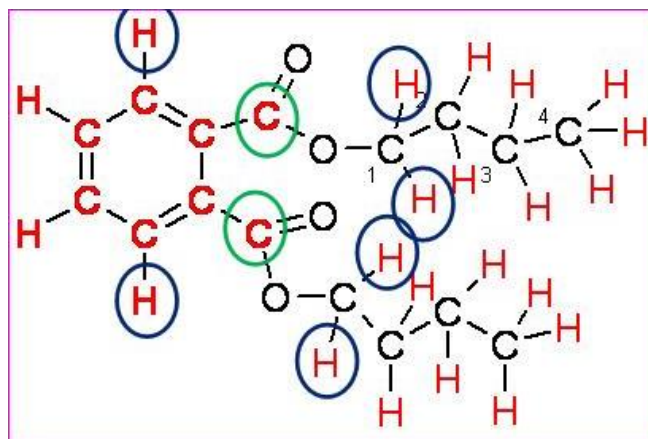
Udało się jednoznacznie ustalić, że stosunek ilościowy dietylo- do dibutyloftalanu w materiale płytek, 5 :1, znacznie się różni od tegoż stosunku w próbkach C1. W tym drugim przypadku, w próbkach serii C1 łącznie, mamy bowiem stosunek 1:1,5. Różnica jest na tyle znamienna, iż obecność ftalanu dibutyłu w próbce C1 można uznać za udowodnioną, mimo komplikacji wprowadzonych przez domieszki pochodzące z płyt chromatograficznych. W świetle uwag końcowych p. 3.4 kategoryczne stwierdzenie, iż ftalan dibutyłu znalazł się w próbce C1 jako pozostałość po eksplozji materiału wybuchowego byłoby nieuzasadnione. Nie można jednak, na obecnym etapie badań, wykluczyć takiej ewentualności.

We wszystkich frakcjach A1, na podstawie wyznaczonych wartości przesunięć chemicznych i stałych J , stwierdzono obecność ugrupowania „krotonowego” (Rys. 12), przy czym we frakcji A1-3 sygnały tego ugrupowania były najsilniejsze (Rys. 13).

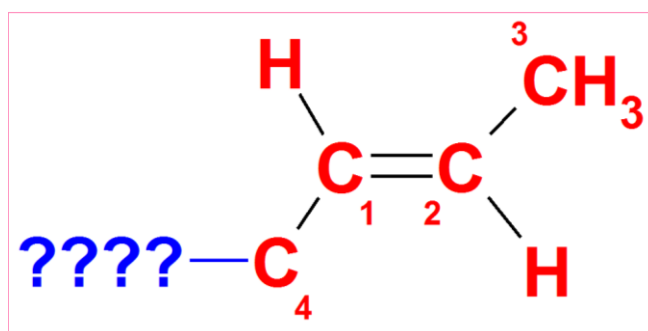
Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C oraz stałych sprzężenia ^1H - ^1H dla domniemanej pochodnej „krotonowej” podano w Tab. 1.

Obserwacja ta jest godna uwagi, gdyż związki chemiczne zawierające nienasycone wiązanie węgiel-węgiel nie występują w artykułach codziennego użytku jako zbyt reaktywne jak również nie są składnikami apretury. Według naszej wiedzy nie występują one również w paliwie lotniczym, płynach eksploatacyjnych używanych w lotnictwie, a także w środkach gaśniczych.

