

***Studium degradace  
hexamethylentriperoxidiaminu  
v závislosti na způsobu jeho výroby***  
***Study of Degradation of Hexamethylene  
Triperoxide Diamine Depending  
on the Method of Its Production***

VERONIKA ŠKEŘÍKOVÁ<sup>1</sup>  
LADISLAV KOTRBA<sup>2</sup>  
MILAN STANISLAV<sup>3</sup>  
OLDŘICH VYHNÁLEK<sup>4</sup>  
ROBERT MATYÁŠ<sup>5</sup>

#### **Abstrakt**

Tento článek se zabývá degradací peroxidové výbušniny hexamethylentriperoxidiaminu (HMTD). Vzorky HMTD byly připraveny za použití různých katalyzátorů. Produkty degradace HMTD byly sledovány plynovou chromatografií v kombinaci s hmotnostní spektrometrií. Byly zjištěny významné rozdíly v množství degradačních produktů mezi promytými a nepromytými vzorky HMTD a mezi vzorky připravenými s různými katalyzátory.

#### **Klíčová slova**

hexamethylentriperoxidiamin, HMTD, GC-MS, produkty rozkladu

#### **Abstract**

This article deals with degradation of peroxide explosive hexamethylene triperoxide diamine (HMTD). Samples of HMTD were prepared using different catalysts. Degradation products of HMTD were follow up by gas chromatography in combination with mass spectrometry. Significant differences in the amounts of degradation products between washed and unwashed HMTD samples and between samples prepared with different catalysts were found.

#### **Key words**

hexamethylene triperoxide diamine, HMTD, GC-MS, degradation products

#### **DOI**

<http://dx.doi.org/10.37355/fvpk-2022/1-02>

<sup>1</sup> Ing. Veronika Škeříková, Ph.D., Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha

<sup>2</sup> Ing. Ladislav Kotrba, Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha

<sup>3</sup> Ing. Milan Stanislav, Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha

<sup>4</sup> Ing. Oldřich Vyhnálek, CSc., Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha

<sup>5</sup> doc. Ing. Robert Matyáš, Ph.D., Ústav energetických materiálů, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

## Úvod

Výbušnina je směs sloučenin, jejichž prudkou reakcí dojde k uvolnění velkého množství energie. Průvodními znaky výbuchu jsou světelný a zvukový efekt a tlaková vlna. Exotermická povaha reakce je dána vyšší vnitřní energií reaktantů než produktů.<sup>6</sup>

Významnou roli v současné bezpečnostní problematice hrají improvizovaná výbušná zařízení, která se dají snadno připravit v domácích podmínkách, tzv. *Homemade explosives* (HME).<sup>7</sup> Při jejich přípravě se používají komerčně dostupné předměty a chemikálie. Právě kvůli snadné dostupnosti surovin představují HME velkou hrozbu. Například podomácku vyráběné peroxidové výbušniny se syntetizují z běžně dostupných sloučenin, jako je hexamin, aceton a kyselina chlorovodíková. V nedávné minulosti byly tyto peroxidové výbušniny použity při bombovém útoku v Paříži (listopad 2015), Bruselu (březen 2016), Los Angeles (1999) nebo při pokusu o něj ve veřejné dopravě v Londýně (2005). Podle bezpečnostních analytiků FBI je použití peroxidových výbušnin nejpravděpodobnější metodou bombového útoku v USA.<sup>8</sup>

## Teoretická část

Peroxidové výbušniny patří do kategorie třaskavin, což jsou látky schopné velmi rychlého přechodu od explozivního hoření k detonaci. Vzhledem k jejich snadné iniciaci (tření, teplo, elektrický výboj...) se používají jako iniciátory v trhavinách. Jejich stupeň manipulační bezpečnosti je velmi nízký, a je proto žádoucí s nimi manipulovat s velkou opatrností.<sup>9</sup> Předmětem této studie je hexamethylentriperoxidiamin (HMTD) a právě jemu bude dále věnována pozornost.

## HMTD

HMTD je bílá krystalická látka, jejíž strukturní vzorec (obr. 1) obsahuje tři -O-O- peroxidové skupiny. Při nízkých teplotách se vlivem velkého napětí ve struktuře přednostně štěpí právě vazba C-N namísto obvyklé vazby O-O.<sup>8</sup> Nejjednodušší cestou přípravy je kyselá katalyzovaná reakce hexamethylentetraminu s peroxidem vodíku. Nejčastěji používaným

6 K LAPÖTKE, Thomas a JIŘÍ PACHMÁŇ. *Chemistry of high-energy materials*. 2nd ed. Berlin: De Gruyter, 2012. De Gruyter graduate. ISBN 978-3-11-027358-8.

