



mgr inż. Tomasz Otłowski

Rozprawa doktorska

**„Improwizowane materiały wybuchowe HME. Opracowanie
procedur oceny zagrożenia, zabezpieczenia próbek i
unieszkodliwiania”**

„HomeMade Explosives, development of procedures for hazard assessment,
sample protection and disposal”

Promotor:
Dr hab. Błażej Gierczyk, prof. UAM

Poznań 2023

Spis treści

1	Streszczenie	3
	Abstract.....	6
2	Wstęp	8
3	Cel pracy.....	13
4	Część 1 – Wdrożeniowa.....	16
	Poradnik dla służb odpowiadających za reagowanie na zagrożenia powodowane przez improwowane materiały wybuchowe.....	16
4.1	Wstęp.....	18
4.2	Podstawowe zagadnienia dotyczące materiałów wybuchowych. Sposoby klasyfikacji materiałów wybuchowych.....	19
4.2.1	Natura chemiczna materiałów wybuchowych	20
4.2.2	Stan skupienia.....	25
4.2.3	Właściwości wybuchowe.....	32
4.3	Przemiany wybuchowe oraz łańcuch ogniowy. Wpływ opakowania.....	38
4.4	Sposoby pozyskiwania improvisowanych materiałów wybuchowych.....	43
4.5	Parametry charakterystyczne materiałów wybuchowych.....	47
4.5.1	Prędkość detonacji.....	47
4.5.2	Ciepło wybuchu i objętość gazowych produktów wybuchu (GPW)	50
4.5.3	Moc	51
4.5.4	Bilans tlenowy.....	53
4.5.5	Wrażliwość.....	53
4.5.6	Lotność.....	63
4.6	Podstawy techniki laboratoryjnej.....	65
4.6.1	Szkló laboratoryjne	66
4.6.2	Rozdrabnianie.....	73
4.6.3	Sprzęt pomiarowy i dozujący	75
4.6.4	Ogrzewanie	78
4.6.5	Chłodzenie.....	81
4.6.6	Ekstrakcja.....	83
4.6.7	Filtracja	84
4.6.8	Krystalizacja	86
4.6.9	Suszenie.....	87
4.6.10	Destylacja	90
4.6.11	Elektroliza	92

4.6.12	Wentylacja.....	92
4.7	Związki chemiczne i ich mieszaniny stosowane w HME	94
4.7.1	Prekursory.....	95
4.7.2	Improwizowane materiały wybuchowe	115
4.7.3	Układy szczególne.....	144
4.8	Czynności w miejscach wytwarzania improwizowanych materiałów wybuchowych.	171
4.8.1	Zagrożenia w nielegalnych laboratoriach	172
4.8.2	Problematyka organizacji działań	185
4.8.3	Zabezpieczenie po wejściu	195
4.8.4	Rozpoznanie zagrożeń oraz substancji wybuchowych i prekursorów	198
4.8.5	Neutralizacja improwizowanych materiałów wybuchowych.....	220
4.9	Literatura.....	226
4.10	Podsumowanie.....	228
4.11	Tabele.....	229
4.11.1	Substancje wybuchowe i ich zastosowanie oraz ich prekursory.....	229
4.11.2	Zastosowanie substancji chemicznych w pirotechnice	275
4.11.3	Przykłady niekompatybilnych połączeń substancji chemicznych.....	288
4.11.4	Przykłady zagrożeń podczas reakcji substancji reaktywnych z wodą.....	289
4.11.5	Przykłady różnic między reakcjami substancji reaktywnych w kontakcie w wilgocią w powietrzu oraz z wodą	290
4.11.6	Wykaz wybranych utleniaczy sklasyfikowanych wg ich stabilności.....	291
5	Kryminalistyczne aspekty analizy HME na bazie mieszanin składników spożywczych i nadtlenu wodoru oraz analizy śladów materiałów wybuchowych z wykorzystaniem adsorbentów polimerowych do wstępnego zateżania analitów.....	292
5.1	Część literaturowa.....	292
5.2	Część eksperymentalna	300
5.2.1	Odczynniki i substancje	300
5.2.2	Stosowane procedury.....	303
5.3	Wyniki i dyskusja	315
5.3.1	Kryminalistyczne aspekty analizy domowych materiałów wybuchowych na bazie mieszanin składników spożywczych i nadtlenu wodoru.....	315
5.3.2	Analizy śladów materiałów wybuchowych z wykorzystaniem spektrometrii mas, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania adsorbentów polimerowych do wstępnego zateżania analitów.....	331
5.4	Literatura.....	344
6	Podsumowanie.....	358

1 Streszczenie

We współczesnym świecie tematyka zagrożeń bombowych jest bardzo aktualna. Organizacje rządowe, służby odpowiadające za bezpieczeństwo, w tym służby specjalne, siły zbrojne oraz służby reagowania takie jak policja, w tym technicy bombowi, straż pożarna, w tym specjaliści ratownictwa chemicznego czy straż graniczna codziennie podejmują wysiłki w celu niedopuszczenia do powstania zagrożenia lub ograniczenia jego skutków. Nieustający wyścig służb oraz ludzi, których celem jest wywołanie zagrożenia dla otoczenia wymusza u tych pierwszych podjęcie działań, aby w tym wyścigu być o krok przed tymi drugimi. Wyścig ten oparty jest na wielu płaszczyznach, z których jedną jest poznanie metod działania sprawców powodujących zagrożenia materiałami wybuchowymi. Rozpoznanie tych metod ma ogromny wpływ na możliwości niedopuszczenia do zamachu, w którym przypadkowi ludzie mogą stracić życie lub zdrowie. Ponieważ świadomość przestępców na temat działań rozpoznawczych służb bezpieczeństwa jest duża, próbują oni ominąć systemy bezpieczeństwa korzystając ze wszystkich dostępnych metod, które im to umożliwiają. Ponieważ materiał wybuchowy jest podstawowym elementem każdego zamachu bombowego, jest on ciągłym obiektem zainteresowania osób poszukujących metody skrytego jego pozyskiwania. Istnieje kilka metod pozyskiwania materiałów wybuchowych, tj. kradzież, nielegalny zakup, czy też deelaracja z pozostałości powojennych lub wyrobów pirotechniki widowiskowej. Jednakże jedną z metod, która coraz częściej wykorzystywana jest przez sprawców zagrożeń wybuchowych, jest wytworzenie materiału wybuchowego od podstaw. Materiały wybuchowe tego typu nazywane są „HomeMade Explosives”, w skrócie HME. HMEs wytwarzane są przez syntezę chemiczną lub, co bardziej preferowane, mieszanie gotowych składników. Część, z tych składników to substancje powszechnie dostępne w legalnym obrocie w postaci czystych chemikaliów lub „ukryte” w produktach ogólnego stosowania. Wydarzenia mające miejsce na świecie pokazują, że w głównych ładunkach wybuchowych opartych na azotanie(V) amonu, chloranie(V) potasu, nitrometanie czy też stężonym nadtlenu wodoru, składnikami były takie produkty jak cukier, mąka, trociny, kawa, herbata, itd. Świadomość tego faktu, stanowi *Sine qua non*, wszystkich działań mających na celu walkę z zagrożeniem. Dlatego celem rozprawy doktorskiej było przybliżenie przedmiotowej tematyki w sposób dostępny dla wszystkich, biorących udział w walce z zagrożeniami powodowanymi przez improwizowane materiały wybuchowe. Mając na uwadze sposób oraz warunki pracy służb odpowiedzialnych za bezpieczeństwo oraz fakt, iż nie wszyscy wyżej wymienieni posiadają wykształcenie *stricte* chemiczne, założono potrzebę

stworzenia swego rodzaju poradnika, który w prosty i dostępny sposób przybliży problematykę HME. Przeprowadzono analizę literatury naukowej, opracowań branżowych oraz informacji zawartych w literaturze nieformalnej, tzw. „black books”, co stanowiło ponad 150 różnego rodzaju pozycji. Wykonano badania mające na celu weryfikację podanych w literaturze informacji w praktyce. Podczas badań przeprowadzono ponad 150 eksperymentów poligonowych, w których część powtarzano w celu określenia możliwości modyfikacji zawartości składników poszczególnych mieszanin. Każdorazowo, podczas prowadzonych badań, implementowano część edukacyjną funkcjonariuszy wielu komórek organizacyjnych Policji, Państwowej Straży Pożarnej, Straży Granicznej, Służby Ochrony Państwa, Agencji Bezpieczeństwa Wewnętrznego oraz żołnierzy Jednostek Specjalnych Wojska Polskiego, mającą na celu aktualizację posiadanej przez nich wiedzy. Dodatkowo, pozyskana wiedza została przekazana służbom z krajów europejskich, tj.: Niemiec, Słowacji oraz Ukrainy. Ze względu na potrzeby rozwijania metod detekcji HMEs, zaproponowano kierunek badań mających na celu weryfikację możliwości określenia okoliczności wytwarzania HMEs na bazie stężonego nadtlenu wodoru. Wykonano ponad 80 testów poligonowych, wykorzystując stężony nadtlenek wodoru oraz różnego rodzaju dodatki, wiele testów wykonywano wielokrotnie w celu weryfikacji właściwości wybuchowych improwizowanych materiałów. Wykonane badania indukowały potrzebę analizy możliwości rozpoznania mieszanin typu HPOM, co rozwinęło zakresy kolejnych badań w kierunku analizy zjawisk zachodzących wewnątrz tych mieszanin. Z szerokiej gamy mieszanin HCHP ze składnikami organicznymi wytypowano cztery z nich, posiadające wyraźne właściwości wybuchowe. Mieszaniny te przebadano pod kątem możliwości samozapłonu oraz potencjalnie zmieniającego się ich składu wywołanego oddziaływaniem na nie stężonego nadtlenu wodoru w funkcji czasu. Badania wykazały, że definiowanie markerów kontaktu składników spożywczych ze stężonym nadtlenkiem wodoru może stanowić element procesu analizy kryminalistycznej. Mając na uwadze potencjalny negatywny wpływ materiałów wybuchowych na środowisko naturalne, zaproponowano badania śladów nielegalnych syntez materiałów, które reprezentują trzy główne grupy silnych materiałów wybuchowych, tj. nitropochodne związków aromatycznych - trinitrofenol (kwas pikrynowy, TNP), nitroamin - 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan (heksogen, RDX) oraz organicznych estrów kwasu azotowego - tetraazotan pentaerytrytu (pentryt, PETN) w środowisku naturalnym za pomocą funkcjonalizowanych adsorbentów. Badania udowodniły, że uzyskane adsorbenty porowate z poli(2-oksaoliny) mogą być skutecznie wykorzystywane do selektywnej adsorpcji różnych substancji wybuchowych, a następnie do ich ilościowego oznaczania w próbkach środowiskowych przy użyciu techniki

FAPA-MS. Wyniki wszystkich przeprowadzonych badań wykazały ogromną potrzebę ich kontynuacji, w celu przeanalizowania kolejnych substancji chemicznych i oceny możliwości ich wykorzystania do wytwarzania improwizowanych materiałów wybuchowych oraz metod ich detekcji. Ujednolicenie procedur badawczych oraz nadanie określonej formy przedstawianiu uzyskanych wyników jest kluczem do powstania bazy danych o HMEs, z której każdy organ odpowiedzialny za bezpieczeństwo będzie mógł skorzystać w zakresie swoich kompetencji i potrzeb.

Abstract

In today's world, the issue of bomb threats is very topical. Government organizations, services responsible for security (including special services), armed forces, and response services such as the police (including bomb technicians), fire brigades (including hazardous materials specialists), and border guards make efforts every day to prevent or limit the threat effects. The constant race of these services and people whose goal is to threaten the community forces the former to take action to be always one step ahead of the latter in this armaments race. This race is a multi-level process, one of which is learning about the perpetrators' operation methods causing threats with explosives. Recognizing these methods impacts the possibility of preventing an attack in which random people may lose their lives or health. Since criminals know the security services' reconnaissance activities, they try to bypass security systems using all available methods. Because explosive is the essential element of every bomb attack, it is a constant target of interest for so-called "bad guys." In this matter, methods of secretly obtaining explosives are being sought. There are several methods of obtaining explosives, such as theft, illegal purchase, or removal of explosives from post-war remains or display pyrotechnics. However, one of the methods that explosive threats perpetrators increasingly use is to create an explosive from scratch. Explosives of this type are called "HomeMade Explosives" (HMEs) or "Improvised Explosive Devices" (IEDs). HMEs are produced by chemical synthesis or, more preferably, by mixing ready-made ingredients. Some of these ingredients are commonly available substances, legal in the form of pure chemicals or "hidden" in general-use products. Events worldwide show that the main explosives based on ammonium nitrate(V), potassium chlorate(V), nitromethane, or concentrated hydrogen peroxide contained products such as sugar, flour, sawdust, coffee, tea, etc. Awareness of this fact constitutes a *sine qua non* of all actions to neutralize the threat. Therefore, the current Ph.D. thesis aims to present the subject in a way accessible to all involved in the operation against the threat caused by IEDs. Considering the security services' manners and working conditions and that not all of their members have a strictly chemical education, there is a need to create a kind of guide that would present the subject matter in a simple and accessible way. The scientific and informal literature, the so-called "black books," were reviewed and analyzed; moreover, research was performed to verify the information provided in practice. Additionally, due to the need to develop methods for detecting HMEs, research aimed at demonstrating the possibility of determining the circumstances of the production of HMEs based on concentrated hydrogen peroxide. The possibility of examining the environmental presence of the traces of illegal chemical syntheses of three main groups of powerful explosives was also tested. The research results showed a great need for their continuation to profile further chemical substances, the possibility of using them to produce improvised explosives, and their detection methods. Unifying the study methods and giving a specific form for presenting the

results is the key to creating a database on HMEs, which will be ready to use for each authority responsible for safety within the scope of its competencies and needs. Due to the need to develop HME detection methods, a line of research was proposed to verify the possibility of determining the circumstances of the production of HMEs based on concentrated hydrogen peroxide (so-called HPOM explosives). The performed research induced the need to analyze the possibility of recognizing HPOM-type mixtures, which developed the scope of subsequent research toward analyzing phenomena occurring inside these mixtures. Additionally, these mixtures were tested for the possibility of spontaneous combustion and potentially changing their composition caused by the action of concentrated hydrogen peroxide on them as a function of time. Research has shown that defining markers of contact of food ingredients with concentrated hydrogen peroxide can be an element of forensic analysis. Considering the potential negative impact of explosives on the natural environment, it was proposed to investigate traces of illegally synthesized materials belonging to three main groups of high explosives in the natural environment using functionalized adsorbents. The research proved that the obtained porous adsorbents made of poly(2-oxazoline) can be effectively used for the selective adsorption of various explosive substances and for their quantitative determination in environmental samples using the FAPA-MS technique. The results of all the research showed a great need to continue to analyze further chemical substances and assess the possibility of using them to produce improvised explosives and methods of their detection. Unifying research procedures and giving a specific form for presenting the obtained results is the key to creating a database on HMEs, which each authority responsible for safety will be able to use within the scope of its competencies and needs.

2 Wstęp

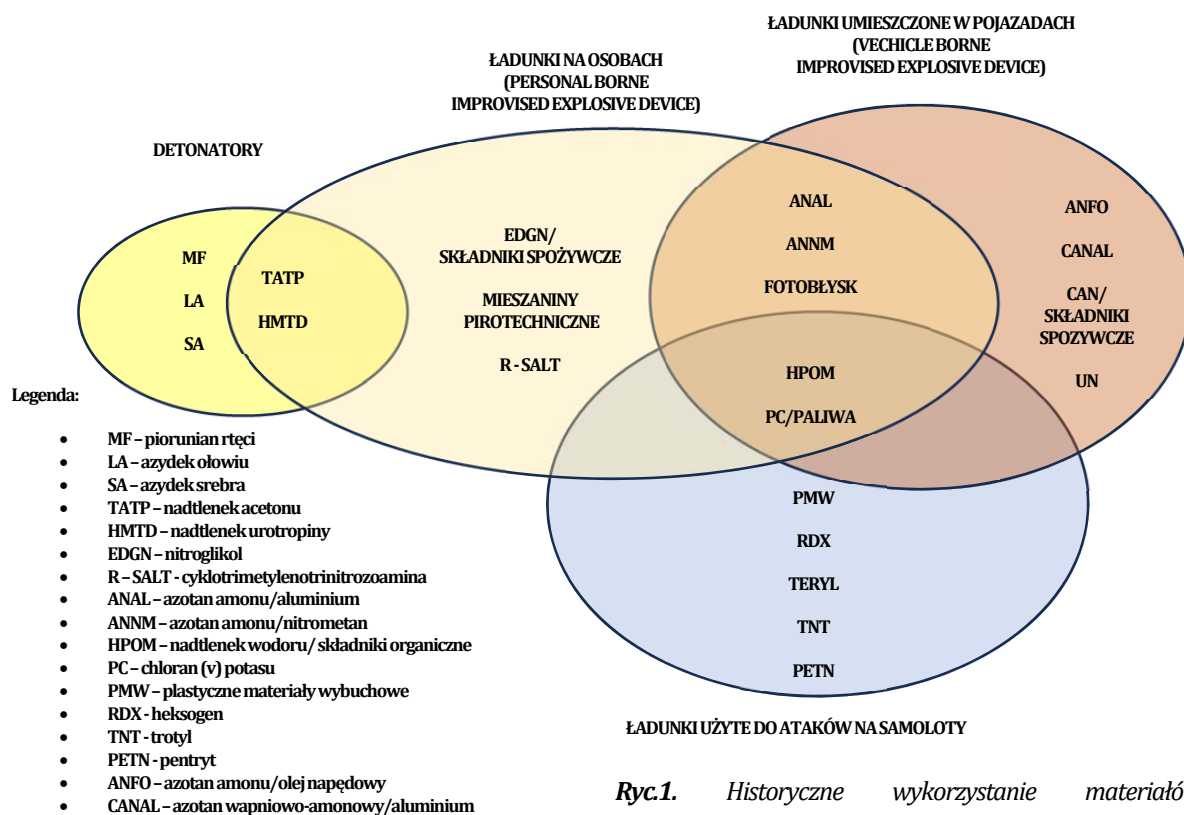
Wykorzystanie materiałów wybuchowych do celów kryminalnych, czy też terrorystycznych jest zjawiskiem powszechnie znanym. Ich właściwości pozwalają na konstruowanie improwizowanych urządzeń wybuchowych, tzw. IED (*ang.* improvised explosive device), opartych na tych materiałach, co powoduje ogromne zagrożenie dla otoczenia, zarówno na etapie wytwarzania i konstruowania, jak i podczas zamierzonego użycia. Część materiałów wykorzystywanych do tego typu celów stanowią materiały wybuchowe, mające pierwotnie inne zastosowanie, tj. górnictwo czy produkcja amunicji wojskowej. Jednakże, wiele zamachów bombowych opartych jest na materiałach wybuchowych wytworzonych od podstaw z różnych składników zwanych prekursorami. Wytwarzanie tego typu materiałów wybuchowych, zwanych często HME (*ang.* HomeMade Explosive), odbywa się w warunkach improwizowanych. W tabeli 1. przedstawiono przykłady takich materiałów wybuchowych oraz okoliczności ich wykorzystania.