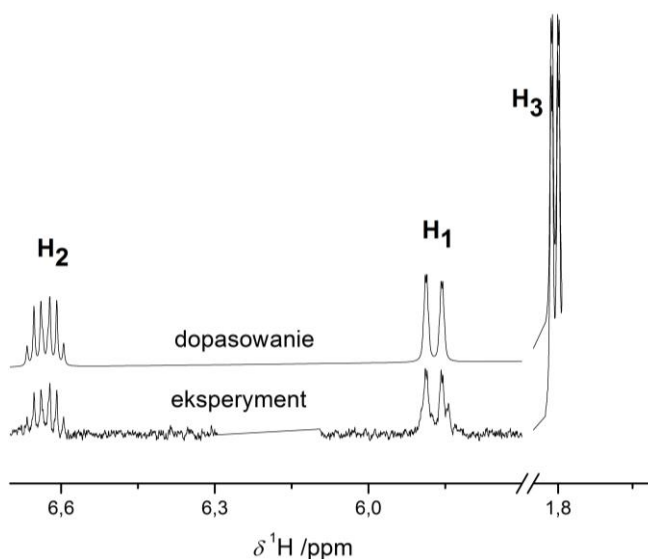
W celu bliższego scharakteryzowania badanego układu zastosowano metodę teoretyczną. Wykonano serię kwantowo-chemicznych obliczeń na poziomie DFT efektów przesunięcia chemicznego jąder atomów C1-C4 dla szeregu hipotetycznych pochodnych różniących się podstawnikami na atomie C4. Ścisłe teoretyczne odtworzenie eksperymentalnych wartości przesunięć chemicznych dla wszystkich czterech atomów węgla uzyskano tylko dla struktur iminowych przedstawionych w górnej części Rys. 14, którego dolna część przedstawia omawianą korelację teoria – eksperyment. Znakami zapytania oznaczono



Rys. 11. Schemat cząsteczki ftalanu dibutyłu. Kolorowe kółka oznaczają atomy, których sygnały NMR były korelowane w eksperymentach 2D hsqc i 2D hmbc.



Rys. 12. Hipotetyczny podstawnik „krotonowy”.



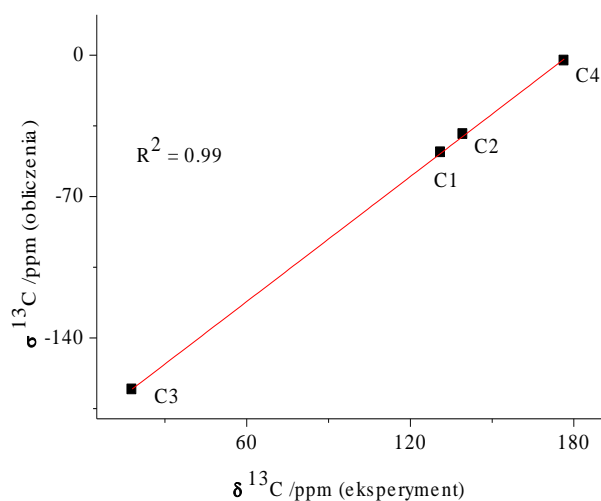
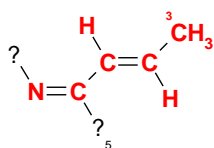
Rys. 13. Sygnały protonowe NMR układu "krotonowego" w widmie frakcji A1-3. W górnej części podano wykres teoretycznego widma najlepszego dopasowania.

podstawniki, których natury nie udało się ustalić wspomnianą metodą – w obliczeniach przyjęto atomy wodoru. Obecność atomu wodoru jako podstawnika na C4 jest jednak niezgodna z danymi eksperymentalnymi. W rzeczywistości mógłby znaleźć się tam atom węgla, co nie miałyby większego znaczenia dla wartości przesunięcia chemicznego jądra C4.

Rys. 15 przedstawia zinterpretowany fragment widma ^1H próbki A1-6, który odpowiada układowi protonów aromatycznych mono-podstawionej pochodnej benzenu, obecnej w próbce w ilościach śladowych, a Rys. 16 inny

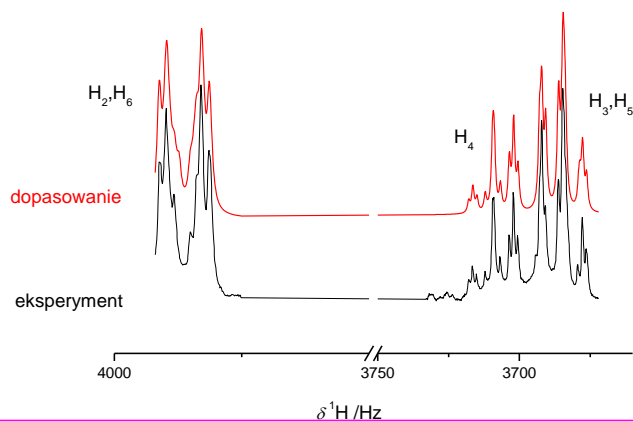
Tab. 1. Parametry NMR układu „krotonowego”.