7 National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. *Reducing the Threat of Improvised Explosive Device Attacks by Restricting Access to Explosive Precursor Chemicals*. Washington DC: The National Academies Press, 2018. ISBN 0-309-46407-9, DOI: <https://doi.org/10.17226/24862>

8 DEGREEFF, Lauryn E., Michelle M. CERRETA a Christopher J. KATILIE. Variation in the headspace of bulk hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) with time, environment, and formulation. *Forensic Chemistry*. 2017, 4, 41–50. ISSN 24681709. Dostupné z: [doi:10.1016/j.forc.2017.03.001](https://doi.org/10.1016/j.forc.2017.03.001)

9 TUREČEK, Jaroslav. *Policejní pyrotechnika*. Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2014. ISBN 978-80-7380-510-4.



vody, dochází odštěpením dvou atomů vodíku k transformaci HMTD na tetramethylendi peroxidiaminodialdehyd (TMDDD, obr. 5).<sup>12, 14</sup> Na vznik rozkladných produktů má mimo jiné vliv také způsob přípravy HMTD (katalyzátor, prekursor, ...).<sup>8</sup>

## Experimentální část

V rámci této práce byly napodobeny podmínky domácí výroby HMTD a byla sledována kinetika jeho rozkladu během prvních dvou měsíců skladování.

### Příprava HMTD

Vzorky výbušnin byly syntetizovány v laboratoři Univerzity Pardubice. Při přípravě HMTD byly 2 g urotropinu rozpuštěny v 7,8 ml 30% peroxidu vodíku. Ke směsi byly následně přidány jako katalyzátor 3 g monohydrátu kyseliny citronové nebo 3,67 ml 31% kyseliny sírové. Kádinka přikrytá hodinovým sklem byla ponechána 24 h stát v chladicí lázni o teplotě 15 °C. Vyloučené krystaly HMTD byly odfiltrány. V případě promytých vzorků byly krystaly HMTD důkladně promyty vodou, 1% uhličitanem sodným a potom opět vodou až do neutrálního pH.

### Příprava vzorků

#### Kapalný nástřík

Vzorky určené pro kapalný nástřík byly připraveny odvážením 10 mg výbušnin do 2 ml šroubovacích skleněných vialek. Ty byly po uzavření víčkem ještě důkladně ovinuty parafilmem (zabránění úniku těkavých produktů). Takto připravené vzorky byly uskladněné na tmavém a suchém místě při teplotě 22 °C. Přesná navážka jednotlivých vzorků byla použita pro pozdější korekci koncentrací rozkladných produktů.

Před analýzou (po uplynutí doby stárnutí) byl do vialky přidán 1 ml acetonu. Vialka byla opět zajištěna parafilmem, 3 minuty protřepávána na třepačce při 350 ot./min a následně uložena na 24 h v chladničce při teplotě 4 °C. Po 24 hodinách byla vialka opět 3 minuty protřepávána na třepačce (350 ot./min) a 60 minut ponechána v klidu. Teprve pak byl dávkován roztok nad usazeným nerozpustným HMTD.

#### SPME z HeadSpace-prostoru nad pevným vzorkem

Pro mikroextrakci tuhou fází byly vzorky (60 mg HMTD) naváženy do skleněných krimpovacích HS-vialek o objemu 20 ml. Vialky byly uzavřeny víčkem se septem PTFE/silikon a omotány

parafinem. Vialky byly uskladněny na tmavém a suchém místě při 22 °C. Přesná navážka jednotlivých vzorků byla použita pro pozdější korekci koncentrací rozkladných produktů.

### **Mikroextrakce na tuhou fázi (SPME)**

Mikroextrakce na tuhou fázi byla realizována pomocí vlákna DVB/CAR/PDMS 50/30 µm (divinylbenzen/carboxen/polydimethylsiloxan). Vlákno bylo před každým použitím kondicionováno 30 minut při 270 °C.

V HS-vialce bylo vlákno umístěno cca 2 cm nad pevný vzorek. Expozice vlákna probíhala 60 minut při laboratorní teplotě.

### **GC-MS analýza**

Vzorky byly analyzovány na plynovém chromatografu Thermo Scientific Trace 1310 s hmotnostním detektorem Thermo Scientific TSQ Quantum XLS Ultra a autosamplerem Thermo Scientific Triplus RSH Autosampler. Pro separaci byla použita kolona RTX – Volatile Amine (Restek) s délkou 30 m, vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťkou filmu 5 µm. Nosným plynem bylo Helium.

### **SLL/SPL – GC/MS**

Dávkovač byl vyhříván na 260 °C, do dávkovače byl nastříkáván 1 µl vzorku, který byl převáděn na kolonu technikou splitless (veškerý dávkovaný objem je převeden na kolonu). Separace probíhala v režimu konstantního tlaku nosného plynu 70 kPa. Látky byly eluovány v teplotním gradientu 0.min: 40 °C – 5 °C/min – 200 °C – 25 °C/min – 270 °C. Celková doba analýzy byla 36,8 min. Teplota interface byla 250 °C a iontový zdroj byl vyhříván na 200 °C. Byla použita ionizace elektronem (EI) o energie 70 eV, zaznamenávána byla spektra v rozsahu hmot 20–400 m/z. Solvent cut time byl 4 min.