Tab.1 Przykładowe zamachy bombowe [8].

Lp.	Rok	Zdarzenie i lokalizacja	Ładunek główny	Masa	Booster	Inicjator
1.	2001	Ładunek w bucie. (AA Flight 63)	PETN	< 400 g	LD	TATP
2.	2002	Klub nocny, Bali/Indonezja	KClO ₃ /Al/S	> 900 kg	LD	b/d
3.	2003	Konsulat brytyjski Istambuł/Turcja	AN/Al	400 – 900 kg	b/d	b/d
4.	2004	Konsulat USA, Karachi/Pakistan, (nie udany)	HCHP/mąka	ok. 900 kg	b/d	Zapalnik
5.	2005	Metro, Londyn/Wielka Brytania	HCHP/pieprz	4 – 9 kg	b/d	TATP
6.	2006	Atak udaremniiony, Ontario/Kanada	ANFO	ok. 3000 kg	b/d	b/d
7.	2007	Atak udaremniiony, Rammstein/Niemcy	HCHP/mąka	ok. 500 kg	b/d	b/d
8.	2008	Ambasada USA, Sana/Jemen	TNT	ok. 500 kg	b/d	b/d
9.	2009	Ładunek pod ubraniem, (NWA Flight 253)	PETN	< 400 g	b/d	b/d
10.	2010	Ładunki w drukarkach, Wielka Brytania/Zjednoczone Emiraty Arabskie	PETN	< 400 g	b/d	Piorunian rtęci
11.	2011	VBIED, Oslo/Norwegia	ANFO/CAN/Al/mikrosfery	ok. 900 kg	TNP	DDNP
12.	2012	Strzelanina w kinie, Aurora/USA (active shooter)	Proch czarny	4 – 9 kg	-	KMnO ₄ / Gliceryna/ Termit
13.	2013	Maraton, USA/Boston	Mieszanina pirotechniczna	4 – 9 kg	-	b/d
14.	2015	Zamachy w Paryżu/Francja	TATP	4 – 9 kg	-	b/d
15.	2016	Zamachy w Nowym Jorku i New Jersey/USA	AN/Al/Proch czarny/HMTD	< 4 kg	-	b/d
16.	2017	Koncert, Manchester/Wielka Brytania	TATP	b/d	b/d	b/d

Analizując powyższe przypadki można stwierdzić, iż materiały wybuchowe wykorzystywane w zamachach bombowych przedstawiają różne grupy związków chemicznych i mieszanin wybuchowych. Wybór HME mocno zależy od wielkości ładunku oraz od funkcji danego materiału wybuchowego. Ładunki pobudzające, tzw. detonatory, opierają się na małych ilościach wrażliwych materiałów wybuchowych z grupy inicjujących, podczas gdy duże ładunki, w postaci

tw. „samochodów pułapek”, opierają się na substancjach łatwo dostępnych w dużych ilościach, np. azotan amonu itp.



Należy pamiętać, że poza działalnością kryminalną lub terrorystyczną, HME są wytwarzane przez osoby pasjonujące się chemią lub osoby cierpiące na zaburzenia psychiczne, a dostęp do informacji dotyczących metod wytwarzania improwizowanych materiałów wybuchowych jest praktycznie nieograniczony. Największym źródłem tych informacji jest oczywiście Internet. Po wpisaniu w wyszukiwarkę internetową prostych haseł, szczególnie w języku angielskim, uzyskuje się dostęp do wielu informacji w tym zakresie. Należy podkreślić fakt, że występuje zauważalna zależność między celem pozyskania substancji lub mieszaniny wybuchowej a jej „zaawansowaniem”. Osoby wytwarzające HME w celach typowo przestępczych, z reguły nie stosują improwizowanych materiałów wybuchowych, których sposób otrzymania wymaga wiedzy i umiejętności chemicznych. W tych przypadkach ujawniane są substancje chemiczne lub ich mieszaniny, których otrzymywanie jest raczej proste. Inaczej problem wygląda w przypadku osób, których nadrzędnym celem nie jest wytworzenie jak największych ilości materiału wybuchowego, lecz wytworzenie nowych związków lub mieszanin w celach poznawczych. W tym przypadku, po analizie, możemy zauważyć dążenie do zsyntezowania małych ilości określonego HME, ale opartego na zaawansowanych czynnościach laboratoryjnych. W tym

momencie należy podkreślić bardzo ważny aspekt tego problemu: „zaawansowane” improwizowane materiały wybuchowe są często niewykrywalne przez wiele technik analitycznych wykorzystywanych przez służby odpowiadające za bezpieczeństwo państwa, zarówno metod technicznych, jak i biologicznych, tzn. przez wyszkolone psy. Mając na uwadze powyższe, problem wytwarzanych improwizowanych materiałów wybuchowych stanowi ogromne wyzwanie dla różnych podmiotów, których zadaniem jest zapewnienie bezpieczeństwa obywateli kraju na wszelkich możliwych płaszczyznach. Dlatego podstawowa wiedza w przedmiotowym temacie stanowi *sine qua non* działania każdej z nich. Jest ona niezbędna na każdym etapie działań, począwszy od wytypowania osoby poszukującej HMEs i ich prekursorów, poprzez zdefiniowanie jej celów i metod, opracowania sposobu zatrzymania procederu, kończąc na neutralizacji zagrożenia i działaniach ratowniczych. Bez podstawowej wiedzy w omawianym temacie, poziom ryzyka dla funkcjonariusza rośnie wykładniczo, a taktyka działania może przyjąć przypadkowy przebieg. Potrzeby w zakresie usystematyzowania wiedzy w zakresie HME są bardzo duże, a sytuacja na świecie, która wpływa na poziom bezpieczeństwa w Polsce, powoduje okoliczności, w których kategoryzacja określonego zdarzenia ma ogromne znaczenie. Wypadki funkcjonariuszy różnych służb związane z niekontrolowanym wybuchem HME miały miejsce na całym świecie, również w naszym kraju. Z reguły przyczynę stanowiła zbyt niska świadomość zagrożenia powodowanego przez materiały wybuchowe wyprodukowane w sposób improwizowany. Z przyczyn oczywistych, nie można dokładnie zdefiniować luk w wiedzy oraz potrzeb szkoleniowych, gdyż różnią się one w zależności od obszarów działań poszczególnych formacji oraz zakresu szkoleń i doświadczenia funkcjonariuszy. Niewątpliwie jednak istnieją, a ich wypełnienie wpłynie bezpośrednio na ogólnie rozumiane bezpieczeństwo we wszystkich możliwych obszarach.

Aspektem niezwykle ważnym w procesie zapewnienia bezpieczeństwa obywateli jest możliwość wykrywania i analizy materiałów wybuchowych. Powyższa problematyka dotyczy bardzo szerokiego wachlarza różnych okoliczności, w których materiały wybuchowe są rozpoznawane, tj. kontrola bezpieczeństwa w obiektach infrastruktury krytycznej, analiza substancji chemicznych ujawnionych w miejscu nielegalnego obrotu materiałami wybuchowymi lub improwizowanej produkcji tego typu substancji czy też badania kryminalistyczne w kierunku potwierdzenia składu chemicznego zabezpieczonych śladów. Ze względu na różne okoliczności występowania materiałów wybuchowych, jak również na ogromną różnorodność związków chemicznych mających właściwości wybuchowe, analiza materiałów wybuchowych nie jest łatwym zagadnieniem. Przyjęcie odpowiedniego toku postępowania analitycznego, jak i

wykorzystanie w nim określonych technik, zależy od wielu okoliczności. Dlatego też poznawanie możliwości metod wykrywania materiałów wybuchowych stanowi ciągły przedmiot zainteresowania badaczy na całym świecie. Pomimo rozwoju wielu metod analitycznych, pozwalających na badanie składu klasycznych materiałów wybuchowych, tj. trotyl, heksogen, pentryt czy nitrogliceryna, materiały wybuchowe wyprodukowane w sposób improwizowany, które nie zawierają ww. substancji, stanowią wyzwanie w aspekcie identyfikacji, wykrywania i oznaczania. Dodatkową przeszkodą w rozpoznawaniu improwizowanych materiałów wybuchowych jest fakt stosowania w niektórych z nich składników ogólnie dostępnych, które nadają im formę zupełnie niewskazującą na jakiegokolwiek zagrożenie. Bardzo dobrym przykładem obrazującym ten problem jest nadtlenek wodoru, który poza zastosowaniem do produkcji wrażliwych materiałów wybuchowych, takich jak nadtlenek acetonu czy nadtlenek urotropiny, wykorzystywany jest w mieszaninach ze składnikami organicznymi, określanymi akronimem HPOM (*ang.* hydrogen peroxide organic matter/material). Część z opisywanych składników organicznych mogą stanowić produkty spożywcze, tj. kawa mielona, herbata liściasta, kurkuma, mąka, cynamon, papryka, a nawet liście melisy i wiele innych. Formy improwizowanych materiałów wybuchowych typu HPOM mogą przyjmować rozmaite postaci, co ogromnie utrudnia ich prawidłowe rozpoznanie, a co za tym idzie, dalszą analizę. Zauważalna jest potrzeba badań w tym kierunku, szczególnie w zakresie rozpoznania specyficznych markerów, które pozwalałyby na identyfikację takich mieszanin i ich pozostałości lub pomagałyby określić okoliczności ich wytworzenia. Wytypowanie powtarzalnych markerów dla określonych składników spożywczych, używanych do produkcji HPOM, stanowiłoby ogromny krok w dziedzinie analityki kryminalistycznej.

Przegląd struktur materiałów wybuchowych pokazuje ogromną różnorodność związków chemicznych, występujących jako indywidualne substancje jak i ich mieszaniny. Jednakże można zauważyć, iż największą grupę stosowanych komercyjnie substancji wybuchowych stanowią: związki C-nitrowe (C-NO₂; np.: 2,4,6-trinitrotoluen, 2,4,6-trinitrofenol, 2,4,6-trinitro-1,3-dimetylobenzen, tetranitrometan), nitroaminy (N-NO₂; np. 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktan, nitroguanidyna) oraz azotany alkoholi (O-NO₂; np.: triazotan gliceryny, diazotan glikolu etylenowego, tetraazotan pentaerytrytu, azotan celulozy). Jak już wcześniej wspomniano, analiza materiałów wybuchowych jest dziedziną obejmującą szeroki zakres zagadnień, okoliczności, analitów, rodzajów próbek, stężeń, etc. Jednym z intensywniej badanych zagadnień jest wykrywanie materiałów wybuchowych w środowisku naturalnym. Fakt ten jest niezwykle ważny z powodu potencjalnie negatywnego wpływu materiałów

wybuchowych na ekosystemy, w wypadku uwolnienia tych substancji do środowiska. Ponadto, wykrycie śladów materiałów wybuchowych w ściekach może być dowodem ich nielegalnej produkcji na objętym monitoringiem obszarze. Źródłami zanieczyszczeń środowiska naturalnego przez materiały wybuchowe mogą być zarówno procesy produkcyjne i ich legalne użytkowanie, a także badania i testy, szczególnie w formie poligonowej. Niemniejszym źródłem obecności materiałów wybuchowych w środowisku są czynności ich neutralizacji jak i utylizacji przedmiotów o pochodzeniu wojskowym, zarówno pozostałości powojennych jak i pochodzących z czasów współczesnych a także materiałów (substancji, mieszanin, urządzeń) wytworzonych w sposób nielegalny. Zatem potwierdzenie obecności określonych substancji wybuchowych jak i ich ilościowe oznaczanie może pozwolić na ocenę poziomu kontaminacji środowiska naturalnego oraz poprognozować skutki tego skażenia. Powyższe badania mogłyby również przyczynić się do usprawnienia czynności dochodzeniowo-śledczych ukierunkowanych na znajdowanie miejsc nielegalnej produkcji materiałów wybuchowych oraz określanie rodzajów materiałów tam produkowanych. Jak można zauważyć, tylko ciągły proces poznawania nowych dróg pozyskiwania materiałów wybuchowych przez przestępców, sposobów ich wykorzystania z równoczesnym rozwojem technik analitycznych może przyczynić się do zmniejszenia zagrożenia dla ogółu ludności. Pomimo podejmowanych działań na wszystkich poziomach zapewnienia bezpieczeństwa oraz poszerzania wiedzy w tym zakresie, zamachy bombowe ciągle stanowią jeden ze środków stosowanych przez ludzi, których działanie jest zagrożeniem dla wielu osób. Ze względu na swój masowy charakter zamachy bombowe są także ważnym sposobem oddziaływania terrorystów na społeczeństwo – wywoływania poczucia zagrożenia i wzajemnej nieufności, wzbudzania paniki. Efekty te mają często bardziej destrukcyjny wpływ niż sam wybuch.

Świadomość dotycząca aktywności służb, nakierowanej na zapobieżenie działalności przestępczej, niestety powoduje, że również po tej stronie następuje rozwój metod produkcji HMEs i konstrukcji oraz stosowania IEDs. Dawno rozpoczęty wyścig między „jasną” i „ciemną” stroną trwa i wszystko wskazuje, że szybko się nie zakończy.

3 Cel pracy

Praca była realizowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki RP. Podstawowym zadaniem, określonym we wniosku grantowym było stworzenie poradnika dla służb odpowiedzialnych za bezpieczeństwo publiczne, w szczególności podjęcie próby usystematyzowania wiedzy dotyczącej improwizowanych materiałów wybuchowych, tzw. HomeMadeExplosives (HME). Podczas wieloletniej pracy z materiałami wybuchowymi, dostrzeżono znaczne różnice w podejściu do przedmiotowej tematyki funkcjonariuszy oraz żołnierzy, zarówno w obszarze znajomości potencjału poszczególnych substancji chemicznych do wykorzystania ich w wytwarzaniu HME, jak również w obszarze działania podczas wystąpienia zagrożenia. Zaistniały fakt wynika z dwóch powodów. Pierwszym jest specyfika pracy danej służby, która warunkuje potrzeby poznawcze. Istnieje zespół wielu czynności, które określone służby realizują w ramach zadań ustawowych, z różnym natężeniem, tj. czynności operacyjno-rozpoznawcze, dochodzeniowo-śledcze, neutralizacyjne, ratownicze, prewencyjne oraz działania wojenne. Analizując powyższe, dokonano oceny opartej na doświadczeniu zdobytym we współpracy z wymienionymi służbami, podczas której zauważono różnice w: świadomości możliwości wytwarzania HME, wiedzy dotyczącej chemii materiałów wybuchowych, szkoleniach i doskonaleniu w tym zakresie oraz taktyce działania podczas wystąpienia zagrożenia. Drugim powodem zaistniałego faktu jest brak w Polsce podmiotu, który skupiony na tematyce improwizowanych materiałów i urządzeń wybuchowych, kompleksowo analizowałby możliwości ich pozyskiwania, właściwości fizykochemiczne i wybuchowe, sposoby rozpoznawania i detekcji, neutralizacji, kończąc na badaniu zdarzeń mających miejsce w kraju i na świecie oraz trendów odnotowywanych w tym zakresie. Opisane wyżej podejście do przedmiotowej tematyki mogłoby usystematyzować wiedzę oraz podać ją w uniwersalnej formie, z której każda służba mogłaby skorzystać w sposób najbardziej odpowiedni dla siebie. Dzisiaj wiedza ta jest mocno rozproszona, a tematyka badana w wąskim zakresie. Na szczególną uwagę zasługuje fakt mnogości różnego rodzaju substancji posiadających potencjał do wykorzystania w produkcji HME. Ogromna ilość możliwych kombinacji wykorzystania tych substancji, zależność ich właściwości wybuchowych od wielu czynników zewnętrznych oraz nieograniczona wyobraźnia wytwórców HME, praktycznie nie pozwala na wyczerpujące zbadanie, opracowanie i omówienie tego zagadnienia. Niemniej jednak proces pozyskiwania informacji oraz badań w zakresie HMEs powinien trwać nieprzerwanie, aby zapewnić służbom odpowiedzialnym za bezpieczeństwo przewagę nad osobami prowadzącymi nielegalną produkcję materiałów wybuchowych. Analiza dostępnych źródeł wskazuje pewne podobieństwa

