

METODIKY STANOVENÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN

PETRA KIŠOVÁ^a, VÁCLAV SVACHOUČEK^b,
KAREL VENTURA^c, BŘETISLAV JANOVSKÝ^a
a LADISLAV VELEHRADSKÝ^d

^a Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,
Ústav energetických materiálů, Doubravice 41, 532 10
Pardubice, ^b Svachouček[®], Lidická 1601, 258 01 Vlašim,
^c Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,
Katedra analytické chemie, Studentská 573, 532 10 Pardubice,
^d Explosia a.s., Výzkumný ústav průmyslové chemie
(VÚPCH), Semtín 107, 530 50 Pardubice
karel.ventura@upce.cz

Došlo 1.12.10, přijato 3.3.11.

Klíčová slova: analýza povýstřelových zplodin, toxicita
střeliva

Obsah

1. Úvod
2. Definice, dělení a parametry ovlivňující konečné
složení povýstřelových zplodin
3. Současné postupy analýzy povýstřelových zplodin
4. Závěr

1. Úvod

Kvantitativní a kvalitativní analýza povýstřelových zplodin úzce souvisí se samotnou problematikou hodnocení toxicity malorážového střeliva. Hodnotit míru toxicity střeliva ve vztahu k životnímu prostředí, střelci a jeho okolí je v současné době velmi složité. Primárně se toxicita střeliva hodnotila s množstvím výskytu pevných částic, resp. oxidů Pb, Ba, Sb, Hg. Tyto kovy a jejich oxidy jsou produkty hoření – rozkladu zážehové složky a dále vznikají při erozivním působení plyných produktů hoření prachové náplně na dno střely. Ze současného pohledu požadavků na střelivo a se zavedením tzv. netoxických složí, resp. složí bez obsahu těžkých kovů v zápalkových složích je oblast výzkumu plyných povýstřelových zplodin perspektivní. Cílem tohoto článku je podat základní informace o teorii povýstřelových zplodin a možnostech stanovení některých plyných látek, které jsou jejich obsahem.

2. Definice, dělení a parametry ovlivňující
konečné složení povýstřelových zplodin

Pevné povýstřelové zplodiny jsou definovány jako částice, které vznikají při procesu hoření zážehové složky zápalky a výmetné náplně náboje a dále interakcí zplodin těchto procesů s dalšími konstrukčními prvky náboje (laky, plastové komponenty, konzervační oleje) za teplot a tlaků vznikajících při výstřelu. Tyto zplodiny po výstřelu, převážně v „plynném skupenství“ (hustota plynů v hlavní je cca 1 g cm^{-3}), unikají ze zbraně hlavní, závěrem a netěsnostmi a vytváří oblak zplodin v okolí zbraně. Po rychlé kondenzaci zplodin vznikají částice, které v prostoru volně padají a ulpívají na střelci, předmětech a osobách, které se nacházejí v nejbližším okolí zbraně¹.

Chemické složení pevných povýstřelových zplodin je v relaci s chemickým složením zážehové složky zápalky náboje a dále materiálu střely a nábojnice. Podle výrobce střeliva se jedná o různou kombinaci následujících prvků Pb, Sn, Sb, Ba, Cu, Zn, Ca, Si, Al případně Hg, K, S, Cl. Při hodnocení výsledků analýzy povýstřelových zplodin se zjištěné částice podle svého chemického složení rozdělují na částice jednoznačně indikující povýstřelové zplodiny a částice charakteristické, které indikují povýstřelové zplodiny, nikoliv však jednoznačně. Jako částice jednoznačně indikující povýstřelové zplodiny jsou odborníky označovány částice o velikosti několika jednotek až desítek mikrometrů, kulovitěho tvaru svým složením odpovídající chemickému složení zápalkových složí. Za charakteristické, nikoliv však jednoznačně indikující, jsou označovány částice kulovitěho tvaru s následujícím chemickým složením Pb, Ba, Sb, Sn, Ba, Ti, Zn. Částice povýstřelových zplodin mohou dále obsahovat tyto prvky Si, Ca, Fe, Zn, Ni (cit.²). Analýze plyných a kapalných povýstřelových zplodin, které tvoří převážnou část z celkového složení povýstřelových zplodin, byla dosud věnována malá pozornost. Z provedené rešerše vyplynulo, že existuje velice málo dokumentů věnujících se samotnému složení plyných produktů, zejména organických sloučenin. Většina organických látek byla identifikována pouze na pevných částicích povýstřelových zplodin. Předpokladem vzniku organických látek jsou dvě možné varianty chemických procesů. Jedna z možností je, že se zplodiny vytváří během kondenzace, kdy probíhá cyklizace jednoduchých molekul. Druhou možností je, že plyné uhlovodíky vznikají z aromatických sloučenin, které jsou přítomny v hnacích náplních a nedokonalým spálením v procesu výstřelu se mohou vyskytovat ve formě radikálů³.