### **SPME-HS – GC/MS**

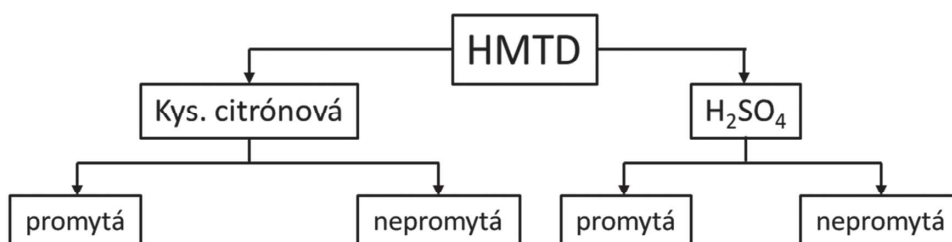
Exponované vlákno bylo vkládáno do nástřikového prostoru vyhřívávaného na 260 °C. Analyty byly převáděny na kolonu technikou Split s poměrem 1:10. Separace probíhala v režimu konstantního tlaku nosného plynu 70 kPa. Látky byly eluovány v teplotním gradientu 0.min: 35 °C (1 min) – 25 °C/min – 210 °C (3 min). Celková doba analýzy byla 11 min. Teplota interface byla 210 °C a iontový zdroj byl vyhříván na 200 °C. Byla použita ionizace elektronem (EI) o energie 70 eV, zaznamenávána byla spektra v rozsahu hmot 20–200 m/z. Solvent cut time byl 0,2 min.

## Zpracování a vyhodnocení naměřených dat

Měření, sběr dat a vyhodnocení chromatogramů bylo provedeno v softwaru Xcalibur 2.2 od společnosti Thermo Fischer Scientific. Látky byly identifikovány na základě podobnosti hmotnostních spekter s databází NIST. Pro tvorbu kalibračních závislostí a vyhodnocení časových závislostí změn množství rozkladných produktů byl použit Microsoft Excel.

## Výsledky a diskuse

Všechny vzorky studované výbušniny byly připraveny v laboratoři na Univerzitě Pardubice. Při jejich syntéze byly použity dva nejčastěji využívané katalyzátory, kyselina citronová a kyselina sírová (obr. 2). Polovina vzorku byla promyta do neutrálního pH, druhá polovina byla ponechána bez promytí, což mělo simulovat domácí přípravu. Tak byly získány 4 varianty HMTD, přičemž od každé byl připraven vzorek jak pro kapalný nástřík, tak pro SPME-HS.



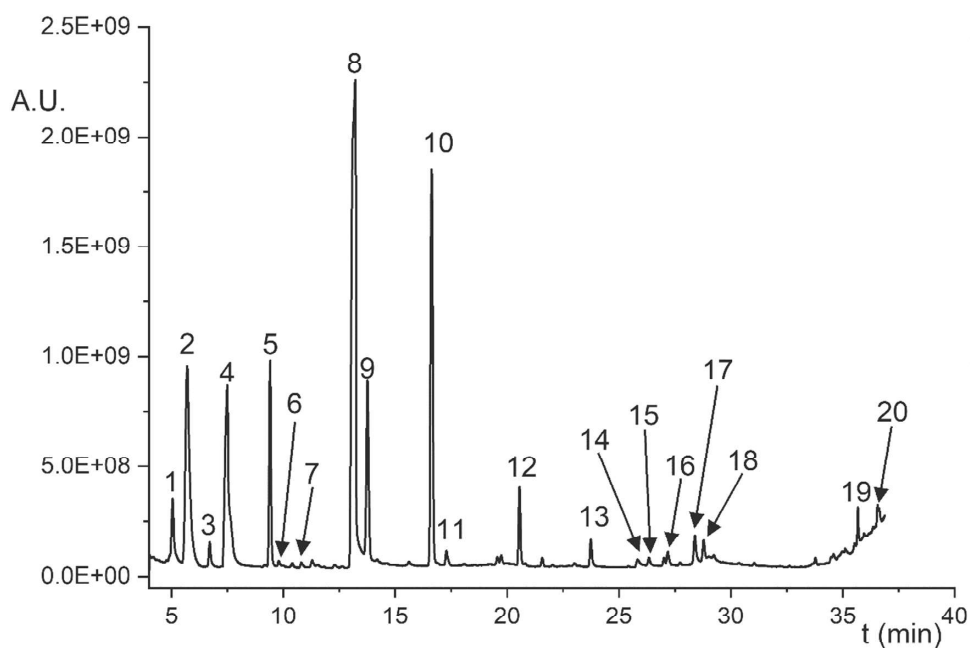
**Obr. 2:** Schéma přípravy jednotlivých vzorků HMTD určených pro studium degradace v čase

## GC/MS analýza rozkladných produktů HMTD v acetonu

Pro určení rozkladných produktů byl nejprve proměřen vzorek HMTD starý 4 roky (z roku 2017). Jeho chromatogram je ukázán na obr. 3. U tohoto vzorku se předpokládalo, že je již značně rozložený. Na základě hmotnostních spekter byl v tomto vzorku identifikován formamid (4), N-methylformamid (6), N,N-dimethylformamid (7), N,N-methylenbisformamid (17) a hexamethylentetraamin (18).