Atom / para atomów	Przes. chem. δ / ppm	Stała J / Hz
H1	5,87	-
H2	6,63	-
H3, H3', H3''	1,81	-
C1	131,2	-
C2	139,4	-
C3	18,0	-
C4	176,5	-
H1-H2	-	15,0
H1-H3	-	1,5
H2-H3	-	7,0

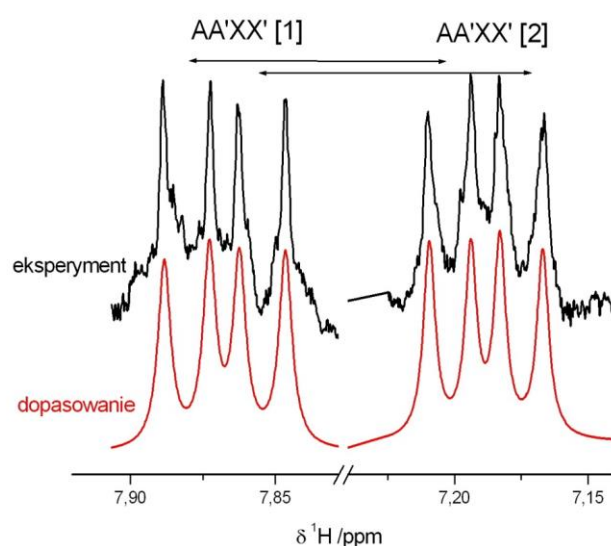


Rys. 14. Eksperymentalne i obliczone wartości przesunięć chemicznych jąder węgla w układzie „krotonowym”.

fragment widma tej samej frakcji. W tym drugim przypadku zinterpretowane sygnały pochodzą od dwóch niesymetrycznie para-dipodstawionych pochodnych benzenu, którymi mogą być np. niesymetryczne pochodne kwasu tereftalowego. Dla wszystkich trzech związków wyznaczono wartości przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia J . Są to wartości typowe dla pochodnych benzenu. Przykłady te przytoczono, aby zilustrować niedoceniany powszechnie potencjał spektroskopii NMR w badaniach strukturalnych substancji występujących w ilościach śladowych. Mianowicie, w przykładzie przedstawionym na Rys. 15 badana pochodna benzenu występuje w ilości około 100 ng w przeliczeniu na czysty benzen, natomiast w przykładzie z Rys. 16 obie substancje występują w ilości ok. 10 ng w przeliczeniu na czysty benzen. Ocen tych dokonano poprzez porównanie intensywności analizowanych sygnałów z intensywnością resztkowego sygnału protonowego grupy CHD_2 deuterowanego metanolu o znanej czystości izotopowej, użytego jako rozpuszczalnika. Okazuje się, że spektroskopia NMR jest czulsza o dwa rzędy wielkości niż głosi to obiegowa opinia. Należy jednak podkreślić, że efekt tak



Rys. 15. Widma protonów aromatycznych mono-podstawionej pochodnej obecnej w frakcji A1-6: eksperymentalne (linia czarna) i teoretyczne najlepszego dopasowania (linia czerwona).



Rys. 16. Widma eksperymentalne (linie czarne) i teoretyczne najlepszego dopasowania (linie czerwone) dwóch pochodnych niesymetrycznie para-dipodstawionego benzenu, obecnych ilościach śladowych w frakcji A1-6.

wielkiego wzmocnienia czułości uzyskuje się kosztem czasu trwania eksperymentu.