Konečné složení plyných povýstřelových zplodin závisí především na průběhu tlaku v nábojové komoře a v hlavní. Získaný tlak je přímo závislý na typu hnací náplně. Hlavními produkty jsou hořlavé plyny CO a H₂ a nehořlavé plyny CO₂, H₂O a N₂, které mohou tvořit až

99 objemových procent z celkových plyných emisí. Z důvodu příznivější kyslíkové bilance je množství CO_2 a H_2O vzniklé rozkladem dvousložkových hnacích hmot vyšší než u jednosložkových hnacích hmot⁴.

Výsledné složení povýstřelových zplodin je určeno nejen fyzikálními podmínkami danými vnitřní balistikou a konstrukčním řešením daného náboje, ale závisí také na následujících faktorech: charakter a vlastnosti materiálů použitých při výrobě nábojů, typ prachu a jeho složení, povrchová úprava, množství prachu v náboji, typ zážehové složky a kvalita zážehu, konstrukční řešení daného náboje, použitá zbraň, režim střelby, čištění zbraně⁵.

3. Současné postupy analýzy povýstřelových zplodin

První metodou je mikroextrakce tuhou fází (SPME). Jedná se o jednoduchou a účinnou sorpčně–desorpční techniku zkoncentrování analytu, která nevyžaduje rozpouštědla nebo komplikované aparatury. Lze ji úspěšně aplikovat na širokou škálu sloučenin, zejména pak na extrakci více či méně těkavých organických látek různého původu. Je použitelná v kombinaci s náplňovými i kapilárními kolonami v plynové chromatografii. Principem je expozice malého množství extrakční fáze nadbytkem vzorku. Na rozdíl od klasických metod není analyt extrahován ze vzorku v co nejvyšší koncentraci, ale pouze do dosažení rovnováhy. Při sorpci analytu je vlákno vysunuto z jehly, která propíchne septum v zátku nádoby. Posunutím pístu se vlákno vysune do kapalného vzorku, popř. do prostoru nad jeho hladinou. Analyt se sorbuje do vrstvy pokrývající vlákno. Po dosažení sorpční rovnováhy se vlákno opět zasune dovnitř jehly a spolu s ní je vytaženo ze vzorkovacího prostoru. Při desorpci je jehla zavedena do injektoru plynového chromatografu, kde je analyt tepelně desorbován a následně unášen na kolonu.

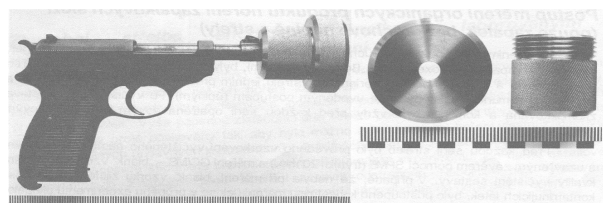
Dále se používá plynová chromatografie v kombinaci s hmotnostní spektrometrií (GC/MS). Přímá kombinace těchto metod je v současné době nejučinnějším nástrojem pro identifikaci a strukturní analýzu složitých vzorků organických látek po jejich předchozí chromatografické separaci. V jedné analýze lze zároveň separovat i identifikovat směs látek. Již dlouho se používá nepřímé spojení, které spočívá v izolaci látek po jejich chromatografické separaci a následném změření hmotnostních spekter. Přímé spojení hmotnostní spektrometrie a plynové či kapalinové chromatografie umožňuje efektivně získat informace o spektru separované látky⁶.