Z identifikovaných rozkladných produktů byly prvních 62 dní od syntézy kvantitativně sledovány formamid, N-methylformamid, N,N-dimethylformamid ve všech čtyřech připravených variantách HMTD. Množství rozkladných produktů bylo vypočítáno z plochy píku na základě kalibračních křivek získaných proměřením kalibračních roztoků standardů jednotlivých rozkladných produktů. Hmotnostní koncentrace těchto tří sledovaných rozkladných produktů v závislosti na délce skladování jsou uvedeny v tab. 1.

Obr. 4 ukazuje vývoj obsahu formamidu ve všech čtyřech variantách HMTD. Je zřejmé, že v prvních 62 dnech koncentrace formamidu téměř ve všech vzorcích stoupala. Časová závislost tvorby rozkladných produktů je podobná u všech typů vzorků. Zajímavé však je, že u promytých vzorků lze pozorovat vyšší koncentrace rozkladných produktů než u vzorků, ze kterých nebyly odstraněny zbytky katalyzátorů a reaktantů promytím. Zhruba do 36. dne je nárůst hmotnostní koncentrace formamidu téměř lineární. Po tom jeho hmotnostní koncentrace ve vzorcích začíná stagnovat. Příkladem je HMTD připravené za katalýzy kyselinou citronovou a následně promyté do neutrálního pH. Ve 49. až 62. dni už není pozorován téměř žádný přírůstek formamidu.



**Obr. 3:** Chromatogram vzorku HMTD připraveného v roce 2017, měřený v roce 2021, podmínky měření viz kap. SLL/SPL-GC/MS, 1 – 2-butanon, 2 – n-hexan, 3 – 1-hydroxypropan-2-on, 4 – formamid, 5 – 1,3-dioxolan, 6 – N-methylformamid, 7 – N,N-dimethylformamid, 8 – 2-hexyl, 1,3-dioxolan, 9 – 4-hydroxy, 4-methylpentan-2-on, 10 – 2,5-hexadienon, 11 – N-formylglycin, 12 – 3-etoxypropylamin, 13 – N,N-diethylguanidin, 14 – neidentifikováno, 15 – neidentifikováno, 16 – 2-aminoethyl, N-methylendiamin, 17 – N,N-methylenbisformamid, 18 – hexamethylenetertraamin, 19 – siloxan, 20 – siloxan

**Tab. 1:** Hmotnostní koncentrace tří rozkladných produktů HMTD v jednotlivých vzorcích sledované prvních 62 dní od syntézy (katalyzátor: E – kys. citronová promytá, F – kys. citronová nepromytá, G – kys. sírová nepromytá, H – kys. sírová promytá,  $\rho$  – hmotnostní koncentrace analytu ve vzorku), a – pod mezí detekce

	Vzorek	Stáří vzorku HMTD (dny)								
		0	1	5	8	14	20	36	49	62
Navážka vzorku (mg)	E	9,8	8,8	11,6	10,1	11,8	8,2	11,3	9,8	10,0
	F	13,6	11,4	14,6	12,0	10,6	10,2	14,5	10,3	9,5
	G	9,0	9,9	10,1	10,9	11,9	11,4	9,0	11,0	11,2
	H	10,2	9,8	9,3	9,6	9,8	10,4	10,8	11,1	11,0
Formamid $\rho$ ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ vz.)	E	2,58	3,52	10,69	12,18	27,2	29,39	46,9	51,63	59,6
	F	3,01	3,25	2,67	3,75	12,36	14,51	33,52	36,21	43,05
	G	3,44	3,23	14,36	8,72	26,81	14,47	30,56	35,55	35,71
	H	4,02	4,69	25,48	17,60	32,24	36,92	49,17	49,01	55,00
N-methylformamid $\rho$ ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ vz.)	E	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	6,55	7,86	10,70
	F	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	5,66	5,83	5,47
	G	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	3,33	5,45	7,23
	H	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	6,20	13,78	9,36
N,N-dimethylformamid $\rho$ ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ vz.)	E	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	3,10	4,59	4,70
	F	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	0,21	0,19	2,63
	G	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	0,27	1,43
	H	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	1,20	4,77	1,73

Při určení rychlostní konstanty vzniku formamidu jsme vycházeli z lineárního nárůstu jeho koncentrace během prvních 36 dnů (obr. 4). To naznačuje, že se jedná o reakci nultého řádu.