oraz pozwala na swego rodzaju klasyfikację HMEs produkowanych i wykorzystywanych w celach przestępczych. Atutem zastosowania wymienionej systematyki jest fakt, iż pomimo braku dokładnych informacji na temat konkretnej substancji lub mieszaniny, można wstępnie zaklasyfikować ją jako potencjalnie niebezpieczną, co z kolei indukuje kolejne działania, mające na celu głębsze poznanie zagrożeń i okoliczności zdarzenia. Zatem, celem pracy nie było zebranie informacji o wszystkich możliwych improwizowanych materiałach wybuchowych, a pokazanie innego spojrzenia na to zagadnienie oraz kierunków potencjalnego rozwoju badań. Poszczególne rozdziały zostały opracowane w oparciu o zaistniałe potrzeby różnych służb, które zostały zauważone podczas realizacji różnego rodzaju przedsięwzięć: szkoleń, konferencji oraz realnych działań ratowniczych. Zarys rozdziałów oparty został o analizę podejścia do przedmiotowej problematyki wypracowanego przez służby zagraniczne. Do charakterystyki i badań wytypowano improwizowane materiały wybuchowe oraz ich prekursory na podstawie aktualnej wiedzy dotyczącej prawdopodobieństwa możliwości ich użycia podczas różnych zdarzeń. Dodatkowo omówione zostały różne zastosowania improwizowanych materiałów wybuchowych. Przebadane możliwości wytwarzania poszczególnych HME zostały maksymalnie zbliżone do metod improwizowanych, z zachowaniem wymaganego poziomu bezpieczeństwa. Ponieważ badania w przedmiotowym zakresie stanowią duże wyzwanie, zarówno techniczne jak i organizacyjne, nie udało się wytworzyć i przetestować wszystkich zaplanowanych improwizowanych materiałów wybuchowych. Dlatego część podanych informacji oparto na dostępnej literaturze. Poruszono również zagadnienia zagrożeń występujących w miejscach nielegalnego wytwarzania HME, które są często pomijane podczas działań. W głównej grupie badanych HME pojawiły się mieszaniny oparte na azotanie(V) amonu i chloranie(V) potasu jako utleniaczach oraz różnego rodzaju paliwach, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, w tym metalach. Poza oczywistym paliwem, jakim jest pył aluminiowy czy olej napędowy, wytypowano i zastosowano różnego rodzaju substancje, które są legalnie dostępne w codziennym użytkowaniu. W dalszej części badano możliwości uczulania nitrometanu różnymi substancjami, wśród których większość stanowiły różne aminy, zarówno jako czyste substancje, jak i zawarte w dostępnych produktach, np. utwardzaczach do żywic. Podczas badań stosowano również uczulenie wodą amoniakalną oraz materiałami porowatymi codziennego użytku. Wszystkie wytworzone mieszaniny oparte na nitrometanie wykazywały właściwości wybuchowe. Kolejnymi improwizowanymi materiałami wybuchowymi, które przebadano, były mieszaniny typu HPOM (*ang.* Hydrogen Peroxide Organic Matter), czyli mieszaniny stężonego nadtlenu wodoru (ok. 60%) oraz różnych składników spożywczych, tj. jak kawa, herbata, papryka, kurkuma, cynamon,

liście melisy, itp. W przeprowadzonych badaniach, znaczna większość wytworzonych mieszanin miała właściwości wybuchowe. Dodatkowo wykonane mieszaniny przebadano pod kątem reakcji zachodzących pomiędzy ich składnikami, w celu wytypowania potencjalnych markerów wytwarzania tego typu mieszanin. W toku przygotowania opracowania na temat HMEs i przeglądu literatury naukowej wytypowano kilka nieporuszanych wcześniej obszarów badań, obejmujących różne aspekty detekcji HMEs. Skupiono się na dwóch zagadnieniach. Pierwszym tematem, jak już wcześniej wspomniano, były mieszaniny stężonego nadtlenu wodoru oraz składników spożywczych. Po weryfikacji właściwości wybuchowych kilkunastu mieszanin typu HPOM, wybrano cztery z nich i poddano dokładniejszym badaniom. Coraz szersze wykorzystanie HPOM w celach przestępczych uzasadniało poszukiwania markerów kontaktu składników spożywczych ze stężonym nadtlenkiem wodoru, możliwych do wykorzystania w badaniach kryminalistycznych jako elementu procesu śledczego. Podczas badań porównywano profile FT-IR i GC-MS składników przed i po kontakcie z utleniaczem. Wykazano różnice w zawartościach niektórych składników oraz ich pochodnych, powstających poprzez oddziaływanie H_2O_2 . We współpracy z prof. UAM dr hab. Michałem Cegłowskim podjęto problematykę badania śladów materiałów wybuchowych, pochodzących z ich produkcji oraz ich unieszkodliwiania w środowisku naturalnym. Celem tej części pracy było przetestowanie funkcjonalnych adsorbentów polimerowych, otrzymanych z wykorzystaniem krótkołańcuchowych poli(2-oksazolin) z funkcjonalnymi łańcuchami bocznymi 4-AMP, w celu wstępnego przygotowania próbek środowiskowych do analizy śladów HME poprzez ich zatężanie. Przebadano adsorpcję przedstawicieli głównych grup substancji wybuchowych, tj. kwas pikrynowego, heksogenu i pentrytu, na otrzymanych materiałach porowatych. Głównym problemem było zbadanie skuteczności adsorbentów do ilościowego oznaczania substancji wybuchowych poprzez bezpośrednie skojarzenie ze spektrometrią masową wykorzystującą plazmę niskotemperaturową jako źródło jonów.

4 Część 1 – Wdrożeniowa.

Poradnik dla służb odpowiadających za reagowanie na zagrożenia powodowane przez improwizowane materiały wybuchowe

UWAGA!

Zawarte w opracowaniu informacje opierają się na analizie dostępnej literatury oraz na wiedzy i doświadczeniu autora, a także o wykonane w praktyce badania. Niemniej jednak, z uwagi na przedmiot opracowania, informacje w nim zawarte należy traktować jako wspomagające. W poradniku zestawiono informacje dotyczące składów, receptur czy sposobów otrzymywania omawianych materiałów w określonych warunkach. Właściwości improwizowanych materiałów wybuchowych mogą różnić się od siebie z powodu różnych dróg pozyskiwania, rozdrobnienia substratów, warunków przechowywania i ich degradacji czy też kamuflażu. Dlatego też, należy zaznaczyć, iż improwizowane materiały wybuchowe ujawnione na miejscu zdarzenia mogą przyjmować formy nieopisane w opracowaniu.

Ze względu na ciągłą ewolucję przedmiotu badań, zawarte w opracowaniu informacje nie wyczerpują zagadnienia.

MANIPULACJA IMPROWIZOWANYMI MATERIAŁAMI WYBUCHOWYMI

STANOWI POWAŻNE ZAGROŻENIE DLA ZDROWIA I ŻYCIA.

5 Kryminalistyczne aspekty analizy HME na bazie mieszanin składników spożywczych i nadtlenu wodoru oraz analizy śladów materiałów wybuchowych z wykorzystaniem adsorbentów polimerowych do wstępnego zateżenia analitów.

5.1 Część literaturowa

Problematyka improwizowanych materiałów wybuchowych obejmuje szereg substancji chemicznych, których właściwości pozwalają na wytwarzanie związków lub mieszanin wybuchowych w warunkach improwizowanych. Niejednokrotnie metody wytwarzania są bardzo proste, a potrzebne składniki ogólnie dostępne. Jedną z takich substancji jest nadtlenek wodoru, który w nielegalnym procederze wytwarzania materiałów wybuchowych typu HME (*ang.* HomeMade Explosives) wykorzystywany jest w dwóch zasadniczych obszarach. Pierwszym z nich jest synteza wybuchowych nadtlenków organicznych, głównie nadtlenków acetonu (DADP, TATP) oraz urotropiny (HMTD). Najczęściej substancje te wykorzystywane są w jako inicjatory wybuchu innych materiałów wybuchowych, stanowiących główny ładunek. Były także wykorzystywane w zamachach bombowych (np.: w Paryżu w 2015 r. lub Brukseli w 2016 r.) jako ładunek główny [61]. Drugim obszarem wykorzystania nadtlenu wodoru o stężeniu powyżej 50% wagowych (*ang.* High Concentred Hydrogen Peroxide, HCHP) jest wytwarzanie silnych mieszanin wybuchowych opartych na produktach spożywczych, np. kawa, herbata, mąka, przyprawy, cukier, itp. Mieszaniny tego typu także wykorzystano w zamachach terrorystycznych (np. w Londynie w 2005 r.). O ile mieszaniny HCHP z ciekłymi paliwami organicznymi, np. metanol, etanol, gliceryna [31, 153], są przebadane w szerokim zakresie, o tyle mieszaniny HCHP oparte na produktach spożywczych wymagają głębszego zbadania. Z uwagi na oczywiste zagrożenie powodowane przez tego typu mieszaniny, są one obiektem dużego zainteresowania instytucji odpowiedzialnych za bezpieczeństwo państwa w wielu krajach.

Jednym z elementów rozpoznawania zagrożeń jest detekcja improwizowanych materiałów wybuchowych, w tym mieszanin stężonego nadtlenu wodoru ze składnikami organicznymi, tzw. HPOM (*ang.* Hydrogen Peroxide Organic Matter/Material). Wykorzystanie stężonego nadtlenu wodoru w wybuchowych mieszaninach typu HPOM jest opisywane w literaturze zarówno naukowej [64] jak i opracowaniach nieautoryzowanych tzw. „*black book*” [65]. W obydwu przypadkach opisy dotyczą nadtlenu wodoru o wysokim stężeniu, tj. pow. 50%. Niemniej jednak analiza literatury związanej z tego typu improwizowanymi materiałami wybuchowymi pokazała,

że mieszaniny typu HPOM nie były przedmiotem badań w kierunku rozpoznania procesów zachodzących wewnątrz przedmiotowych mieszanin.

Ze względu na zagrożenia powodowane przez stężony nadtlenek wodoru, został on zaklasyfikowany jako prekursor materiałów wybuchowych w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1148 z dnia 20 czerwca 2019 r. w sprawie wprowadzania do obrotu i stosowania prekursorów materiałów wybuchowych.

Tab. 1: Substancje, które nie są udostępniane przeciętnym użytkownikom, także w mieszaninach lub substancjach zawierających te substancje, chyba że stężenie jest równe stężeniom granicznym określonym poniżej lub od nich niższe.

Substancje, które nie są udostępniane przeciętnym użytkownikom, także w mieszaninach lub substancjach zawierających te substancje, chyba że stężenie jest równe stężeniom granicznym określonym poniżej lub od nich niższe.		
Lp.	Nazwa substancji i numer przypisany substancji przez Chemical Abstracts Service (CAS RN)	Stężenie graniczne (wagowo)
1.	Nadtlenek wodoru (CAS RN 7722-84-1)	12%
2.	Nitrometan (CAS RN 75-52-5)	16%
3.	Kwas azotowy (CAS RN 7697-37-2)	3%
4.	Kwas siarkowy (CAS RN 7664-93-9)	15%
5.	Azotan amonu (CAS RN 6484-52-2)	16 % [m/m] azotu pochodzącego z azotanu amonu, odpowiada 45,7 % azotanu amonu, po usunięciu zanieczyszczeń.
6.	Chloran potasu (CAS RN 3811-04-9)	40%
7.	Nadchloran potasu (CAS 7778-74-7)	40%
8.	Chloran sodu (CAS RN 7775-09-9)	40%
9.	Nadchloran sodu (CAS 7601-89-0)	40%

Z powyższego zestawienia wynika, iż pomimo szerokiego zastosowania nadtlenu wodoru w gospodarce, tj.: w stężeniu 3% - jako woda utleniona, będąca powszechnie używanym antyseptykiem do odkażania ran; 15 – 20 % stosowany do fumigacji, odkażania, wybielania, we fryzjerstwie, czy ok. 30 – 35 % (perhydrol) jako utleniacz w przemyśle chemicznym, substancja ta podlega kontroli w obrocie, jeżeli jej stężenie wynosi powyżej 12%. Do wytwarzania mieszanin typu HPOM nadtlenek wodoru o takich niskich stężeniach jest nieprzydatny. Dlatego też, nadtlenek wodoru dostępny w niekontrolowanym obrocie poddaje się zateżaniu improwizowanymi metodami [64]:

- Pierwszym szeroko opisywanym sposobem jest powolne gotowanie w celu odparowania wody. W tym przypadku korzysta się z różnicy prężności par nadtlenu wodoru oraz wody, która powoduje, że woda odparowuje jako pierwsza. Literatura opisuje, że powolne gotowanie produktów dostępnych w legalnym obrocie pozwala na uzyskanie stężeń nadtlenu wodoru rzędu od 50% do nawet 70%. [64]

- Kolejnym sposobem zateżzania H₂O₂ jest destylacja komercyjnych roztworów nadtlenu wodoru, która pozwala na uzyskiwanie wysokich stężeń tego związku. W zależności od zastosowanej aparatury, a przede wszystkim od rodzaju prowadzonego procesu tj. w ciśnieniu normalnym lub w podciśnieniu, można uzyskiwać prawie 100% nadtlenu wodoru. Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem, skraca czas otrzymywania HCHP, w stosunku do metody normalnociśnieniowej. [64]
- Trzecim opisywanym sposobem jest wymrażanie oparte na różnicy temperatur krzepnięcia nadtlenu wodoru i wody (woda zamarza w wyższej temperaturze), co umożliwia oddzielenie powstałego lodu od roztworu nadtlenu wodoru. Niemniej jednak jest to metoda mało wydajna z powodu ograniczonej dostępności zamrażarek uzyskujących temperatury niższe niż - 20°C, a co za tym idzie, pozwalających na przemiany fazowe, w których uzyskuje się wyższe stężenia nadtlenu wodoru. [64]

Po uzyskaniu nadtlenu wodoru o wysokich stężeniach, produkcja materiałów typu HPOM polega na prostym wymieszaniu składników i ewentualnym umieszczeniu, tzw. elaboracji, w określonym opakowaniu. Forma HPOM pozwala na uzyskiwanie nawet kilkusetkilogramowych ładunków wybuchowych o wysokich parametrach detonacyjnych. W tabelach 2. i 3. pokazano, odpowiednio, przykłady mieszanin HPOM opisywanych w podręcznikach terrorystycznych oraz parametry wybuchowe wybranych mieszanin.

Tab. 2: Przykłady HPOM opisane podręcznikach terrorystycznych [64].

Przykłady HPOM opisane podręcznikach terrorystycznych					
Stężenie H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ [wag. %]	Zawartość paliwa [wag. %]			
bd.	66 – 80	Pszenica	20 – 34	-	-
bd.	66 – 80	Czarnuszka	20 – 34	-	-
bd.	66 – 80	Czarny pieprz	20 – 34	-	-
bd.	66 – 80	Czerwona papryka	20 – 34	-	-
bd.	66 – 80	Mąka ryżowa	20 – 34	-	-
bd.	78	Aceton	26	-	-
bd.	68,4	Aceton	15,8	Miód	15,8
bd.	50	Piasek	41,7	Aluminium	8,3
bd.	42,9	Cukier	57,1	-	-
60%	50	Cukier	50	-	-
60%	75	Nasiona kminku (prażone i mielone)	25	-	-
60%	75	Czerwona papryka	25	-	-
60%	75	Tytoń	25	-	-
60%	75	Pieprz	25	-	-
60%	75	Mielony Ryż	25	-	-
60%	75	Goździki	25	-	-
60%	75	Imbir	25	-	-

Tab. 3: Porównanie parametrów wybuchowych wybranych mieszanin typu HPOM [64].

Porównanie parametrów wybuchowych wybranych HPOM						
Paliwo	Stężenie H ₂ O ₂	Proporcje H ₂ O ₂ : Paliwo	Prędkość detonacji [m/s]	Typ materiału wybuchowego High explosive/Low explosive	Wrażliwość na detonator (zapalnik, przyp. autora)	
Napój TANG (cukier)	70%	80 : 20	6200	High	Tak	
	50%		Brak detonacji	-	Nie	
Nitrometan	70%	54 : 46	6200	High	Tak	
	60%	58 : 42	6200	High	Tak	
	50%	63 : 37	5700	High	Tak	
Etanol	70%	86 : 14	1900 – 2600	Low	Tak	
Aceton	70%	87 : 13	1900 – 2600	Low	Tak	
Mąka	70%	80 : 20	5000 – 5700	High	Tak	
	60%		4700 – 5100	High	Tak	
	50%		3500 – 4600	High	Nie (25g C4)	
Kumin	70%	80 : 20	5000 – 5700	High	Tak	
	60%		4700 – 5100	High	Tak	
	50%		3500 – 4600	High	Nie (25g C4)	
	35%		3400	High	Nie (25g C4)	
	20%		Brak detonacji	-	Nie (250g C4)	
Czarny pieprz	70%	80 : 20	5000 – 5700	High	Tak	
	50%		3500 – 4600	High	Nie (25g C4)	
	35%		3500	High	Nie (50g C4)	
	20%		Brak detonacji		Nie (250g C4)	
Porównanie parametrów wybuchowych wybranych HPOM cd.						
Paliwo	Stężenie H ₂ O ₂	Proporcje H ₂ O ₂ : Paliwo	Bilans tlenowy [%]	Ciepło wybuchu [kJ/kg]	Objętość gazowych produktów wybuchu [dm ³ /g]	Ekwiwalent TNT [%]
Cukier	70%	80 : 20	3,9	4583	0,996	145
	50%		-3,6	4136	1,062	140
Nitrometan	70%	54 : 46	0,0	5868	0,956	178
	60%	58 : 42	0,0	5614	0,980	175
	50%	63 : 37	0,0	5322	1,007	171
Etanol	70%	86 : 14	0,0	5352	1,052	179
Aceton	70%	87 : 13	0,0	5410	1,027	177

Dane zawarte w Tabeli 3. pokazują bardzo szerokie możliwości produkowania HPOM, podatnych na impuls detonacyjny generowany przez typowe środki inicjowania, tj. soplekę detonującą, zapalnik elektryczny lub nieelektryczny czy też lont detonujący.