Wymienione oceny ilości wagowych mono- i di-podstawionych pochodnych benzenu odnoszą się do całej badanej próbki A1, t.j. skrawka materiału o powierzchni ok. 0,005 m². Ocena ta ma w zasadzie charakter ilościowy, co wynika z dwóch faktów:

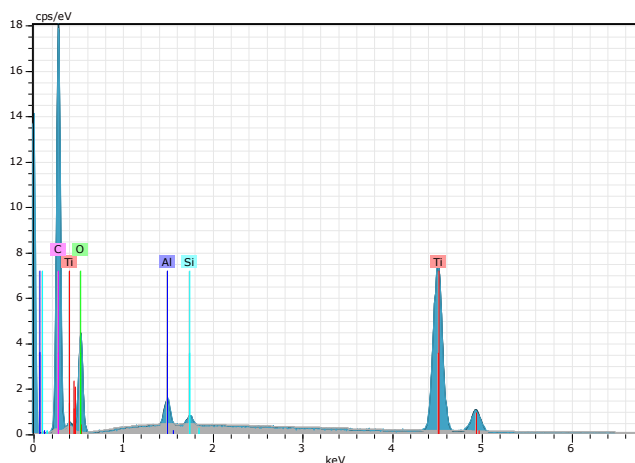
- łączna masa frakcji A1 po rozdziale TLC jest tylko niewiele, o około 10 %, mniejsza od masy materiału wyjściowego,
- roztwory metanolowe, dla których wykonywano pomiary NMR, zawierały całość materiału poszczególnych frakcji, co w szczególności dotyczy próbki zawierającej frakcję A1-6.

Pewną niewiadomą w powyższej ocenie stanowi jedynie fakt, że brak widocznych sygnałów omawianych substancji w widmach frakcji innych niż A1-6 nie musi świadczyć o całkowitej nieobecności tych substancji w tychże frakcjach - dla żadnej z nich pomiary NMR nie były prowadzone tak długo, jak dla frakcji A1-6. Można jednak przyjąć, że

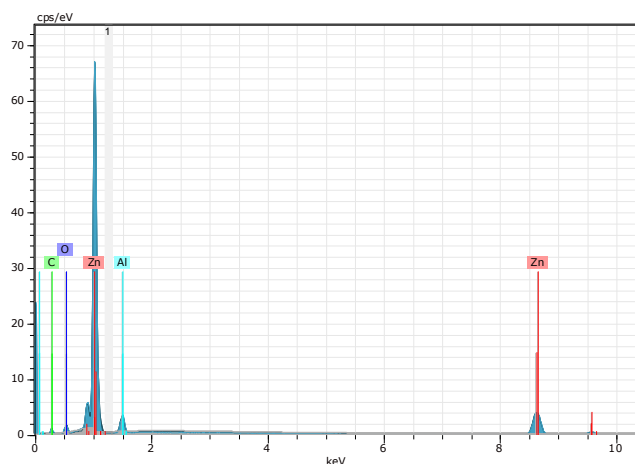
poprawka na obecność badanych substancji w pozostałych frakcjach nie zmieni rzędu wielkości powyższych oszacowań.

3.9. Badanie obiektów metalowych

Badania obydwu elementów metalowych, Z_C znalezionej w próbce C (Rys. 4) oraz Z_A towarzyszącego próbce A (Rys. 6) przeprowadzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM – ang. *Scanning Electron Microscopy*) [11], umożliwiającej obrazowanie powierzchni w skali sub-mikrometrowej. Ponadto, oba obiekty poddano analizie metodą spektroskopii energodispersyjnej (EDS – ang. *Energy-Dispersive Spectroscopy*) [12] sprzężoną z SEM. Metoda EDS umożliwia określenie ilościowe składu pierwiastkowego badanych elementów. Widma EDS badanych obiektów pokazano na Rys. 17 i Rys. 18. Stanowią one zapis emisji promieniowania X, wymuszonej przez przeskok elektronów walencyjnych na niskoenergetyczne poziomy rdzeni atomowych, z których elektrony zostały uprzednio wybite. Poszczególne pierwiastki charakteryzują się swoistymi układami pasm emisyjnych w zakresie promieniowania X. Skład pierwiastkowy, w procentach wagowych, wyznaczony z widm EDS w dwóch pomiarach, pokazano w Tab. 2. Wymieniono tam tylko składniki dominujące: tytan i glin w przypadku elementu Z_C oraz cynk i glin w przypadku Z_A . Element Z_C może być okruczem poszycia samolotu. Wyznaczona gęstość elementu Z_A wynosi $6,2 \pm 0,5 \text{ g cm}^{-3}$.