$$\rho = \rho_0 + k \cdot t \quad (1)$$

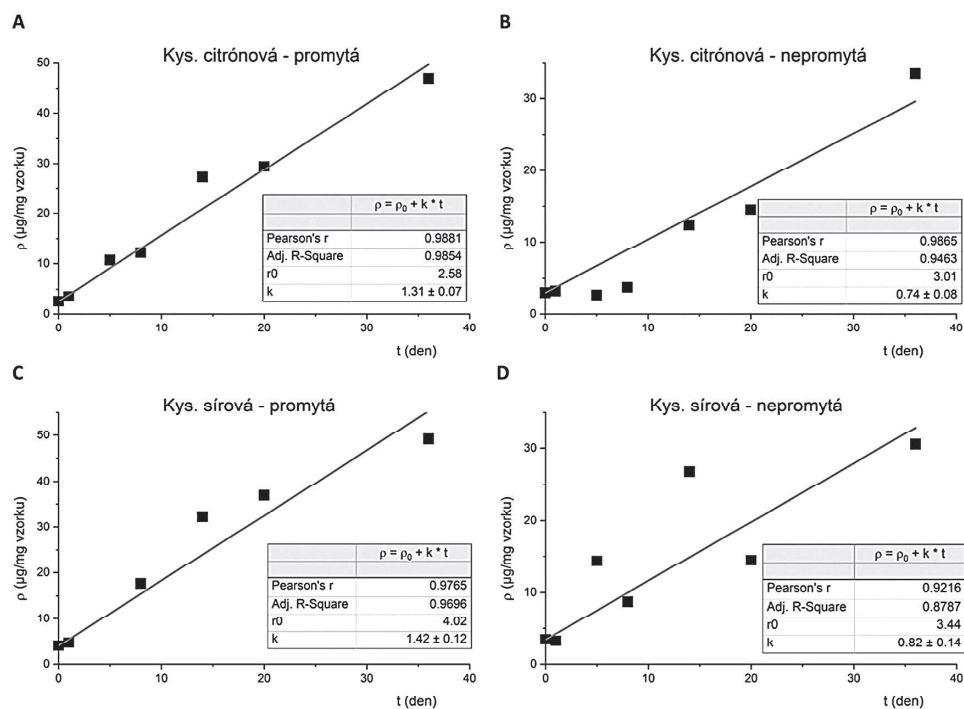
Bod protnutí osy y, tedy koncentrace v nultém dni skladování ( $\rho_0$ ), byl zjištěn proměřením právě syntetizovaného vzorku HMTD (tab. 1., den 0). Rychlostní konstanta  $k$  ve významu přírůstku formamidu má hodnotu 1,31  $\mu\text{g}$  formamidu na 1 mg HMTD za den. Dosazením všech známých hodnot do lineární rovnice ( $\rho_0$  a  $k$ ) se získal pro variantu nepromytého HMTD připraveného za katalýzy kys. citronové vztah:

$$\rho = 2,58 + 1,31 \cdot t \quad (2)$$

Rychlostní konstanty včetně odhadu jejich nejistot jsou uvedeny v obrázku 4. Pokles rychlosti nárůstu formamidu po 36. dni by byl pak vysvětlitelný jeho dalším rozkladem.

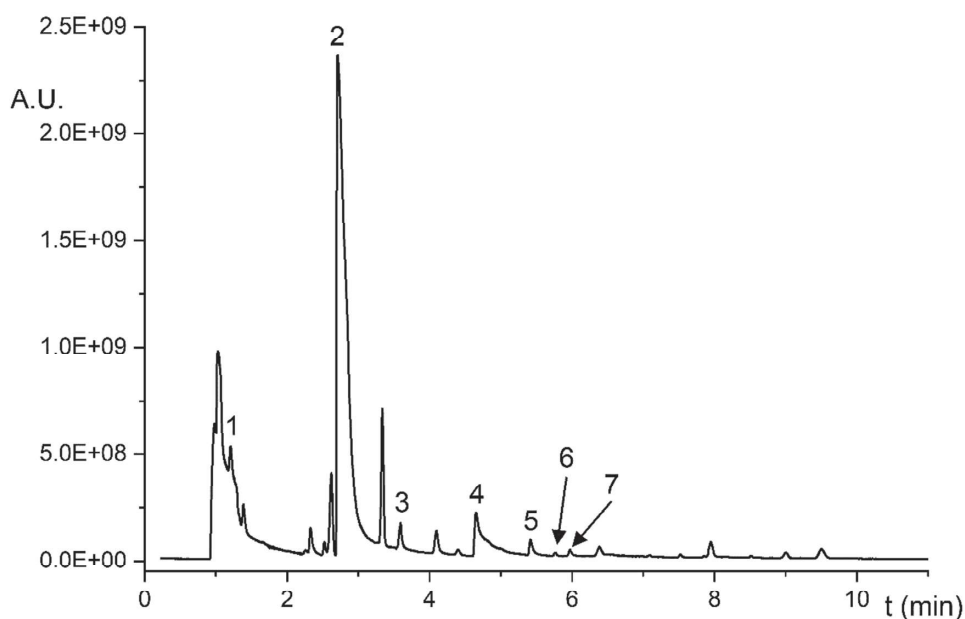


Tato teorie o reakci nultého řádu však nekoresponduje s výsledky získanými pro víc jak 4 roky starý vzorek HMTD (obr. 3). Pokud by se uvažovala reakce nultého řádu za předpokladu následného rozkladu formamidu, neměl by v takto starém vzorku být formamid detekován.