Coraz częściej podnoszonym problemem w zakresie materiałów wybuchowych jest ich negatywny wpływ na środowisko naturalne. Dlatego stosowanie zasad „zielonej chemii” również w tym obszarze jest coraz bardziej zauważalne. O ile mieszaniny typu HPOM opierane są głównie na składnikach naturalnych i nadtlenu wodoru, co sugeruje niski wpływ na środowisko, to materiały wybuchowe typu wojskowego oraz cywilnego, produkowane komercyjnie, jak i te,

produkowane nielegalnie w sposób improwizowany, stanowią szeroki zbiór różnego rodzaju związków chemicznych. [151,152]. Ich produkcja może stanowić zagrożenie nie tylko z powodu właściwości wybuchowych, ale również mieć negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne. Pozostałości poprodukcyjne materiałów wybuchowych zawarte w wodach oraz glebach mogą posiadać właściwości oddziałujące toksyczne na organizmy żywe [99, 139, 125]. Poza samą produkcją, prowadzenie testów poligonowych oraz unieszkodliwianie materiałów wybuchowych stają się źródłami zanieczyszczeń [119]. Analizując struktury chemiczne kruszących materiałów wybuchowych można zdefiniować trzy główne grupy materiałów: nitro pochodne związków aromatycznych, nitroaminy oraz estry azotanowe [19], a głównymi przedstawicielami powyższych klas związków chemicznych są m.in.: 2,4,6-trinitrofenol (kwas pikrynowy, TNP), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan (heksogen, RDX) oraz tetraazotan pentaerytrytu (pentryt, PETN). Opracowanie metod analitycznych do ilościowego oznaczania powyższych materiałów wybuchowych jest dynamicznie rozwijającą się gałęzią nauki, w której wykorzystywane są różnorodne techniki badawcze. W zakresie ilościowej analizy kwasu pikrynowego stosowano woltamperometrię cykliczną [114], chromatografię cieczową sprzężoną ze spektrometrią mas z jonizacją chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym [129], woltamperometrię inwersyjną wykorzystującą elektrodę modyfikowaną nanosferą polipirolową [115] czy też sensory chemiczne oparte na fluorescencji [134]. W przypadku heksogenu oznaczenia ilościowe realizowano za pomocą czujnika powierzchniowego rezonansu plazmonowego (SPR) [79], chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas z jonizacją chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym [129], metody immunochemicznej opartej na fluorescencji indukowanej promieniowaniem UV [91], spektrometrii mas z jonizacją wyładowaniem w katodzie wnąkowej (HCD-MS) [100] czy też spektrometrii mas z rurką przepływową (AFT-MS) [92]. Oznaczenia ilościowe pentrytu wykonywano przy pomocy nanomechanicznej spektroskopii w podczerwieni (NAM-IR) [107], optokolorymetrycznej spektroskopii w podczerwieni [148], spektrometrii z wykorzystaniem przestrajalnego kaskadowego lasera kwantowego (QCL) [120], sensorów kolorymetrycznych opartych na nanocząsteczkach złota [144] czy spektroskopii terahercowej [135]. Przedstawione techniki, pomimo stwarzania możliwości szybkiego wykorzystania nawet w warunkach polowych, obarczone są ograniczeniami polegającymi na wysokich granicach wykrywalności oraz małej uniwersalności. Dodatkowo na wyniki analizy opisanymi technikami bardzo duży wpływ ma matryca próbki.

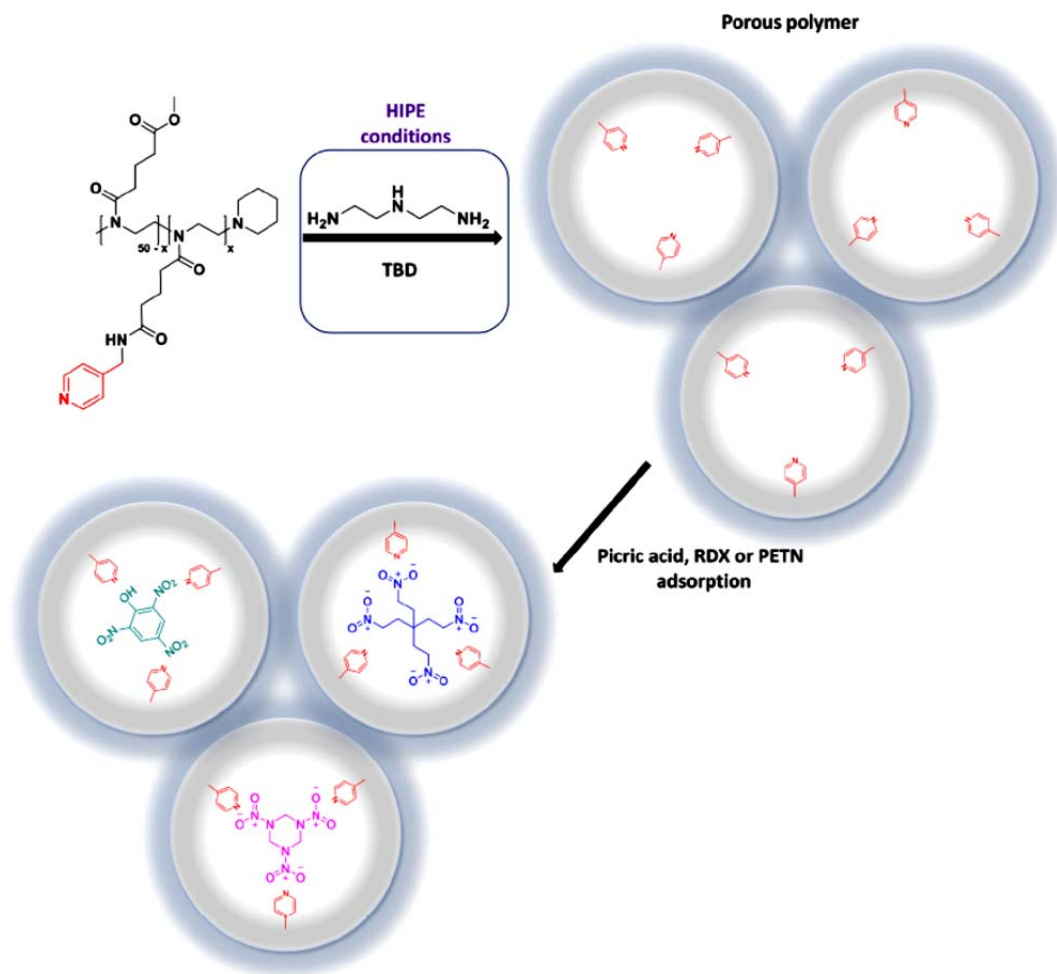
Dlatego też, w przedmiotowej dziedzinie, spektrometria mas z jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym (AI-MS) budzi coraz większe zainteresowanie z powodu możliwości analizowania w krótkim czasie różnych substancji zawartych w próbkach środowiskowych. Jednakże technika ta posiada również ograniczenia, z których głównym jest limit wykrywalności, wyższy w porównaniu z np. wykorzystaniem jonizacji opartej na elektrorozpyłaniu. Dlatego też pojęto badania mające na celu poprawę limitów detekcji poprzez wykorzystanie w technikach AI-MS materiałów funkcjonalnych jako nośników analitów w celu ich wstępnego zateżenia [84, 85, 87, 89; 137]

Jednym z opisanych materiałów, możliwych do zastosowania w połączeniu z techniką AI-MS, są polimery funkcjonalne, posiadające w swojej strukturze dodatkowe grupy funkcyjne, odpowiadające za ich unikalne właściwości fizykochemiczne. Polimery funkcjonalne są porowatymi polimerami o dużej powierzchni właściwej, co upodabnia je częściowo do porowatych adsorbentów nieorganicznych. Dlatego materiały tego typu cechuje połączenie dużej powierzchni właściwej oraz łatwej modyfikacji podczas syntezy. Możliwość wprowadzania różnych grup funkcyjnych do porowatej struktury, pozwala uzyskać polimery o dużej powierzchni właściwej i zaprojektowanych właściwościach [146]. Materiały tego typu znajdują zastosowanie w wielu obszarach, tj. dostarczanie i kontrolowane uwalnianie leków [108, 86, 88, 72], kataliza [103, 117], oczyszczanie wody [113, 140, 73] oraz ekstrakcja na fazie stałej (SPE) [96, 82, 83, 133, 147]. Wzrost zainteresowania polimerami funkcjonalnymi zauważany jest w wielu dziedzinach, z tym technice SPE, gdzie uzyskiwane są wysokie wartości adsorpcji oraz selektywności. Przedmiotowe materiały można modyfikować za pomocą wielu różnych grup funkcyjnych, co pozwala na optymalizację techniki ekstrakcji dla określonych analitów. Technika SPE umożliwia wstępne zateżenie analitu zawartego w złożonych matrycach, co umożliwia obniżenie granic detekcji w procesie analitycznym [142]. Publikacje opisują otrzymywanie lepszych odzysków analitu z próbki oraz minimalizację zjawiska „ogonowania pików” uzyskiwane przez zastosowanie polimerów funkcjonalnych jako wypełniaczy w kolumnach LC i kartridżach SPE, w porównaniu do adsorbentów na bazie krzemionki [118, 74].

Metody otrzymywania polimerów porowatych mogą opierać się m.in. na zastosowaniu matrycy [111], samoorganizacji kopolimerów blokowych [112], bezpośredniej syntezy z wykorzystaniem poszczególnych monomerów [104] oraz przy użyciu techniki polimeryzacji emulsyjnej, przy wysokiej zawartości fazy wewnętrznej (HIPE) [75]. Procedura HIPE pozwala na

zastosowanie różnych metod polimeryzacji; nie występują ograniczenia związane z koniecznością zastosowania określonego rodzaju polimeru lub zestawu monomerów [145].

Jedną z grup polimerów funkcjonalnych są poli(2-oksazoliny), będące konstytucyjnymi izomerami polipeptydów o w znacznym stopniu hydrofilowej strukturze amidu trzeciorzędowego, w których azot zawarty jest w głównym łańcuchu. Poli(2-oksazoliny) otrzymywać można przez polimeryzację odpowiednich monomerów 2-oksazoliny, kopolimeryzację różnych monomerów lub przeprowadzając funkcjonalizację po polimeryzacji, wykorzystując grupy reaktywne w łańcuchu bocznym. Poli(2-oksazoliny) stosowano do przygotowywania koniugatów polimer-lek [127], wprowadzania leków [128, 76], tworzenia miceli [136] oraz w syntezie polimerów z odciskiem molekularnym (MIP) stosowanych w SPE [89; 81]. Opracowano również metodę otrzymywania poli(2-oksazolinowych) materiałów porowatych metodą HIPE, które zastosowano do usuwania i oznaczania ilościowego zanieczyszczeń fenolowych z roztworów wodnych [87]. W niniejszej pracy zaproponowano zastosowanie funkcjonalnych adsorbentów polimerowych otrzymywanych na bazie modyfikowanych poli(2-oksazolin) o różnym stopniu funkcjonalizacji do adsorpcji oraz ilościowego oznaczania związków wybuchowych. Poli(2-oksazoliny) zawierały różne ilości reszt 4-pirydyloaminy, aby zbadać ich wpływ na adsorpcję kwasu pikrynowego, heksogenu i pentrytu. Przewidywano, że grupy pirydynowe mogą oddziaływać z grupami nitrowymi [121]. Krótkołańcuchowe poli(2-oksazoliny) otrzymano w wyniku polimeryzacji 2-metoksykarbonylopropylo-2-oksazoliny oraz częściowe amidowanie 4-(aminometylo)pirydyną (4-AMP) w celu otrzymania szeregu funkcjonalnych polimerów o różnym stopniu modyfikacji [89]. Syntezę adsorbentów przeprowadzono z zastosowaniem procedury HIPE poprzez sieciowanie pozostałych estrowych łańcuchów bocznych dietylenotriaminą metodą amidowania katalizowanego 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enem (TBD), jak pokazano poniżej.



Ryc. 1. Schematyczne przedstawienie syntezy porowatych adsorbentów na bazie poli(2-oksazolin) funkcjonalizowanych 4-(aminometylo)pirydyną i adsorpcji przez nie materiałów wybuchowych.

5.2 Część eksperymentalna

5.2.1 Odczynniki i substancje

Poniżej przedstawiono zestawienie substancji chemicznych oraz materiałów wykorzystanych w prowadzonych badaniach.

Kryminalistyczne aspekty analizy HME na bazie mieszanin składników spożywczych i nadtlenku wodoru.

Uwaga!

Stężony nadtlenek wodoru działa żrąco na skórę. Opisane mieszaniny nagrzewają się samoistnie i mogą się zapalić, jeśli zostaną przygotowane w większych ilościach. Niektóre kombinacje nadtlenku wodoru ze sproszkowanymi artykułami spożywczymi pobudzone środkami inicjującymi detonują.

Materiały:

1. Nadtlenek wodoru czysty (Warchem, PL), stężenie nominalne 60% w/w, rzeczywiste stężenie $56 \pm 1\%$ w/w, zastosowano bez oczyszczania; stężenie określono standardową metodą jodometryczną;
2. Nadtlenek wodoru techniczny (Envolab), 60%;
3. Pięciotlenek fosforu (bezwodny, ReagentPlus®, Merck);
4. Metanol (Chromasolv®, Merck);
5. n-Dodekan (ReagentPlus®, Aldrich);
6. Bromek potasu (Uvasol®, Merck);
7. Testy paskowe nadtlenków XploSens PS™ (Xplosafe LLC, USA).

Produkty spożywcze:

1. Kawa mielona (marka Prima, Jacobs Douwe Egberts PL sp z.o.o., PL);
2. Czarna herbata ekspresowa (marka Minutka, Mokate S.A., PL);
3. Mielona kurkuma (marka Kamis, McCormick Polska S.A., PL);
4. Słodka papryka (marka Kamis, McCormick Polska S.A., PL);
5. Kakao naturalne (marka DecoMorreno, MASPEX Sp. z o. o., PL)
6. Kakao rozpuszczalne (marka Puchatek, MASPEX-GMW Sp. z o. o. PL)
7. Ryż (marka LIDL, Lidl Sp. z o. o., PL)
8. Kasza kuskus (marka LIDL, Lidl Sp. z o. o., PL)
9. Kasza manna (marka LIDL, Lidl Sp. z o. o., PL)

10. Kawa rozpuszczalna (marka Woseba, P. P. U. H, Sp z o. o., PL)
11. Napój kawowy (marka Nescafe 3 in 1, Nestle Polska S.A., PL)
12. Herbata liściasta (marka Lord Nelson, Lidl Sp. z o. o., PL)
13. Cukier puder (marka Diamant, Pfeifer & Langen, PL)
14. Syrop owocowy (marka Herbapol, Herbapol-Lublin S.A., PL)
15. Cukier waniliowy (marka Belbake, Lidl Sp. z o. o., PL)
16. Miód wielokwiatowy (marka Mazurskie Miody, Mazurskie Miody Bogdan Piasecki, PL)
17. Przyprawa curry (marka LIDL, Lidl Sp. z o. o., PL)
18. Przyprawa cynamon (marka LIDL, Lidl Sp. z o. o., PL)
19. Przyprawa pieprz (marka LIDL, Lidl Sp. z o. o., PL)
20. Przyprawa rozmaryn (marka LIDL, Lidl Sp. z o. o., PL)
21. Budyń (marka Dr. Oetker, Dr. Oetker, Sp. z o. o., PL)
22. Żelatyna (marka Castello, Lidl Sp. z o. o., PL)
23. Galaretka (marka Castello, Lidl Sp. z o. o., PL)
24. Mak (marka Belbake, Lidl Sp. z o. o., PL)
25. Wiórki kokosowe (marka Belbake, Lidl Sp. z o. o., PL)
26. Kaszka dla dzieci (marka Bobovita, Nutricia Polska, Sp. z o. o., PL)

Analiza śladów materiałów wybuchowych z wykorzystaniem adsorbentów polimerowych do wstępnego zateżenia analitów.

Wszystkie odczynniki były czystości analitycznej i stosowano je, bez dalszego oczyszczania, chyba że zaznaczono inaczej.

1. Bezwodnik glutarowy (reagent grade, TCI Europe),
2. 4-aminometrylopirydyna (reagent grade TCI Europe),
3. dietylenotriamina (reagent grade, TCI Europe),
4. chlorek tionylu (reagent grade, Sigma-Aldrich),
5. węglan sodu (reagent grade, Sigma-Aldrich),
6. p-toluenosulfonian metylu (reagent grade, Sigma-Aldrich),
7. piperydyna (reagent grade, Sigma-Aldrich),
8. 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-en (reagent grade, Sigma-Aldrich),
9. kwas siarkowy (VI) (98%, reagent grade, Sigma-Aldrich),
10. kwas siarkowy (VI)(98%, reagent grade, Stanlab),

11. kwas azotowy (V) (65%, reagent grade, Sigma-Aldrich),
12. kwas azotowy (V) (60-62%, reagent grade, POCh),
13. kwas azotowy (V) (dymiący, reagent grade, Sigma-Aldrich),
14. fenol (reagent grade, Sigma-Aldrich),
15. heksametylenotetraamina (reagent grade, Fluka),
16. pentaerytrytol (reagent grade, Sigma-Aldrich),
17. chlorowodorek 2-chloroetyloaminy (reagent grade, Acros Organics),
18. siarczan magnezu (reagent grade, Acros Organics),
19. aceton-d6 (99+%, reagent grade, Euroiso-top),
20. chloroform-d (99,8%, reagent grade, Euroiso-top),
21. dimetylosulfotlenek-d6 (99,5%, reagent grade, Euroiso-top)
22. metanol (HPLC, Honeywell),
23. etanol (HPLC, Honeywell),
24. dichlorometan (HPLC, Honeywell),
25. chloroform (HPLC, Honeywell),
26. eter dietylowy (HPLC, Honeywell),
27. acetonitryl (HPLC, Honeywell)
28. Bezwodny acetonitryl wytworzono stosując system oczyszczania rozpuszczalników (JW Meyer) i wysuszono na kolumnach z Al₂O₃.
29. Synteza 2-metoksykarbonylopropylo-2-oksazoliny (C3MestOx) i jej kationowa polimeryzacja z otwarciem pierścienia prowadząca do powstania poli(C3MestOx) (SEC: 8,50 kg mol⁻¹, Đ = 1,10) jest opisana w pracy [89]. Funkcjonalizację poli(C3MestOx) przeprowadzono za pomocą 4-aminometylopirydyny (4-AMP) w celu otrzymania materiałów posiadających różne ilości pirydynowych grup funkcyjnych. W rezultacie otrzymano materiały oznaczone jako PAOx-4AMP5, PAOx-4AMP10 i PAOx-4AMP20, posiadające stopień funkcjonalizacji wynoszący odpowiednio 5%, 10% i 20% 4-AMP; SEC: 9,60 kg mol⁻¹, Đ = 1,33 dla PAOx-4AMP5, 11,70 kg mol⁻¹, Đ = 1,42 dla PAOx-4AMP10 i 12,20 kg mol⁻¹, Đ = 1,37 dla PAOx-4AMP20. Szczegółowa synteza powyższych polimerów funkcjonalizowanych 4-AMP opisana została w publikacji [89].