Na Kriminalistickém ústavu v Praze byly využity obě výše uvedené metodiky pro analýzu povýstřelových zplodin získané nejdříve hořením pouze zápalkových složek a poté celého náboje 9×19 mm Luger. Pro záchyt povýstřelových zplodin byla navržena speciální vzorkovací komůrka, kde jednotlivé konstrukční díly byly spojeny závitů. V předním dílu – víčku, tj. na nejvzdálenějším konci od ústí hlavně, byl vzorkovací otvor, uzavřený při měře-

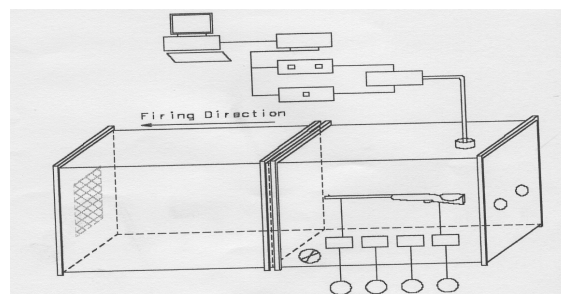
ní výměnným septem – teflon-silikonová pryž (obr. 1). Po každém výstřelu bylo septum propíchnuto vzorkovací jehlou a byly vzorkovány plyny, přítomné v komůrce a v hlavni a dále plyny a nízkovroucí kapaliny adsorbované na stěnách komůrky/hlavně a postupně uvolňované při zahřívání sestavy během vzorkování².

Na metodice, jakým způsobem analyzovat plynné a pevné povýstřelové zplodiny, pracuje také švýcarská municiční firma RUAG Ammotec, která navrhla uzavřenou komoru se třemi odběrovými místy (obr. 2). Dvě odběrová místa jsou umístěna na ústí hlavně a v nábojové komoře, další místo pro odběr plyných zplodin je umístěno uvnitř komory nad pozicí střelce⁷.

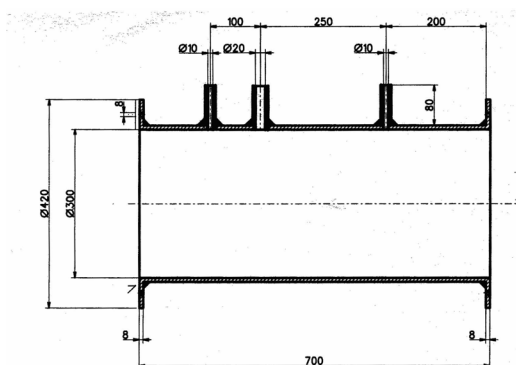
Další propracovaná metodika záchytu a následné kontinuální analýzy zvolených povýstřelových zplodin byla řešena na Univerzitě v Pardubicích v rámci projektu MPO „Nízkotoxické propelenty“. Výsledkem je zcela unikátní vzorkovací komora, válcového tvaru, vyrobená z nerezové oceli, aby se předešlo možnému uvolňování látek z povrchu komory při získávání stěrů pevných povýstřelových zplodin (obr. 3). Na vrchní části vzorkovací komory jsou navařena tři odběrová místa (ocelové trubičky) pro vložení sond. Zadní část komory je zakryta speciálním materiálem – FOLVAN (výrobce: Shooting Praha, s.r.o.). Výhoda tohoto materiálu je, že po průchodu střely se střelný otvor uzavře a povýstřelové zplodiny nemohou unikat ven z komory. Při návrhu objemu vzorkovací komory se vycházelo z teoreticky vypočteného množství plyných zplodin, vznikajících při výstřelu deseti nábojů. Cílem bylo, aby v komoře nastal mírný přetlak povýstřelových



Obr. 1. Řešení vzorkovací komůrky na Kriminalistickém ústavu v Praze⁷



Obr. 2. Vzorkovací komora firmy RUAG Ammotec⁸



Obr. 3. Vzorkovací komora vyvinutá v rámci diplomového projektu na Univerzitě Pardubice (nerezová válcová nádoba, na vrchní části navařeny tři trubičky pro vložení sond, v přední části otvor pro vložení hlavně zbraně a zadní část komory uzpůsobena pro uchycení speciálního materiálu FOLVAN)⁹

zplodin a současně aby nedocházelo k úniku zplodin z komory. Objem komory byl výpočtem stanoven na 50 dm³. Principem metody je střelba ze zbraně, která se vkládá do předního otvoru této komory. Následně po výstřelu je tento otvor uzavřen a do nerezových trubiček ve vrchní části komory jsou vloženy měřicí sondy. Tato vzorkovací komora slouží tedy nejen k zachytu a následné analýze pevných a zkondenzovaných kapalných povýstřelových zplodin, ale je především využívána pro kontinuální stanovení zvolených povýstřelových zplodin, a to CO, CO₂, NO_x a TOC (celkový obsah organického uhlíku), na základě nichž lze zhodnotit stupeň zreagování zplodin za definovaných podmínek. Dále lze ze změřených koncentrací těchto látek posuzovat míru toxicity jednotlivých konstrukčních částí (zážehová slož, hnací náplň, střela, pomocné materiály využívané při výrobě náboje) jak komerčně dostupných, tak i nově vyvíjených vzorků nábojů.