**Obr. 4:** Lineární časová závislost nárůstu koncentrace formamidu ve vzorcích HMTD připravených pomocí různých katalyzátorů během prvních 36 dní, A – kys. citrónová promytá, B – kys. citrónová nepromytá, C – kys. sírová promytá, D – kys. sírová nepromytá

Na exaktní posouzení rozkladu HMTD za vzniku formamidu by však bylo potřeba pokračovat v experimentech a provést ještě další měření, minimálně ještě po 6 a 12 měsících.



**Obr. 5:** Chromatogram vzorku nepromytého HMTD připraveného za katalýzy kyselinou sírovou po 28 dnech skladování, SPME, 1 – formaldehyd, 2 – kys. mravenčí, 3 – kys. octová, 4 – formamid, 5 – N-methylformamid, 6 – N,N-dimethylformamid, 7 – N-formyl N-methylformamid

### **Analýza rozkladných produktů HMTD pomocí SPME-HS-GC/MS**

Použití mikroextrakce tuhou fází (SPME) jako extrakční a zakoncentrovávací techniky umožnilo sledování i velmi těkavých látek, jež byly v případě analýzy kapalných vzorků eluovány před rozpouštědlem.

V časovém rozsahu 61 dní byl sledován obsah 7 rozkladných produktů (obr. 5). Tři z nich, formamid, N-methylformamid a N,N-dimethylformamid, byly pozorovány i ve vzorcích rozpuštěných v acetonu. Jako další produkty rozkladu byly identifikovány formaldehyd, kyselina mravenčí a kyselina octová. Tyto produkty nebyly při analýze kapalných vzorků detekovány, neboť, vzhledem k jejich těkavosti, byly eluovány s mrtvým retenčním časem nebo v jeho blízkosti. Poslední identifikovanou látkou byl N-formyl N-methylformamid, který doposud nebyl v člancích popsán. Naopak trimethylamin, který je v literatuře označován jako jeden z hlavních produktů rozkladu HMTD, nebyl detekován ani v jednom vzorku.

Vzhledem k absenci standardních látek, nebyly proměřeny jednotlivé kalibrační závislosti. V tab. 2 jsou proto uvedeny plochy jednotlivých látek vztažené na navážku 1 mg vzorku HMTD. To bylo možné za předpokladu lineární odezvy detektoru.

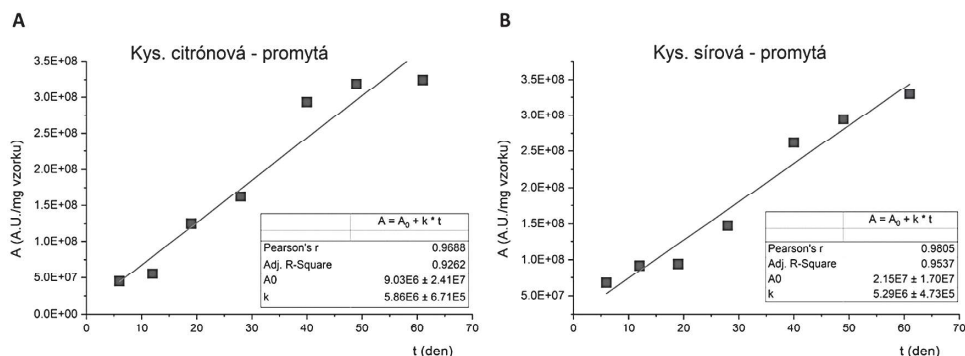
## Formaldehyd

Ze získaných výsledků je vidět, že zatímco nepromyté vzorky nevykazovaly téměř žádný nárůst obsahu formaldehydu, u promytých vzorků se jeho množství zvyšuje s prodlužující se dobou skladování. V případě kyseliny sírové (vzorek H) je tento nárůst ještě vyšší než v případě kyseliny citronové.

## Kyselina mravenčí

Nejintenzivnějším píkem pozorovaným v chromatogramu byl pík kyseliny mravenčí. I v jejím případě lze pozorovat rozdíl mezi promytými a nepromytými vzorky. Nepromyté vzorky vykazovaly podstatně vyšší počáteční obsah kyseliny mravenčí než vzorky promyté. Zatímco množství kyseliny mravenčí v promytých vzorcích lineárně narůstalo, její obsah v nepromytých vzorcích se měnil jen nepatrně. Mírný nárůst obsahu kyseliny mravenčí v nepromytých vzorcích je pozorovatelný po dvacátém osmém dni. Nicméně, po čtyřiceti dnech skladování se obsahy kyseliny mravenčí v promytých a nepromytých vzorcích vyrovnaly. U vzorku E (promytý HMTD, katalyzovaný kys. citronovou) vykazoval lineární nárůst obsahu kyseliny mravenčí v závislosti na čase. Zvětšování plochy píku kyseliny mravenčí bylo tedy možno popsat lineárním vztahem:

$$A = A_0 + k \cdot t \quad (3)$$



**Obr. 6:** Závislosti ploch kys. mravenčí vztažené na 1 mg navážky vzorku HMTD během 61 dní skladování, A – katalyzátor kys. citronová, promytý vzorek, B – katalyzátor kys. sírová, promytý vzorek