5.2.2 Stosowane procedury

Poniżej przedstawiono zestawienie procedur wykorzystanych w poszczególnych badaniach.

Kryminalistyczne aspekty analizy HME na bazie mieszanin składników spożywczych i nadtlenku wodoru

Badanie właściwości wybuchowych wybranych mieszanin HPOM.

Ładunki o łącznym wagomiarze 300-500g wykonywano poprzez zmieszanie nadtlenku wodoru oraz 26 różnych składników spożywczych w plastikowych pojemnikach. Następnie od momentu uzyskania jednolitej konsystencji odczekiwano 10 min. Po upływie zadanego czasu do gotowego ładunku wprowadzano (z zachowaniem wycentrowania w osi ładunku) zapalnik elektryczny typu ERG i ładunek pobudzano.

Wytworzenie wytypowanych HPOM w seriach obejmujących różne czasy przechowywania oraz badanie możliwości samozapłonu.

W etapie drugim wytypowano cztery mieszaniny typu HPOM z grupy testowanych mieszanin, tj.

1. HCHP i kawa,
2. HCHP i herbata z torebek,
3. HCHP i kurkuma,
4. HCHP i czerwona papryka.

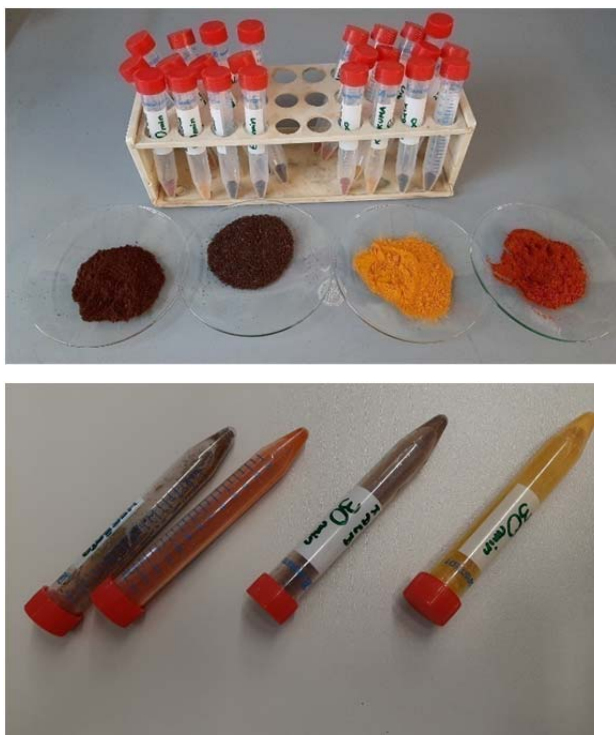
Głównym celem badania było wyselekcjonowanie markerów utleniania kilku sproszkowanych artykułów spożywczych za pomocą H_2O_2 i omówienie ich przydatności w wykrywaniu materiałów wybuchowych na bazie nadtlenku wodoru w śladach powybuchowych i/lub w próbkach zabezpieczonych przed wybuchem. Badania kinetyki zachodzących reakcji wewnątrz mieszanin HPOM mogłyby odpowiedzieć również na pytanie dotyczące mechanizmu uzyskiwania właściwości wybuchowych przez owe mieszaniny, tj. czy właściwości wybuchowe pochodzą od wytworzonych substancji chemicznych, w tym nadtlenków organicznych, w mieszaninie czy też od układu utleniacz-paliwo, tak jak ma to miejsce w mieszaninach opartych np. na chloranie(V) potasu lub azotanie(V) amonu. Badania prowadzono zarówno w mokrych jak i suchych składnikach. Ponadto poszukiwano metod chemicznej oceny wieku zabezpieczanych w toku postępowania pozostałości. Do przeprowadzenia badań zastosowano te same produkty spożywcze oraz nadtlenek wodoru, które zostały użyte w próbach detonacyjnych. Podczas wykonywania mieszanin HPOM w próbach poligonowych następowało nagrzewanie niektórych z nich. Ponieważ stężone

roztwory nadtlenu wodoru mogą powodować samozapłon materiałów organicznych, co miało również miejsce podczas prób poligonowych, tj. zapłon HPOM na bazie maku oraz papieru (zapłon następował po około 15 - 20 min. od zmieszania), eksperymenty w warunkach laboratoryjnych zakładały również obserwację tego zjawiska. Badanie przeprowadzono dla czterech serii po sześć prób, różniących się utlenianym materiałem i czasem kontaktu reagentów. Po określonym czasie przechowywania próbki tj. 1, 5, 15, 30 oraz 60 min. Reakcję zatrzymano wodą (20 ml).

Próbki materiałów sypkich o masie 1 g użyto do wykonania mieszanin z nadtlakiem wodoru 60% w proporcjach wagowych 3 części masowe HCHP oraz 1 część masowa składnika spożywczego. Od momentu zakończenia mieszania mierzono założony czas, po którym próbki przemywano wielokrotnie wodą destylowaną, w celu usunięcia nadtlenu wodoru i przerywania reakcji.



Ryc. 2: Składniki badanych mieszanin HPOM.



Ryc. 3: Składniki badanych mieszanin HPOM przed i po zmieszaniu i przemyciu wodą destylowaną.

Przygotowanie próbek wybranych mieszanin HPOM do analizy FT-IR i GC-MS.

1 g sproszkowanego składnika spożywczego zmieszano z 5 ml nadtlenu wodoru (56%). Reakcję zatrzymano wodą (20 ml) i mieszaninę odwirowano (4000 obr./min., 5 min.). Frakcję stałą przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną, aż do uzyskania negatywnego wyniku testu na obecność nadtlenu w supernatancie. Odfiltrowany stały materiał suszono w eksykatorze nad P_2O_5 przez 2 godziny pod próżnią. Utlenianie zakończono po 1, 5, 15, 30 i 60 minutach. Przygotowano dodatkową próbkę materiału, pozostającego w kontakcie z nadtlakiem wodoru przez ponad 1 tydzień.

Analiza FT-IR oraz GC-MS składników HPOM oraz ich mieszanin.

Analizy FT-IR:

Do analizy spektroskopowej techniką FT-IR próbki przygotowano jako tabletki w KBr (1,5 mg próbki w 200 mg KBr). rejestrowano 256 skanów.

Widma transmisyjne FT-IR ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) rejestrowano na spektrometrze Bruker IFS 66v/S.

Analizy GC-MS:

25 mg stałej próbki zawieszono w 1 ml metanolu, dodano 5 μl n-dodekanu (wzorzec wewnętrzny) i mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej przez 10 minut

w temperaturze pokojowej. Następnie zawiesinę przefiltrowano przez filtr strzykawkowy (wielkość porów 0,45 μm).

Próbki analizowano na chromatografie gazowym Varian 4000GC/MS wyposażonym w kolumnę VF-5ms (30 m \times 0,25 mm, d_f 0,25 μm ; Agilent Technologies).

Parametry analizy GC-MS:

1. gaz nośny – hel, przepływ gazu – 1 ml/min.;
2. temperatura injectora – 220°C;
3. program termostatu kolumny – 40°C (izotermicznie, 3 min.), liniowy narost 15°C/min. do 280°C, 280°C (izotermicznie, 10 min.);

Sygnaly zidentyfikowano przy użyciu biblioteki widm masowych NIST MS Search i danych literaturowych. Intensywności podano w odniesieniu do sygnału wzorca wewnętrznego (int. = 1,0).

Analiza śladów materiałów wybuchowych z wykorzystaniem adsorbentów polimerowych do wstępnego zateżnienia analitów.

Aparatura pomiarowa

Analizy ^1H NMR

Widma NMR były rejestrowane za pomocą spektrometru Bruker Avance o częstotliwości 400 MHz, stosując rutynowe parametry pomiarowe. Zbierano 32-64 powtórzenia. Widma analizowano przy pomocy oprogramowania MestReNova 12.0.

Analizy UV-Vis

Widma UV-Vis były rejestrowane przy użyciu spektrofotometru Agilent 8453 z wykorzystaniem kuwet kwarcowych o długości drogi optycznej wynoszącej 1 cm. Metodę UV-Vis użyto do wyznaczania stężeń kwasu pikrynowego i RDX.

Czasoworozdzielcze widma FT-IR

Czasoworozdzielcze widma ATR-FT-IR uzyskiwano przy użyciu spektrometru Mettler Toledo React-IR 4000 wyposażonego w sondę ATR z kryształem krzemowym. Widma rejestrowano w zakresie $4400 - 650 \text{ cm}^{-1}$ co minutę. Analiza danych z uzyskanych widm była przeprowadzana za pomocą oprogramowania Bruker OPUS.

Chromatografia żelowa

Chromatografia żelowa (wykluczająca, SEC) była wykonywana na systemie HPLC Agilent 1260 z kolumnami PLgel $5 \mu\text{m}$ mixed-D i przedkolumną, wyposażonym w detektor diodowy DAD oraz detektor refrakcyjny RID. Fazę ruchomą stanowił dimetyloacetamid zawierający 50 mM LiCl, przepływ fazy ruchomej wynosił $0,500 \text{ mL min}^{-1}$. Średnie masy molowe i wartości dyspersji (Đ) uzyskano stosując kalibrację przy użyciu wzorców poli(metakrylanu metylu).

Analiza termiczna

Dane termiczne TG i DSC były uzyskiwane za pomocą termograwimetru Setaram Setsys 1200. Próbkki były ogrzewane w strumieniu azotu przy naroście temperatury $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Analiza teksturalna

Porowatość materiałów była charakteryzowana na podstawie izoterm adsorpcji azotu, mierzonych przy użyciu sorptometru Quantachrome Autosorb iQ. Powierzchnia i rozkład

wielkości porów były obliczane za pomocą metod Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) i Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Obrazy mikroskopii skaningowej SEM były uzyskiwane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU3500.

Analizy ESI-MS i FAPA-MS

Do rejestracji widm wykorzystano spektrometr masowy z analizatorem typu pułapki jonowej Bruker amaZon SL. Widma ESI były rejestrowane w zakresie m/z 100-1000 w trybie jonów ujemnych przy napięciu kapilary wynoszącym 4,5 kV. Stężenia próbek zawierających PETN były wyznaczone metodą dodatku wzorca przez dodanie 0,5 mL odpowiedniej próbki do 1,5 mL roztworu metanolowego zawierającego octan amonu (16 mM), kwas mrówkowy (10,67 mM) oraz kwas 3,5-dibromobenzoesowy (0,36 mM). Krzywe kalibracyjne były przygotowywane przy użyciu próbek PETN o znanych stężeniach, wykorzystując intensywność sygnału przy m/z 361 [78, 122] pochodzącego z chromatogramów prądu wybranego jonu. Stężenie PETN w badanych próbkach było obliczane przy użyciu parametrów z uzyskanej krzywej kalibracyjnej. Intensywność sygnału wzorca wewnętrznego była wykorzystywana jako odniesienie do obliczeń średniej intensywności sygnału PETN.

Widma z jonizacją w technice FAPA uzyskano na tym samym spektrometrze, stosując eksperymentalne źródło jonów NOVA011 (ERTEC, Polska), wykorzystujące jonizację plazmą niskotemperaturową. Szczegóły eksperymentalne dotyczące źródła jonów FAPA opisano w publikacji [87].

Syntezy.

Synteza funkcjonalnych polimerów porowatych opartych na poli(2-oksazolinie).

Niemodyfikowane poli(C3MestOx) i P(C3MestOx) częściowo modyfikowane 4-AMP (PAOx-4AMP5, PAOx-4AMP10 i PAOx-4AMP20) usieciowano wykorzystując DETA i procedurę polimeryzacji HIPE (Cegłowski i in., 2020a), co pozwalało na otrzymanie porowatych funkcyjnych poli(2-oksazolin). Niemodyfikowany lub modyfikowany poli(C3MestOx) (1 równoważnika grup estrowych), DETA (0,5 równoważnika), TBD (0,25 równoważnika) i Pluronic F-127 (250 mg na 1 g polimeru) rozpuszczono w acetonitrylu (12,5 ml na 1 g polimeru). Po całkowitym rozpuszczeniu związków dodano cykloheksan (9 ml na 1 ml acetonitrylu) i całą mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przez 30 minut. Następnie zamontowano mieszadło mechaniczne i rozpoczęto mieszanie (1200 obr./min,) a następnie podwyższono temperaturę do 70°C. Po 5 godzinach otrzymany materiał w postaci stałej odsączono, przemyto dokładnie

acetonitrylem oraz etanolem i wysuszono pod próżnią. Otrzymane materiały oznaczono jako PAO_x-4AMP0-HIPE dla polimeru otrzymanego z niemodyfikowanego poli(C3MestO_x) oraz PAO_x-4AMP5-HIPE, PAO_x-4AMP10-HIPE i PAO_x-4AMP20-HIPE dla polimerów otrzymanych z poli(C3MestO_x) modyfikowanego odpowiednio 5%, 10% i 20% 4-AMP.

Synteza 2,4-dinitrofenolu [90]

Podczas mieszania stężonego kwasu siarkowego (98%, 100 ml) z kwasem azotowego (55%, 70ml) wdroplono roztwór fenolu (23,5 g) w wodzie (7,5 ml) w ciągu około 40 minut. Mieszaninę reakcyjną chłodzono w łaźni lodowej, aby utrzymać temperaturę poniżej 30°C. Następnie roztwór ogrzewano przez 15 minut we wrzącej łaźni wodnej i ochłodzono. Utworzony osad odsączono, zawieszono w wodzie (2 l), ogrzewano do wrzenia przez 10 minut i ponownie odsączono po ochłodzeniu. Produkt otrzymany w postaci żółtych kryształów suszono w temperaturze pokojowej i stosowano bez oczyszczania; wydajność ok. 30 g (65%).

¹H NMR (DMSO-d₆; 400 MHz): δ 8,68 (1H; d, J = 1,7 Hz); 8,45 (1H; dd, J = 1,7 & 7,7 Hz); 7,32 (1H; d, J = 7,7 Hz); 6,8 (1H; bs).

Synteza kwasu pikrynowego [90]

UWAGA! Substancja wysoce wybuchowa w stanie suchym; tworzy wrażliwe, wybuchowe sole z metalami i aminami!

20 g otrzymanego w powyżej opisanej syntezie 2,4-dinitrofenolu rozpuszczono w stężonym kwasie siarkowym (98%, 30 mL) i roztwór ogrzano do 50°C. Do energicznie mieszanego roztworu 2,4-dinitrofenolu wdroplono mieszaninę dymiącego kwasu azotowego (7,5 ml) i stężonego kwasu siarkowego (98%, 12 ml). Mieszaninę reakcyjną chłodzono na łaźni wodnej, aby utrzymać temperaturę pomiędzy 65 a 75°C. Następnie mieszaninę ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 110°C na łaźni olejowej. Po ochłodzeniu utworzone kryształy odsączono i przemyto lodową wodą. Produkt rekrystalizowano z mieszaniny woda-etanol (1:1 v/v). Otrzymane żółte kryształy przechowywano zwilżone wodą i przed użyciem wysuszono w temperaturze pokojowej; wydajność (suchy produkt) ok. 18 g (72%).

¹H NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ 9,21 (2H; s); 7,8 (1H; bs).

Synteza heksogenu [90]

UWAGA! Substancja wysoce wybuchowa w stanie suchym.

Dymiący kwas azotowy (14 ml) ochłodzono do 10°C przy użyciu łaźni lodowej, a następnie dodawano 2,0 g wysuszonej, sproszkowanej heksametylenotetraaminy w małych porcjach

w ciągu około 20-30 minut. Podczas tego etapu mieszaninę utrzymywano w temperaturze poniżej 25°C. Następnie roztwór ogrzano do temperatury ok. 55°C i mieszano w tej temperaturze przez 30 min. Po ochłodzeniu dodano do wody (100 ml). Utworzony osad odsączono, przemyto wodą do obojętnego pH przesączu i wysuszono w temperaturze pokojowej. Produkt otrzymano w postaci białego proszku; wydajność ok. 2,0 g (63%).

$^1\text{H NMR}$ (aceton- d_6 ; 400 MHz): δ 6,28 (s).

Synteza pentrytu [90]

UWAGA! Substancja wysoce wybuchowa w stanie suchym.

Dymiący kwas azotowy (12 ml) ochłodzono do 12°C na łaźni lodowej, a następnie dodano 3,0 g sproszkowanego pentaerytrytolu w małych porcjach w ciągu około 20 minut. Na tym etapie mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 15–20°C. Następnie roztwór mieszano przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Produkt wydzielony po zmieszaniu otrzymanego roztworu z kruszonym lodem (50 g) oddzielono przez sączenie pod próżnią. Surowy pentryt przemyto 0,5% roztworem wodorowęglanu sodu i wodą. Po wysuszeniu w temperaturze pokojowej produkt rozpuszczono w acetonie (12 ml) i wytrącono wodą. PETN otrzymano w postaci białego proszku, wydajność 5,5 g (78%).

$^1\text{H NMR}$ (aceton- d_6 ; 400 MHz): δ 4,89 (s)

Badania adsorpcji

Badanie adsorpcji materiałów wybuchowych (kwasu pikrynowego, RDX, PETN) na wszystkich porowatych polimerach opartych na poli(2-oksoazolinie) zostało przeprowadzone za pomocą metody wsadowej. Wpływ odczynu na adsorpcję był badany w temperaturze pokojowej w zakresie od 2 do 10 jednostki pH. Do próbki zawierającej 10 mg odpowiadającego adsorbentu dodano 10 mL roztworu adsorbentu w mieszaninie acetonitryl/woda (1:1 v/v) o początkowym stężeniu 0,1 mg mL⁻¹. Wartość pH próbek była ustalana poprzez dodawanie roztworu 0,1 M HCl lub 0,1 M NaOH i kontrolowana za pomocą pehametru. Następnie próbki były wstrząsane przez 48 godzin w temperaturze pokojowej.