Plyny CO, NO_x a CO₂ je možné následně stanovit pomocí kontinuálního analyzátoru TESTO 330-02, který je založen na elektrochemickém principu nebo použít analyzátor Siemens Ultramat 23, se kterým lze analyzovat plyny detegovatelné IČ spektrometrií, jako např. CO, CO₂, NO, SO₂ a CH₄. Na kontinuální měření celkového organického uhlíku ve směsi plynů jsou použity analyzátor RS 53 – T (výrobce: Ratfish Analysensysteme GmbH) a Graphite 700 (výrobce: Environnement S.A). Princip měření u obou přístrojů spočívá v kontinuálním odběru analyzovaného plynu, který je zbavován pevných částic přes prachový filtr, zahřát a zaváděn do hořáku, kam současně vstupuje vodík. Vzniklé ionizované částice jsou poté detgovány⁸.

4. Závěr

Současné požadavky na střelivo jsou velice rozsáhlé a náročné. Mimo základních, funkčních, technologických a balistických parametrů, začíná být velký důraz kladen na ekologii a životní prostředí a tedy i na otázku problematiky vlastní toxicity střeliva při použití uživatelem. Řada muničních firem na celém světě se tedy zaměřuje na výzkum a vývoj jednotlivých konstrukčních částí s cílem odstranit někdy i částečně toxické materiály. Vzhledem k tomu, že výstřel je velmi komplikovaný fyzikální i chemický děj a problematika proreagování povýstřelových zplodin značně složitá, není možné, pomocí jakéhokoliv matematického modelu, usuzovat na kvalitu a kvantitu výsledného složení povýstřelových zplodin na základě vstupních chemických sloučenin. Pouze vhodně navržená metodika zachytu povýstřelových zplodin a jejich analýzy povede k objasnění základních závislostí jednotlivých komponent a také k možnosti řešení nízkotoxického náboje. Výše popsaná metodika byla ověřena a následně v průběhu 5 let bylo proměřeno cca 50 typů vzorků náboje 9 mm Luger a náboje 5,56×45 mm lišících se zážehovou slož, typem prachu a délkou experimentální hlavně. Naměřené výsledky umožňují řešit náboj se sníženou toxicitou ve vztahu k uživateli.

Projekt byl realizován díky finanční podpoře grantového projektu Ministerstva průmyslu a obchodu ČR (projekt FR-TI1/142).

LITERATURA

1. Svachouček V., Kmječ T., Roman M., Kusák J., Svachoučková P.: *Sborník IX. Odborného semináře při konferenci IDET, Brno, 3.-5. května 2007*, str. 117.
2. Roman M., Kmječ T., Svachouček V.: *Výzkumná zpráva. Kriminalistický ústav, Praha 2006*.
3. Svachoučková P., Svachouček V., Velehradský L., Ventura K.: *New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, 1th-3th April 2009, Proceedings*, str. 844.
4. Urbanski T.: *Chemie a technologie výbušin*. Státní technické nakladatelství Praha, Praha 1958.
5. Svachoučková P., Svachouček V., Velehradský L., Ventura K.: *Central Eur. J. Energ. Mater.* 6, 211 (2009).
6. Gollová L.: *Diplomová práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2004.
7. Knappworst J.: *Workshop on Indoor Shooting Ranges*, str. 67-75. Roma, 16th-17th September 2005.
8. Svachoučková P.: *Diplomová práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2007.
9. Svachouček V., Velehradský L., Svachoučková P., Jandová I., (Explosia, a.s., Pardubice): *ÚPV Praha, Užité vzor 19086* (2008).

P. Kišová^a, V. Svachouček^b, K. Ventura^c, B. Janovský^a, and L. Velehradský^d (^a *Institute of Energetic Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*, ^b *Svachouček[®], Vlašim*, ^c *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*, ^d *Explosia Co., Pardubice*): **Methods for Determination of Gun Shot Residues**

The study of gun shot residues involves a wide and very interesting problems both from the shooter's viewpoint and from the producer view. Currently, the investigation of gun shot residues is based on the study of morphology and improvement of firm particles and further physical conditions which influence, for instance, their stability in the surveyed environment. Another direction is aimed at the detection of gun shot residues at the shooting place. The toxicity of cartridges of existing and newly developed ammunition classified as non-toxic can be adequately evaluated by a suitably designed method for analysis of gun shot residues.