## Kyselina octová

Kyselina octová se vyskytovala ve vzorcích v množstvích o jeden až dva řády nižších než kyselina mravenčí. Jednoznačně se vyšší množství kyseliny octové nacházelo ve vzorcích, které nebyly promyty. V případě katalýzy kyselinou sírovou se množství kyseliny octové

v nepromytem vzorku během prvních 20 dní výrazně neměnilo. Obdobně tomu bylo i v případě nepromytem vzorku připraveného za katalýzy kys. citronovou. V tomto vzorku dokonce po 28 dnech skladování množství kyseliny octové mírně vzrostlo. Naopak v promytem vzorcích HMTD množství kyseliny octové už od prvních dnů klesalo.

**Tab. 2:** Naměřené plochy chromatografických píků rozkladných produktů HMTD a jejich přepočet na 1 mg vzorku (katalyzátor: E – kys. citronová promytá, F – kys. citronová nepromytá, G – kys. sírová nepromytá, H – kys. sírová promytá), a – pod mezí detekce

	Vzorek	Stáří vzorku HMTD (dny)						
		6	12	19	28	40	49	61
Navážka vzorku (mg)	E	59,2	59,3	61,5	61,6	61,9	59,0	59,8
	F	57,5	64,2	66	60,2	60,1	58,9	64,6
	G	60,0	60,8	61,1	59,1	61,1	62,4	61,3
	H	61,4	65,0	60,6	63,5	59,4	61,4	62,8
Formaldehyd $\text{A} \cdot 10^6$ (A.U./mg vz.)	E	2,0	2,4	4,6	6,0	12,9	14,8	11,3
	F	4,0	3,2	1,6	2,7	2,8	2,9	2,1
	G	2,3	2,9	2,5	4,7	3,2	4,2	4,9
	H	1,9	2,2	1,9	12,5	28,4	21,4	23
Kys. mravenčí $\text{A} \cdot 10^6$ (A.U./mg vz.)	E	44,8	55,4	125,0	162,2	293,4	318,9	324,3
	F	215,5	225,8	210,7	238,0	268,1	285,3	274,7
	G	323,5	320,6	316,3	319,2	351,8	325,7	350,1
	H	67,8	91,6	94,1	147,3	261,8	294,2	330,1
Kys. octová $\text{A} \cdot 10^6$ (A.U./mg vz.)	E	3,1	1,1	0,8	0,5	1,5	1,2	1,4
	F	10,5	11,0	7,4	10,6	16,4	15,8	15,4
	G	6,5	7,1	7,4	5,2	2,9	4,4	5,7
	H	3,2	1,3	0,9	0,7	0,5	1,0	0,4
N-formyl N-methylformamid $\text{A} \cdot 10^6$ (A.U./mg vz.)	E	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	0,3	0,3	0,6	0,5	0,7
	F	2,0	1,5	0,5	0,4	0,3	0,4	0,2
	G	4,1	1,0	2,3	1,3	1,1	0,8	0,7
	H	-- <sup>a</sup>	0,4	-- <sup>a</sup>	0,2	0,3	0,4	0,3

## N-formyl N-methylformamid

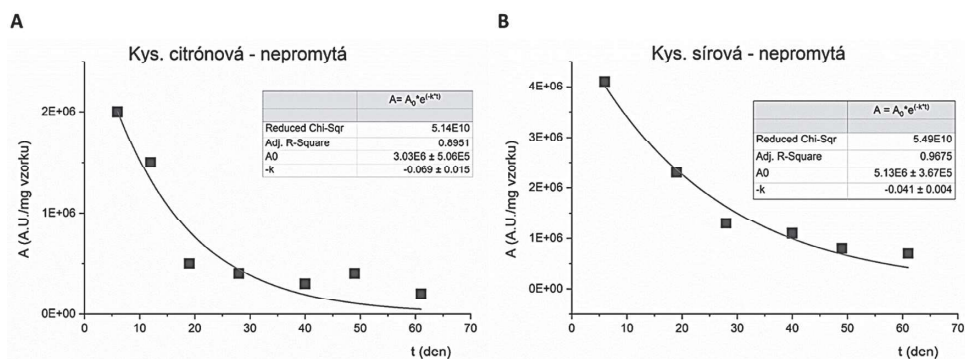
Poslední identifikovanou látkou v chromatogramu byl N-formyl N-methylformamid. Během prvních dvou týdnů byl pozorován prakticky jen v nepromytých vzorcích. Zde jeho množství postupně klesalo, až se po dvou měsících dostalo na zhruba desetinové množství v případě katalýzy kys. citronovou a zhruba šestinové množství v případě katalýzy kys. sírovou. V promytých vzorcích HMTD nebyl v prvních dvou týdnech N-formyl N-methylformamid skoro vůbec pozorován. Teprve později se ho podařilo detekovat v množství srovnatelném s nepromytými vzorky.