Stężenie kwasu pikrynowego i RDX przed i po adsorpcji było mierzone przez rejestrację widm UV-Vis. Stężenie PETN przed i po adsorpcji było mierzone za pomocą ekstrahowanego chromatogramu jonów uzyskanego za pomocą systemu ESI-MS. Ilość adsorbowanych materiałów wybuchowych (q_{eq} ; mg g⁻¹) obliczano za pomocą równania:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m}$$

gdzie

- C_0 i C_{eq} to początkowe i równowagowe stężenia adsorbentu (mg L^{-1}),
- m to masa polimeru (g),
- V to objętość roztworu (L).

Pomiary były przeprowadzane trzykrotnie, w temperaturze pokojowej, a granica błędów pomiarowych wynosiła około 5%.

Izotermy adsorpcji wyznaczono przez badanie serii próbek zawierających 10 mg odpowiadających polimerów porowatych opartych na poli(2-oksoazolinie) w 10 mL roztworu zawierającego różne stężenia ($0,005\text{-}0,5 \text{ mg mL}^{-1}$) badanych materiałów wybuchowych w mieszaninie acetonitryl/woda (1:1 v/v) o pH równym 6,0. Następnie próbki wytrząsano przez 48 godzin w temperaturze pokojowej. Stężenie materiałów wybuchowych przed i po adsorpcji było mierzone przez rejestrację widm UV-Vis i ESI-MS. Obliczenia parametru q_{eq} były identyczne jak w przypadku eksperymentów z zależnością od pH. Pomiary były wykonywane potrójnie w temperaturze pokojowej, a granica błędów pomiarowych wynosiła około 5%.

Do charakteryzacji danych uzyskanych podczas adsorpcji kwasu pikrynowego, PETN i RDX przez PAO_x-4AMP0-HIPE, PAO_x-4AMP5-HIPE, PAO_x-4AMP10-HIPE i PAO_x-4AMP20-HIPE, użyto modeli adsorpcji Langmuira i Freundlicha.

Matematyczne reprezentacje modelu adsorpcji Langmuira są następujące:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_m} + \frac{1}{Kq_m}$$

gdzie:

- K (L mg^{-1}) to stała równowagi adsorpcji,
- q_m (mg g^{-1}) to maksymalna ilość adsorbowanych cząsteczek,
- C_{eq} (mg L^{-1}) to stężenie równowagowe adsorbentu,
- q_{eq} (mg g^{-1}) to ilość adsorbowanego adsorbentu przy stężeniu C_{eq} .

Matematyczna reprezentacja izotermy adsorpcji Freundlicha to:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n}$$

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq}$$

gdzie:

- K_f i n to parametry Freundlicha,

- C_{eq} (mg L^{-1}) to stężenie równowagowe adsorbentu,
- q_{eq} (mg g^{-1}) to ilość adsorbowanego adsorbentu przy stężeniu C_{eq} .

Kinetyka adsorpcji była badana dla wszystkich porowatych polimerów opartych na poli(2-oksoazolinie) przez umieszczenie 25 mg odpowiadającego adsorbentu polimerowego w 25 mL roztworu określonego materiału wybuchowego o stężeniu początkowym $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ w mieszaninie acetonitryl/woda (1:1; $\text{pH} = 6,0$). Stężenie kwasu pikrynowego i RDX mierzono w określonych odstępach czasu poprzez rejestrację widm UV-Vis, podczas gdy stężenie PETN było mierzone za pomocą techniki ESI-MS. Ilość materiału wybuchowego, który był adsorbowany, była obliczana za pomocą równania:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

gdzie:

- C_t to stężenie określonego materiału wybuchowego w danym czasie (h)

Dane eksperymentalne zostały użyte do obliczeń przy użyciu dwóch modeli kinetycznych: modelu *pseudo*-pierwszego rzędu oraz modelu *pseudo*-drugiego rzędu.

Zastosowano model kinetyczny *pseudo*-pierwszego rzędu zaproponowany przez Langergrena i Svenska, który opisuje równanie:

$$(q_{eq} - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

gdzie:

- q_{eq} i q_t (mg g^{-1}) to ilość substancji adsorbowanej w równowadze i czasie t (h),
- k_1 (h^{-1}) to stała szybkości *pseudo*-pierwszego rzędu.

Drugi model używany do charakteryzacji danych to model *pseudo*-drugiego rzędu, który przyjmuje postać:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

gdzie:

- k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) to stała *pseudo*-drugiego rzędu.

Wpływ temperatury na właściwości adsorpcji badano poprzez umieszczenie 10 mg odpowiedniego adsorbentu polimerowego w 10 mL roztworu zawierającego określoną materiał

wybuchowy o początkowym stężeniu $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ w mieszaninie acetonitryl/woda (1:1 v/v; pH = 6,0). Mieszaniny były wytrząsane do osiągnięcia równowagi w temperaturach 20, 40 i 60°C . Stężenie materiałów wybuchowych przed i po adsorpcji było mierzone poprzez rejestrację widm UV-Vis. Zmiany entalpii i entropii zostały obliczone za pomocą następującego równania:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Gdzie:

- R to stała gazowa ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),
- T (K) to temperatura utrzymywana podczas procesu adsorpcji,
- K_d to współczynnik dystrybucji zdefiniowany jako:

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e}$$

gdzie:

- C_{Ae} to ilość adsorbowanej substancji wybuchowej (mmol g^{-1}),
- C_e to stężenie równowagowe (mmol mL^{-1}).

Wartości zmian entalpii i zmian entropii były obliczane na podstawie regresji liniowej. Wartości energii swobodnej Gibbsa obliczono za pomocą następującego równania:

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

W celu oceny selektywności porowatych polimerów opartych na poli(2-oksazolinie), dodano 10 mg odpowiedniego adsorbentu do 10 mL roztworu mieszaniny adsorbatów (kwasu pikrynowego, RDX i PETN) o równych stężeniach początkowych $0,5 \text{ mM}$ w mieszaninie acetonitryl/woda (1:1 v/v; pH = 6,0). Mieszaniny mieszano przez 48 h, a stężenia były mierzone poprzez rejestrację chromatogramów pojedynczych jonów, uzyskanych za pomocą spektrometru ESI-MS, co pozwoliło na ilościową analizę wszystkich trzech związków. Do obliczenia współczynnika selektywności użyto następującego wzoru:

$$\text{selectivity factor} = \frac{q_{eq,m}}{q_{eq,m,RDX}}$$

gdzie:

- $q_{eq,m}$ (mmol g^{-1}) to ilość moli związanego adsorbentu;
- $q_{eq,m,RDX}$ (mmol g^{-1}) to ilość moli związanego heksogenu.

Z powodu najmniejszej ilości zaabsorbowanej przez każdy sorbent heksogen został wybrany jako materiał referencyjny.

Wpływ liczby cykli adsorpcja/desorpcja na właściwości adsorpcyjne zbadany został poprzez dodanie 20 mg odpowiedniego adsorbentu do 10 mL roztworu kwasu pikrynowego, RDX lub PETN o początkowym stężeniu $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ w mieszaninie acetonitryl/woda (1:1 v/v; pH = 6.0), w temperaturze pokojowej. Mieszaniny mieszano przez 48 h, a po osiągnięciu równowagi stężenie kwasu pikrynowego i RDX mierzone było poprzez rejestrację widm UV-Vis, podczas gdy stężenie PETN było mierzone za pomocą spektrometru ESI-MS. Po każdym etapie adsorpcji adsorbenty płukano przez 12 h roztworem 1% NH_3 (aq.), a następnie metanolem i suszono w próżni. Kolejne cykle adsorpcji i desorpcji były powtarzane pięciokrotnie dla każdego adsorbentu.

Pomiary FAPA-MS

Konfiguracja źródła jonów FAPA-MS (*ang.* flowing atmospheric pressure afterglow mass spectrometry) używanego do detekcji i ilościowego oznaczania bezpośrednio z porowatych polimerów na bazie poli(2-oksazoliny) opisano w publikacjach [97,98].

Wartości LOD (*ang.* limit of detection) oraz parametry liniowości metody analitycznej uzyskano poprzez mieszanie do osiągnięcia równowagi 2 mg odpowiednich porowatych polimerów na bazie poli(2-oksazoliny) oraz 10 mL roztworu kwasu pikrynowego, RDX lub PETN o stężeniu od 1 nM do 0,5 mM w mieszaninie acetonitryl/woda (1:1 v/v) przez 48 godzin. Następnie polimery wyizolowano z roztworu i wysuszono. Jeden miligram każdego adsorbentu umieszczano w podgrzewanym naczynku pod strumieniem plazmy FAPA. Temperaturę stopniowo zwiększano, z szybkością około $5 \text{ }^\circ\text{C}$ na sekundę, osiągając $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Wydobywane opary, powstałe w wyniku ogrzewania adsorbentu, były jonizowane w źródle FAPA i wprowadzane do spektrometru mas. Eksperymenty referencyjne, obejmujące użycie roztworów kwasu pikrynowego, RDX lub PETN, przeprowadzono poprzez nałożenie $10 \text{ }\mu\text{L}$ odpowiedniego roztworu do podgrzewanego naczynka, przy czym reszta procedury była identyczna jak dla analizy adsorbentu. Całkowity czas analizy dla jednej próbki wynosił około 5 minut.

Analiza próbek wody rzecznej

Próbki wody pobrane z Warty kontaminowano kwasem pikrynowym, RDX lub PETN (w roztworach acetonitrylowych) w celu uzyskania końcowego stężenia $10 \text{ }\mu\text{M}$ analitu w mieszaninie. Adsorpcja związków wybuchowych przez porowate polimery oparte na poli(2-oksazolinach) osiągnięta została poprzez umieszczenie 2 mg odpowiedniego adsorbentu w 10 mL przygotowanej próbki wody rzecznej z zanieczyszczeniami. Następnie polimer został

wyzolowany, wysuszony, a 1 mg adsorbentu umieszczono w ogrzewanym naczynku do przeprowadzenia analizy FAPA-MS.

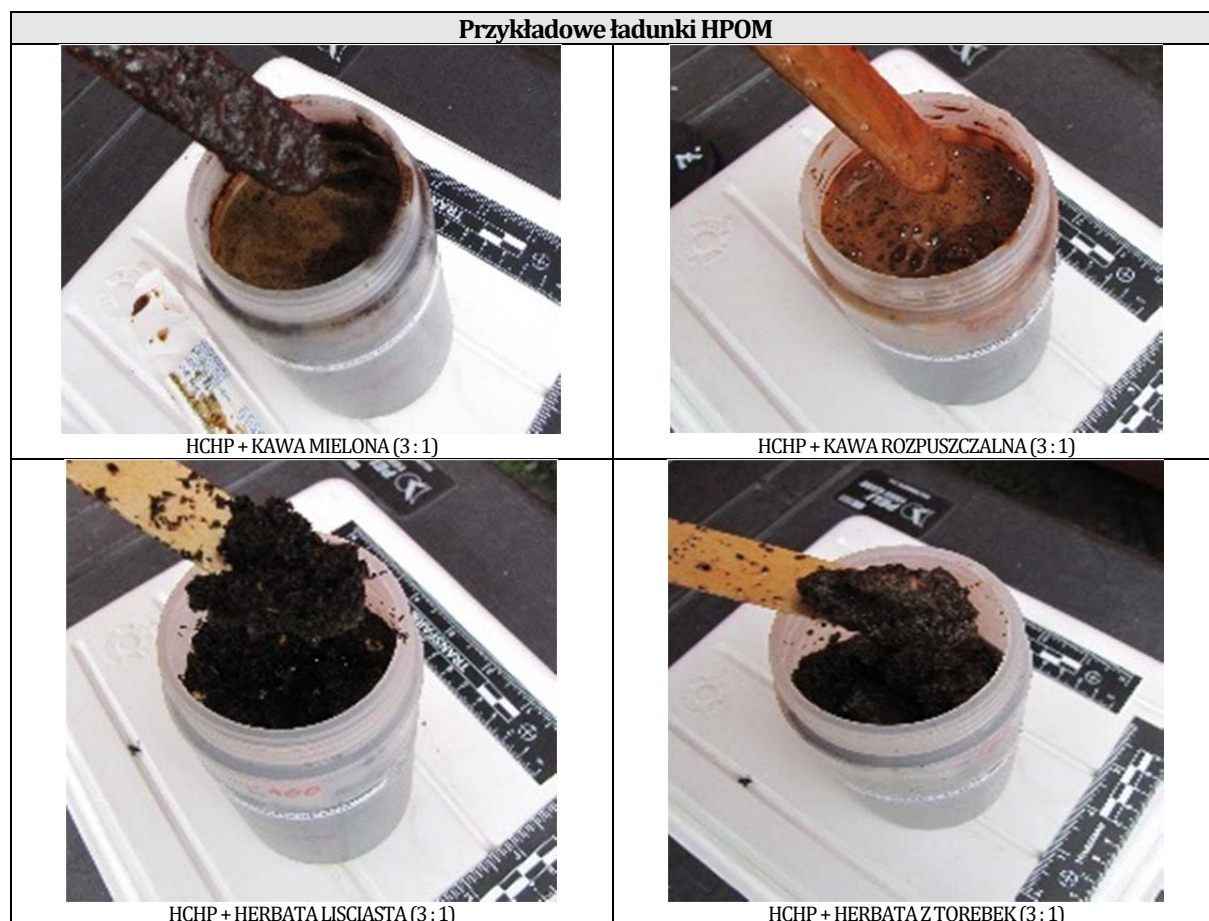
5.3 Wyniki i dyskusja

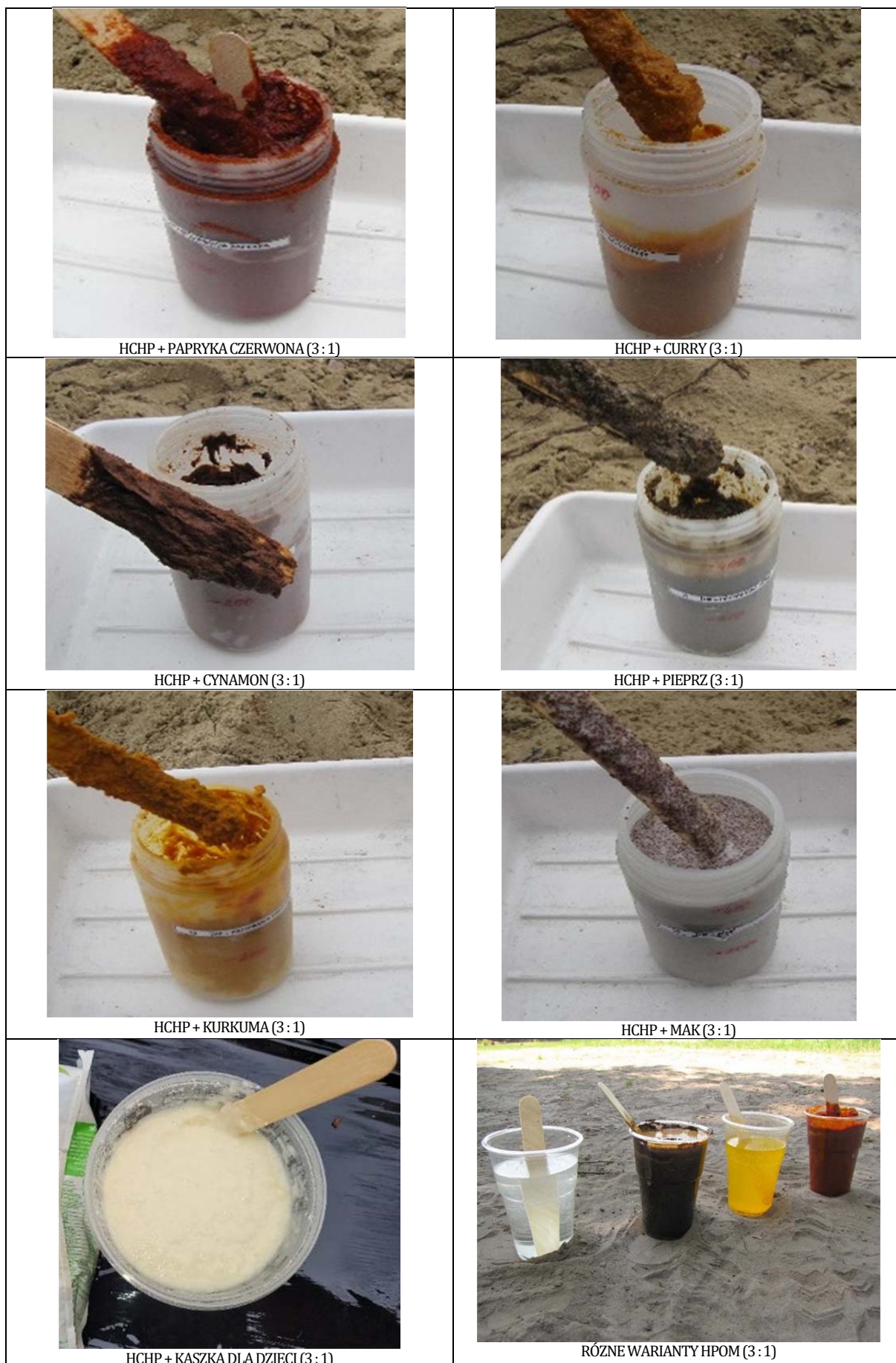
5.3.1 Kryminalistyczne aspekty analizy domowych materiałów wybuchowych na bazie mieszanin składników spożywczych i nadtlenu wodoru

Badanie właściwości wybuchowych wybranych mieszanin HPOM

Wytworzone mieszaniny przyjęły postać nietypową dla klasycznych materiałów wybuchowych. Od bardzo gęstych zawiesin, poprzez żele, aż do całkowicie płynnych mieszanin. Ich zabarwienie i konsystencja zależały bezpośrednio od dodanego składnika. Dlatego też rozpoznanie tego typu materiałów może być utrudnione. Wytworzone HPOM posiadały zapach określonego składnika z wyraźnie kwaśną nutą. Wybrane wytworzone ładunki pokazano na Ryc.