Rys. 17. Widmo EDS elementu Z_C .



Rys. 18. Widmo EDS elementu Z_A .

Materiał, z którego jest wykonany to najprawdopodobniej stop o nazwie ZAMAK 3 lub 7 [13]. Stopy te topią się w temperaturze 381 - 387 °C. Z uwagi na widoczne, charakterystyczne deformacje elementu Z_A widoczne na Rys. 6, można przyjąć, iż był on przez pewien czas poddany działaniu temperatury o podanych lub wyższych wartościach.

Tab. 2. Skład pierwiastkowy elementów metalowych.

Pierwiastek	Z_A	Z_C
Al / % wag.	3,84; 4,88	4,4; 7,1
Ti / % wag.	--	85,9; 93,5
Zn / % wag.	86,9; 95,12	--

4. PODSUMOWANIE

W badanych próbkach ubrań Ofiar Tragedii Smoleńskiej, za pomocą NMR zidentyfikowano w różnym stopniu około 20 substancji.

W badanych fragmentach odzieży nie zaobserwowano obecności ani środków wybuchowych, ani produktów ich rozkładu występujących w ilościach powyżej dziesiątych części mikrograma na 0,005 m², tj. 50 cm² powierzchni próbki.

Badania niniejsze nie wykluczyły obecności środków wybuchowych w mniejszych ilościach.

W jednej z próbek odzieży wykryto obecność ftalanów etylu i butylu, które używane są również do formowania sproszkowanych materiałów wybuchowych w jednolite bryły i mogą stanowić jedną z chemicznych pozostałości powybuchowych. Substancje te jednak nie są swoiste dla materiałów wybuchowych i ich źródło w rozpatrywanym przypadku nie było możliwe do określenia.

Za pomocą metody SEM/EDS wyznaczono skład pierwiastkowy elementów metalowych towarzyszących badanym próbkom odzieży.

Na podstawie przeprowadzonych badań możemy stwierdzić, że istniało bardzo duże prawdopodobieństwo stwierdzenia lub wykluczenia obecności środków wybuchowych w samolocie Tu 154 M, gdyby niezwłocznie po zdarzeniu podjęto systematyczne zabezpieczanie a następnie badanie śladów chemicznych.

Szansa na wiarygodność takich badań wciąż istnieje, chociaż jest znacząco mniejsza. Przeprowadzenie badań z użyciem większej ilości materiału z miejsca zdarzenia, przy zastosowaniu dostępnej w Polsce aparatury NMR i MS najnowszej generacji sprzężonej z GC lub LC mogłoby dać wynik bardziej miarodajny.

W Polsce istnieje wystarczająca baza intelektualna i instrumentalna do przeprowadzenia tego typu badań, opisane działania są do wykonania co najmniej w kilkunastu laboratoriach krajowych; przy odpowiednio dużej liczbie próbek szacunkowy czas wykonania to 4 - 6 miesięcy.

Literatura cytowana

- [1] W.D. Schindler, J. Hauser, „*Chemical finishing of textiles*”, Woodhead Publishing Ltd, Oxford and New York, 2004.
- [2] H. Kast, „*Spreng- und Zundstoffe*“, str. 342, Vieweg, Braunschweig, 1921.

- [3] H. Brust, A. van Asten, M. Koeberg, A. van der Heijden, C.J. Kuijpers, P. Schoenmakers, *Forensic Science International* **230**, 37–45 (2013).
- [4] H. Knicker, P. Müller, „*Water, Air, and Soil Pollution*”: *Focus* **6**, 235 (2006).
- [5] http://en.wikipedia.org/wiki/Ion-mobility_spectrometry.
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/High-performance_liquid_chromatography
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Mass_spectrometry
- [9] M.H. Levitt, “*Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance, 2nd Edition*”, Wiley, 2008.
- [10] B. A. Laurent, S. M. Grayson, “*Chemical Society Reviews*” **38**, 2202–2213 (2009).
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy
- [13] Eastern Alloys, Inc., PO Box 317, Maybrook, NY 12543 USA.