Pokles N-formyl N-methylformamidu u nepromytých vzorků probíhal exponenciálně, což by odpovídalo reakci prvního řádu. Pravděpodobně se spíše než o rozkladný produkt, který se v průběhu času dále rozkládá, jedná o vedlejší produkt syntézy HMTD.

Obecně reakci prvního řádu popisuje rovnice:

$$[A] = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t} \quad (4)$$

Kde  $[A]$  je aktuální rovnovážná koncentrace,  $[A_0]$  je počáteční rovnovážná koncentrace a  $k$  představuje rychlostní konstantu rozkladu. Protože nebylo možné spočítat koncentrace, byla vynesena do grafu časová závislost plochy píku vztažená na 1 mg navážky HMTD. Za předpokladu lineární odezvy detektoru  $A$  lze z této rovnice odečíst rychlostní konstantu rozkladu N-formyl N-methylformamidu pro oba nepromyté vzorky (obr. 6).



**Obr. 7:** Závislosti ploch N-formyl N-methylformamidu vztažené na 1 mg navážky vzorku HMTD během 61 dní skladování, A – katalyzátor kys. citronová, nepromytý vzorek, B – katalyzátor kys. sírová, nepromytý vzorek

## Závěr

Hlavním cílem této práce bylo studium degradace peroxidové výbušniny HMTD v čase. Byly studovány rozdíly ve stabilitě jednotlivých vzorků HMTD, vzniklých rozkladných produktech a jejich koncentracích v závislosti na použitém katalyzátoru a promytí vzorku.

Pro sledování rozkladných produktů byly zvoleny dva přístupy. Méně těkavé látky byly studovány pomocí GC/MS s použitím kapalného nástřiku, zatímco těkavé látky byly studovány pomocí GC/MS použitím mikroextrakce na tuhou fázi z prostoru nad pevnou látkou. Kombinace těchto dvou metod umožňuje poměrně spolehlivě určit rozdíly mezi promytými a nepromytými vzorky HMTD. Určení použitého katalyzátoru je však náročnější. Použitými technikami lze provést také hrubý odhad stáří vzorku peroxidových výbušnin. Pro přesnější určení stáří by bylo nutné provést větší počet měření v delším časovém horizontu. Je také nutné vzít ohled na reprodukovatelnost těchto metod (hlavně SPME-HS).

## Literatura

DEGREEFF, Lauryn E., Michelle M. CERRETA and Christopher J. KATILIE. Variation in the headspace of bulk hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) with time, environment, and formulation. *Forensic Chemistry*. 2017, 4, 41–50. ISSN 24681709. Dostupné z: doi:10.1016/j.forc.2017.03.001

EGORSHEV, V. Yu., V. P. SINDITSKII and S. P. SMIRNOV. A comparative study on two explosive acetone peroxides. *Thermochimica Acta*. 2013, 574(2), 154–161. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2013.08.009

KLAPÖTKE, Thomas a Jiří PACHMÁŇ. *Chemistry of high-energy materials*. 2nd ed. Berlin: De Gruyter, 2012. De Gruyter graduate. ISBN 978-3-11-027358-8.

MATYÁŠ, Robert a Jiří PACHMÁŇ. *Primary explosives*. Heidelberg: Springer, 2013. ISBN 978-3-642-28435-9.

MATYÁŠ, Robert, Jakub ŠELEŠOVSKÝ a Tomáš MUSIL. Sensitivity to friction for primary explosives. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, 213–214, 236–241. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2012.01.085

National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. *Reducing the Threat of Improvised Explosive Device Attacks by Restricting Access to Explosive Precursor Chemicals*. Washington DC: The National Academies Press, 2018. ISBN 0-309-46407-9, DOI: <https://doi.org/10.17226/24862>.

OXLEY, J. C., J. L. SMITH, H. CHEN a Eugene CIOFFI. Decomposition of multi-peroxidic compounds: Part II. Hexamethylene triperoxide diamine (HMTD). *Thermochimica Acta*. 2002, 388(1–2), 215–225. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6031(02)00028-X

OXLEY, Jimmie C., James L. SMITH, Matthew PORTER, Lindsay MCLENNAN, Kevin COLIZZA, Yehuda ZEIRI, Ronnie KOSLOFF a Faina DUBNIKOVA. Synthesis and Degradation of Hexamethylene Triperoxide Diamine (HMTD). *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2016, 41(2), 334–350. ISSN 07213115. Dostupné z: doi:10.1002/prop.201500151

SIMON, Alison G. a Lauryn E. DEGREEFF. Variation in the headspace of bulk hexamethylene triperoxide diamine (HMTD): Part II. Analysis of non-detonable canine training aids. *Forensic Chemistry*. 2019, 13(2), 154–161. ISSN 24681709. Dostupné z: doi:10.1016/j.forc.2019.100155

TUREČEK, Jaroslav. *Policejní pyrotechnika*. Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2014. ISBN 978-80-7380-510-4.