4.





Ryc. 4: Przykładowe badane ładunki HPOM.

Ocena efektów pobudzania mieszanin była subiektywna i opierała się na obserwacji oraz odniesieniu efektów wybuchu ładunku do ładunków pozostałych. Wyniki pobudzania pokazano w Tabeli 4.

Tab. 4: Zestawienie ładunków HPOM badanych w warunkach poligonowych. (HCHP – nadtlenek wodoru 60 %, ZE typu ERG – Zapalnik Elektryczny typu ERG, +++ silny wybuch, wyraźny krater powybuchowy, ++ wybuch, krater powybuchowy, + słaby wybuch, niewyraźny krater powybuchowy, - brak wybuchu).

Lp.	Nazwa	Proporcje	Wagomiar	Pobudzenie	Efekt
1	HCHP + KAKAO NATURALNE	3:1	450 g	ZE typu ERG	+++
2	HCHP + KAKAO PUCHATEK	3:1	450 g	ZE typu ERG	++
3	HCHP + RYŻ	3:1	500 g	ZE typu ERG	-
4	HCHP + KASZA KUSKUS	3:1	500 g	ZE typu ERG	+++
5	HCHP + KASZA MANNA	3:1	470 g	ZE typu ERG	-
6	HCHP + KAWA MIELONA	3:1	460 g	ZE typu ERG	+++
7	HCHP + KAWA ROZPUSZCZALNA	3:1	485 g	ZE typu ERG	-
8	HCHP + NAPÓJ KAWOWY	3:1	460 g	ZE typu ERG	-
9	HCHP + HERBATA LIŚCIASTA	3:1	480 g	ZE typu ERG	+++
10	HCHP + HERBATA TOREBKI	3:1	440 g	ZE typu ERG	++
11	HCHP + CUKIER PUDER	3:1	460 g	ZE typu ERG	-
12	HCHP + SYROP OWOCOWY	3:1	450 g	ZE typu ERG	-
13	HCHP + CUKIER WANILIOWY	3:1	460 g	ZE typu ERG	-
14	HCHP + MIÓD WIELOKWIATOWY	3:1	400 g	ZE typu ERG	-
15	HCHP + PRZYPRAWA CURRY	3:1	320 g	ZE typu ERG	+
16	HCHP + PRZYPRAWA CYNAMON	3:1	320 g	ZE typu ERG	++
17	HCHP + PRZYPRAWA PIEPRZ	3:1	400 g	ZE typu ERG	+++
18	HCHP + PRZYPRAWA PAPRYKA	3:1	533 g	ZE typu ERG	++
19	HCHP + PRZYPRAWA KURKUMA	3:1	320 g	ZE typu ERG	+++
20	HCHP + PRZYPRAWA ROZMARYN	3:1	250 g	ZE typu ERG	+
21	HCHP + BUDYŃ	3:1	320 g	ZE typu ERG	-
22	HCHP + ŻELATYNA	3:1	300 g	ZE typu ERG	-
23	HCHP + GALARETKA	3:1	300 g	ZE typu ERG	-
24	HCHP + MAK	3:1	320 g	ZE typu ERG	+++
25	HCHP + WIÓRKI KOKOSOWE	3:1	300 g	ZE typu ERG	+++
26	HCHP + KASZKA DLA DZIECI	3:1	350 g	ZE typu ERG	+++

Wytworzenie wytypowanych HPOM w seriach obejmujących różne czasy przechowywania oraz badanie możliwości samozapłonu.

W wyniku badań potencjalnego samozapłonu żadna z przygotowanych mieszanin nie zapaliła się. Wyniki zestawiono w Tabeli 5.

Tab. 5: Zestawienie wyników badania potencjalnego samozapłonu mieszanin HPOM po upływie określonego czasu.

Seria	Czas	KAWA MIELONA	HERBATA Z SASZETEK	KURKUMA MIELONA	PAPRYKA SŁODKA MIELONA
I	1 min.	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu
II	5 min.	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu
III	15 min.	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu
IV	30 min.	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu
V	60 min.	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu
VI	Do zapłonu (5 h)	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu	Brak zapłonu

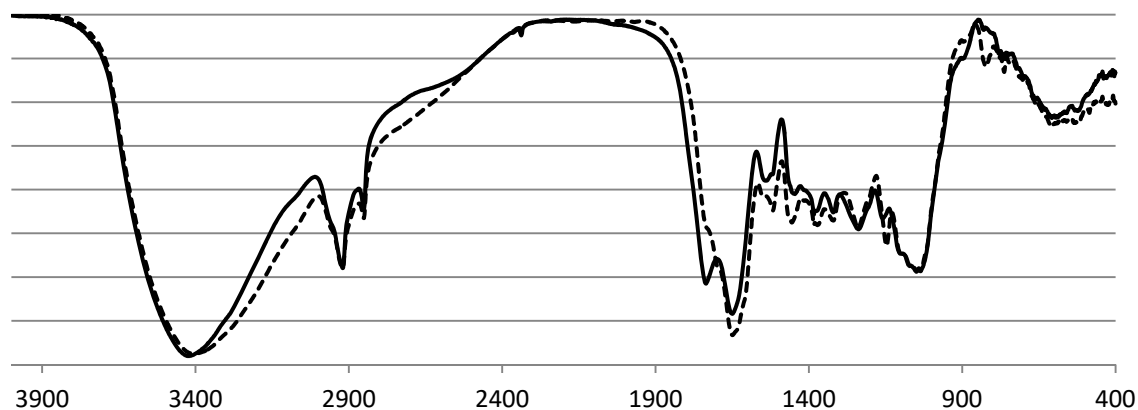
Niemniej jednak, jedną z potencjalnych przyczyn braku samozapłonu mogła być mała objętość przedmiotowych mieszanin, co umożliwiałoby szybkie odprowadzenie ciepła z wnętrza próbki

Analiza FT-IR oraz GC-MS składników HPOM oraz ich mieszanin.

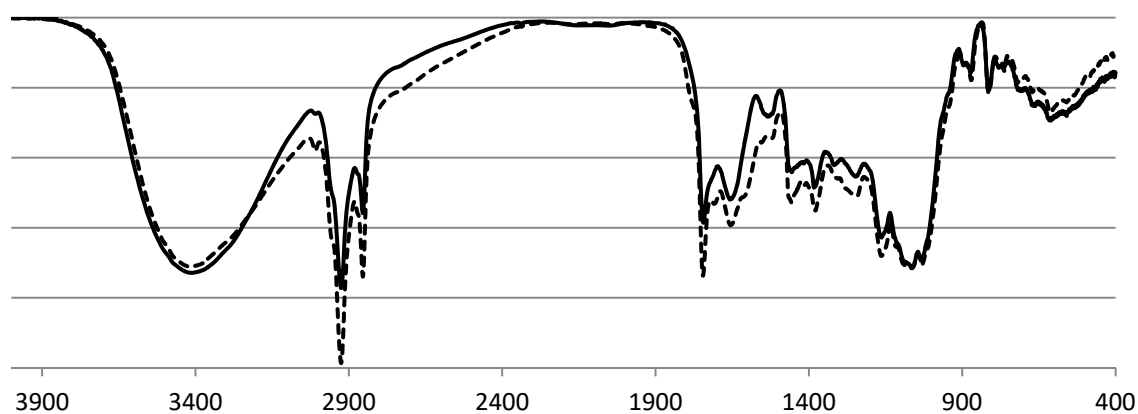
Analiza FTIR

Widma IR badanych artykułów spożywczych przed i po kontakcie z nadtlenkiem wodoru przedstawiono na Ryc. 5.

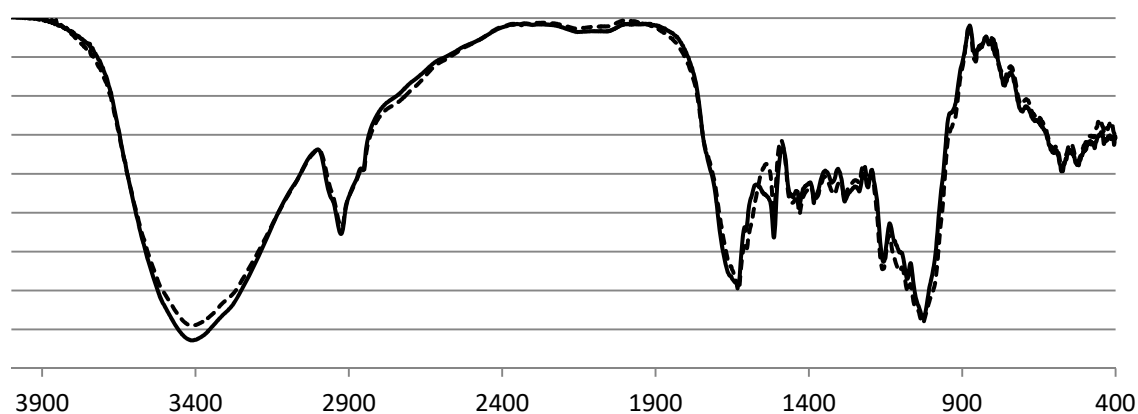
a.



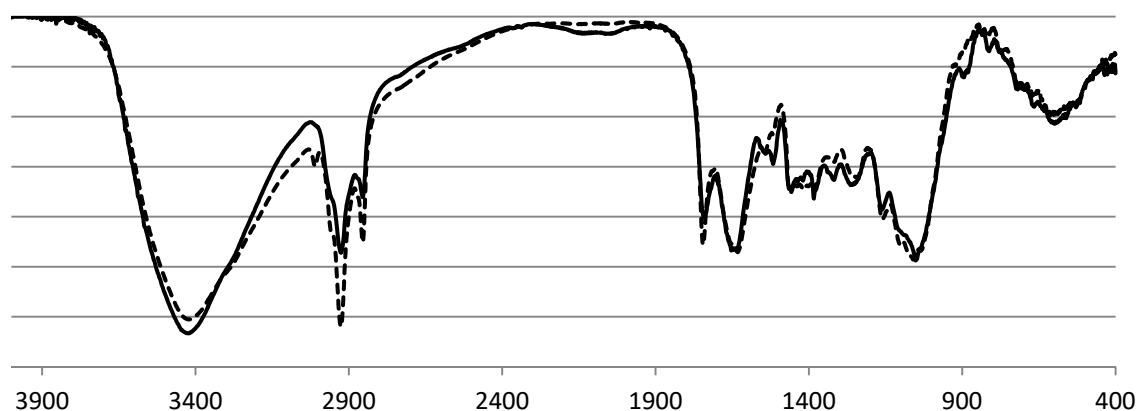
b.



c.



d.



Ryc. 5: Widma FT-IR próbek przed (----) i po kontakcie (60 min.) z nadtlenkiem wodoru(—): a – czarna herbata; b – kawa; c – kurkuma; d – słodka papryka.

Widma próbek niemających kontaktu z nadtlenkiem wodoru wykazują pasma typowe dla materiałów roślinnych, tj. sygnały pochodzące od polisacharydów, białek, lipidów i lignin oraz

innych polifenoli [36]. Konkretnie wartości zawartości tych składników i główne, charakterystyczne pasma IR podsumowano w tab. 7. [37-40]. Sygnały przy 2850 i 2930 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania C-H grup alifatycznych, natomiast drgania deformacyjne grup CH_3 i CH_2 charakteryzują pasma przy ok. 1380 i 1430 cm^{-1} . Woda występująca w materiałach wykazuje pasmo adsorpcji przy ok. 1640 cm^{-1} .

Tab. 6: Główne składniki badanych materiałów i charakterystyczne pasma IR

	Czarna herbata	Kawa	Kurkuma	Papryka słodka	Pasma IR
Polisacharydy	22-27%	55-65%	60-70%	50-55%	3410-3450 cm^{-1} (O-H; ν) 1450 cm^{-1} (O-H, δ) 1000-1250 cm^{-1} (O-H, δ) 950-1050 cm^{-1} (C-O; ν)
Proteiny	14-18%	8-12%	6-8%	12-20%	3200-3300 cm^{-1} (N-H; ν) 1620-1650 cm^{-1} (1 pasmo amidowe) 1530-1550 cm^{-1} (2 pasmo amidowe)
Tłuszcze	1-3%	11-16%	2-7%	7-16%	3040 cm^{-1} (=C-H; ν) 1730-1750 cm^{-1} (C=O; ν) 1620-1650 cm^{-1} (C=C; ν) 1050-1250 cm^{-1} (C-O; ν)
Ligniny i polifenole	30-40%	2-4%	1-7%	1-4%	3410-3450 cm^{-1} (O-H; ν) 1710-1720 cm^{-1} (C=O; ν) 1610, 1515 cm^{-1} (pierścień fenyłowy δ) 1000-1150 cm^{-1} (C-O; ν)

Zmiany w kształcie widm IR po kontakcie materiału z nadtlakiem wodoru są niewielkie i niecharakterystyczne. Najbardziej widoczne różnice występują dla drgań rozciągających =C-H pochodzących do nienasyconych kwasów tłuszczowych (3040 cm^{-1}). Sygnał ten jest widoczny dla materiałów bogatych w lipidy, tj. kawy i papryki, i zmniejsza się podczas reakcji z H_2O_2 . Ta zmiana wynika z utleniania wiązań C=C, tj. tworzenia dioli lub epoksydów, lub zerwania łańcucha. Pozostałe zmiany są mniej widoczne. Pewną modyfikację widm można zaobserwować w obszarze 1480-1550 cm^{-1} , jednakże jej pochodzenie jest trudne do wyjaśnienia, ponieważ te wartości liczby falowej są typowe dla kilku różnych grup funkcyjnych. Najprawdopodobniej

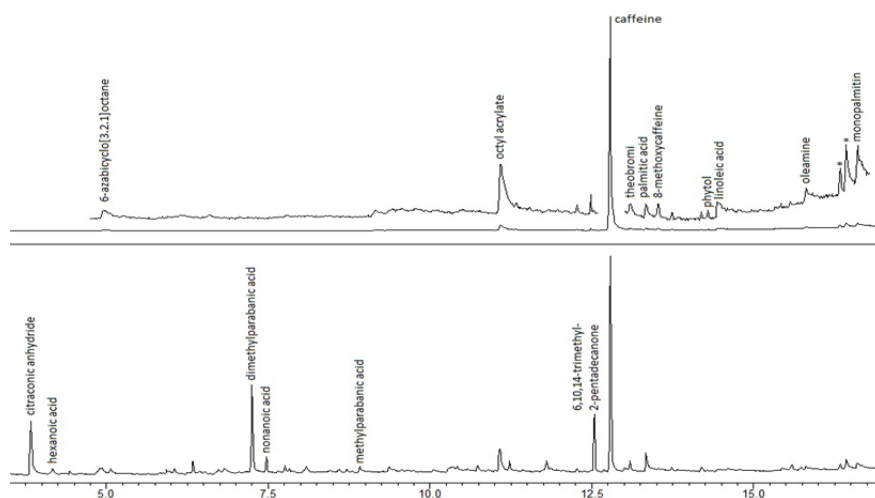
zmiany te są związane z utlenianiem amin, np. aminokwasów czy aminosacharydów, skutkującym powstaniem C-nitro i C-nitroso związków, czyli powstaniem wiązania N=O, natomiast pasma w omawianym obszarze są drganiami rozciągającymi grupy N=O.

Jak pokazano, analiza próbek artykułów spożywczych będących składnikami mieszanin wybuchowych typu HPOM za pomocą FT-IR nie pozwala na ich rozpoznanie. Dlatego najczęściej stosowane metody oceny ryzyka *in situ*, czyli spektroskopia Ramana lub FT-IR z użyciem przenośnych analizatorów podczerwieni, ma zastosowanie jedynie do potwierdzania obecności nadtlenu wodoru. Jednakże pewne niespecyficzne zmiany we względnych intensywnościach i kształtach pasm dają szansę na rozwiązanie tego problemu po analizie bogatego zestawu próbek mieszanin typu HPOM z artykułów spożywczych i analizie widm za pomocą metod uczenia maszynowego.

Analiza GC-MS

Czarna herbata.

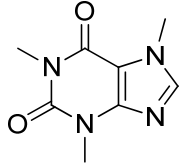
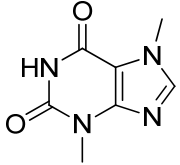
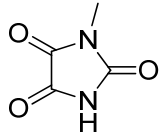
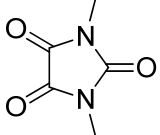
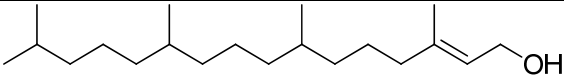
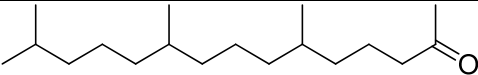
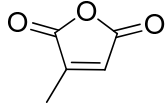
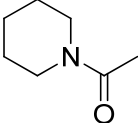
Chromatogramy gazowe ekstraktów metanolowych z czarnej herbaty [41] przed i po kontakcie z nadtlenkiem wodoru przedstawiono na Ryc. 6. Głównym składnikiem (Tab. 7 i 8) ekstraktu z czarnej herbaty jest kofeina (CA), śladowe ilości teobrominy, kwasy: palmitynowy, oleinowy i linolenowy, fitol i monopalmityna (izomer 1- lub 2-). Stwierdzono także zanieczyszczenia pochodzące z materiałów pojemników na produkty i/lub wprowadzone podczas produkcji herbaty, tj. 6-azabicyklo[3.2.1]oktan, oleamid i akrylan oktylu (lub akrylan 2-etyloheksyłu); wykryta 8-metoksykofeina tworzy się prawdopodobnie samoistnie w ekstrakcie metanolowym.



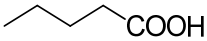
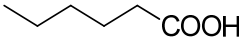
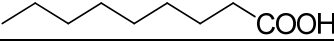
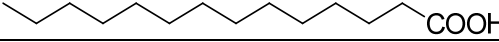
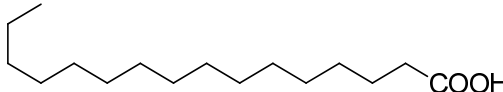
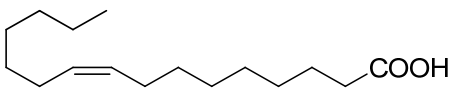
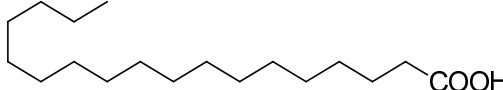
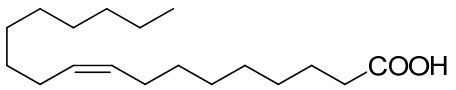
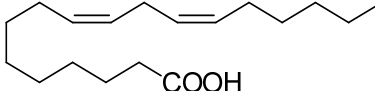
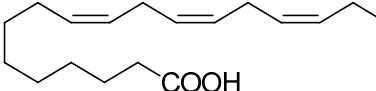
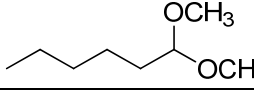
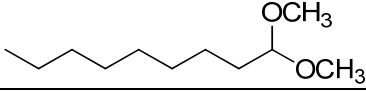
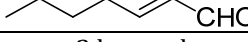
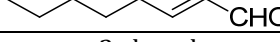
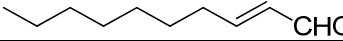
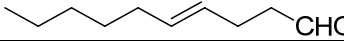
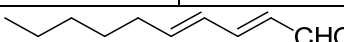
Ryc. 6: Chromatogramy TIC GC-MS herbaty czarnej (na górze) i herbaty czarnej poddanej działaniu H₂O₂ (na dole); * - artefakty zawierające krzem z fazy kolumnowej.

W ekstrakcie z czarnej herbaty poddanej działaniu H₂O₂ występuje szereg nowych związków: kwas metyloparabanowy, kwas dimetyloparabanowy (DMPA), 6,10,14-trimetylo-2-pentadecanon, bezwodnik cytrakonowy, *N*-acetylpiperydyna, kwas nonanowy i heksanowy.

Tab. 7: Składniki wykryte w ekstraktach czarnej herbaty.

			
kofeina	teobromina	kwas metyloparabanowy	kwas dimetyloparabanowy
			
fityl	6,10,14-trimetylo-2-pentadecanon		
			
bezwodnik cytrakonowy	<i>N</i> -acetylpiperydyna		

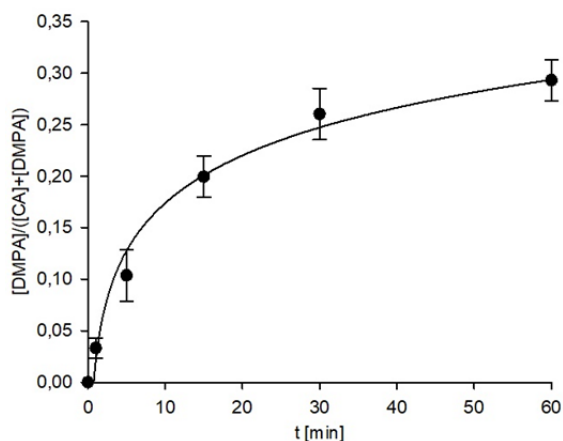
Tab. 8: Kwasy tłuszczowe i produkty ich rozkładu wykryte w badanych próbkach.

	
kwas pentanowy	kwas heksanowy
	
kwas nonanowy,	kwas mirystynowy
	
kwas palmitynowy	kwas palmitoleinowy
	
kwas stearynowy	kwas oleinowy
	
kwas linolowy,	kwas linolenowy
	
1,1-dimetoksyheksan	1,1-dimetoksynonan
	
2-heptenal	2-oktenal
	
2-dekenal	4-dekenal
	
2,4-dekadienal	

Kwasy dimetylo- i metyloparabanowy są produktami utleniania, odpowiednio: kofeiny i teobrominy [42-44]. Rozszczepienie wiązania C=C powoduje powstanie kwasu 6,10,14-trimetylo-2-pentadekanonu (z fitolu) [45], kwasu nonanowego (z kwasu oleinowego i jego estrów) oraz kwasu heksanowego (z kwasu linolowego i jego pochodnych). Stwierdzono również odpowiednie aldehydy (w postaciach acetalu dimetylowego), tj. 1,1-dimetoksyheksan i 1,1-dimetoksynonan, występujące w niskich stężeniach [46-50]. DMPA nie tworzy się w czarnej herbacie podczas przechowywania w kontakcie z powietrzem, zarówno w postaci suchej, jak i mokrej. Stężenie kofeiny w czarnej herbacie utlenionej H_2O_2 gwałtownie spada; po 60 minutach wynosi około jednej dziesiątej wartości początkowej. Po 1 tygodniu kontaktu herbaty z nadtlaniem wodoru związek ten staje się niewykrywalny.

Stężenie DMPA wzrasta monotonicznie w serii próbek przy czasie kontaktu herbata/ H_2O_2 1-60 min, ale spada w trakcie tygodniowego utleniania. Fitol ulega szybkiemu utlenieniu i nie jest wykrywany w próbkach traktowanych H_2O_2 przez 5 min. Natomiast produkt utleniania, 6,10,14-trimetylo-2-pentadekanon, jest stabilny, a jego stężenie jest prawie stałe we wszystkich próbkach utlenionej herbaty. Obecność kwasu dimetyloparabanowego jest najlepszym wskaźnikiem kontaktu herbaty nadtlaniem wodoru, gdyż produkt ten tworzy się w stosunkowo dużych ilościach, jednak parametr ten można stosować jedynie w przypadku świeżych próbek. W przypadku próbek starej czarnej herbaty, która mogła być poddawana działaniu nadtlenu wodoru przez długi czas, na jej wykorzystanie do produkcji HPOM mogą wskazywać następujące właściwości: brak kofeiny, fitolu i nienasyconych kwasów tłuszczowych, obecność 6,10,14-trimetylo-2-pentadekanonu i krótkołańcuchowych kwasów alifatycznych (C6 i C9).

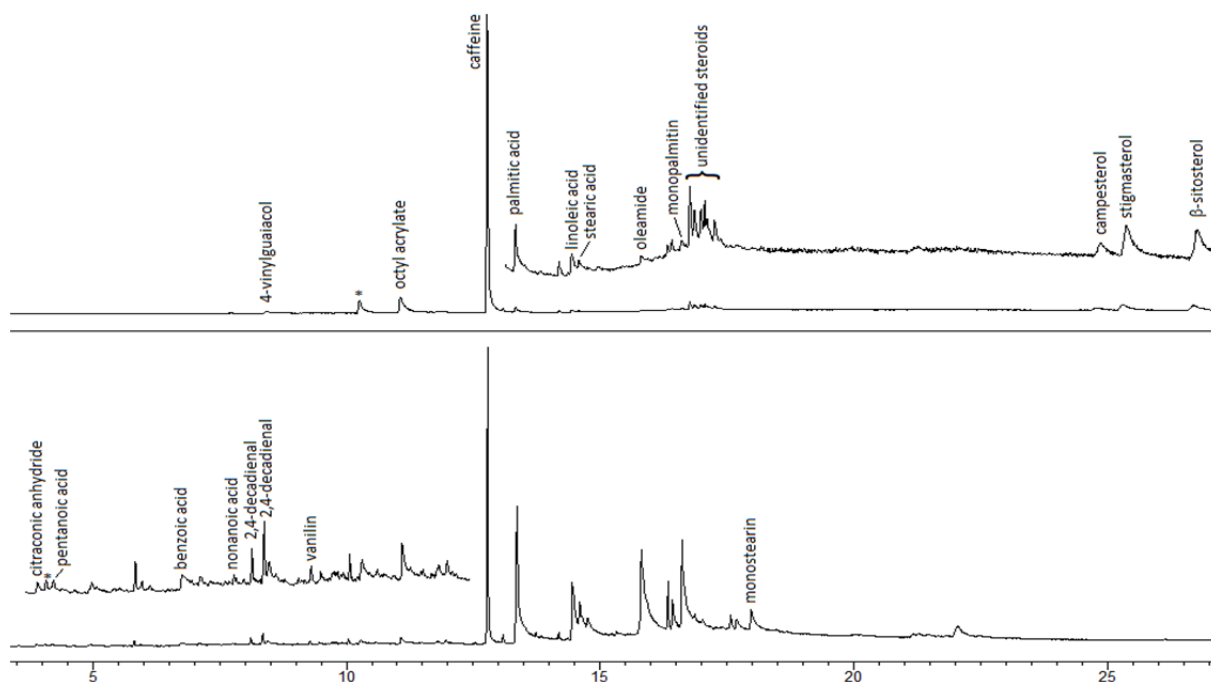
Czas działania H_2O_2 można ustalić jedynie w ograniczonym zakresie na podstawie analiz GC. Dla badanego materiału stosunek $[DMPA]/([DMPA]+[CA])$ dobrze koreluje z czasem reakcji (Ryc. 7). Wartości stężeń bezwzględnych tych substancji nie są dobrymi parametrami, ponieważ obydwa związki dobrze rozpuszczają się w wodzie, dlatego ich stężenie w cząstkach stałych stosowanych do analizy zmniejsza się, jeśli próbkę przemywa się wodą, a straty analitu są trudne do oszacowania. Ponieważ H_2O_2 jest stosowany w HME w ilości stanowiącej znaczny nadmiar w stosunku do CA, reakcję można przybliżyć za pomocą modelu kinetycznego pseudo-pierwszego rzędu. Ze względu na dalszy rozkład DMPA, stosunek $[DMPA]/([DMPA]+[CA])$ jest dobrym prognostykiem czasu utleniania dla próbek traktowanych przez 2 dni lub krócej.



Ryc. 7: Zależność czasowa stosunku $[DMPA]/([CA]+[DMPA])$ w herbatce czarnej podczas obróbki H_2O_2 .

Kawa

Chromatogramy TIC-GC-MS przedstawiono na Ryc. 8.

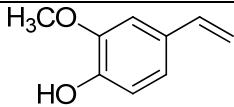
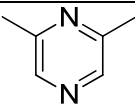
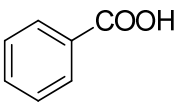
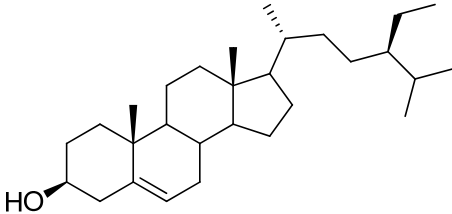
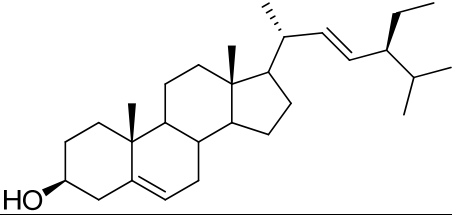
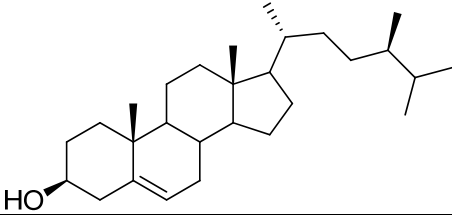


Ryc. 8: TIC GC-MS kawy (na górze) i kawy poddanej działaniu H_2O_2 (na dole); * - artefakty zawierające krzem z fazy kolumnowej.

Podobnie jak w przypadku czarnej herbaty, głównym składnikiem (Tab. 9.) ekstraktu metanolowego jest kofeina. Inne pomniejsze związki to kwasy tłuszczowe (palmitynowy, oleinowy, linolowy) wolne i jako estry metylowe powstające samorzutnie w roztworze metanolu, monopalmityna, 4-winylogwajakol i 2,6-dimetylopirazyna. Wykryto także ślady steroidów roślinnych: β -sitosterolu, stigmasterolu i kampesterolu [51,52]. Wśród związków pochodzenia syntetycznego zidentyfikowano akrylan oktylu i oleamid. W przeciwieństwie do herbaty czarnej, utlenianie kofeiny w kawie zachodzi wolniej. Prawdopodobnie jest to efekt dużej zawartości

lipidów w tej drugiej. Po pierwsze, zwiększa to hydrofobowość materiału i utrudnia kontakt z roztworem nadtlenu wodoru. Co więcej, reszty nienasyconych kwasów tłuszczowych działają jako zmiatacze molekularne nadtlenu i spowalniają utlenianie kofeiny. W konsekwencji powstawanie kwasu dimetyloparabanowego jest powolne, a ponieważ produkt ten ulega kolejnym reakcjom, DMPA nie kumuluje się w próbce i może być trudny do wykrycia. Niewielkie ilości kofeiny i DMPA są obecne w kawie nawet w próbkach utlenionych w ciągu 1 tygodnia. Dlatego DMPA jest słabym markerem dla mieszanin HME opartych na układzie kawa/H₂O₂. W utlenionej kawie mielonej można było znaleźć inne związki: bezwodnik cytrakonowy, kwasy: benzoesowy, pentanowy, nonanowy i 2,4-dekadienal (dwa izomery).

Tab. 9: Składniki wykryte w ekstraktach kawy

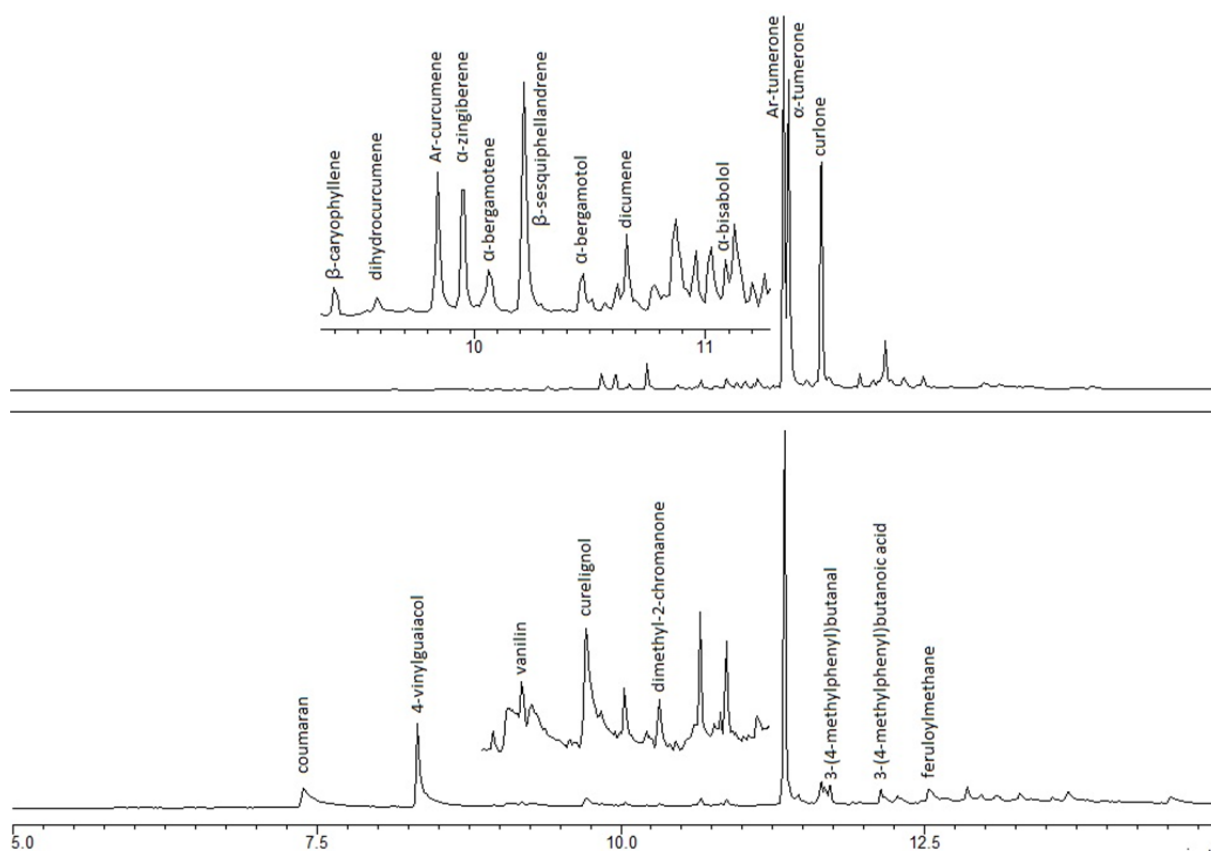
	
4-winylogwajakol	2,6-dimetylopyrazyna
	
kwas benzoesowy	β-sitosterol
	
stigmasterol	kampesterol

Najlepszymi wyznacznikami wskazującymi, że kawa została zmieszana ze stężonym nadtlakiem wodoru, jest zmniejszenie stosunku kwasu linolenowego do kwasu palmitynowego oraz stosunku kofeiny do kwasu palmitynowego (na ten parametr może wpływać także wymywanie kofeiny przez wodę). W badanych próbkach pierwszy parametr zmniejsza się z 2,12 do 1,15, a drugi z 0,65 do 0,42 w ciągu 60 min. reakcji. Parametry te nie pozwalają jednak na określenie czasu reakcji, gdyż charakteryzują się dużą zmiennością i małą powtarzalnością.

Kurkuma

Trzy główne składniki (Tab.10.) ekstraktu metanolowego kurkumy to ketony: Ar-turmeron, α-turmeron i β-turmeron (kurlon). Do substancji drugorzędnych zaliczają się węglowodory terpenowe (β-kariofilen, β-seskwifellandren, Ar-kurkumen, dihydrokurkumen, α-

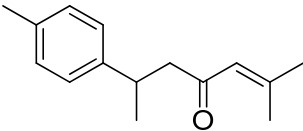
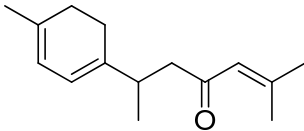
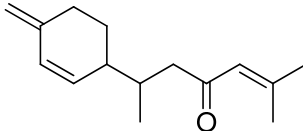
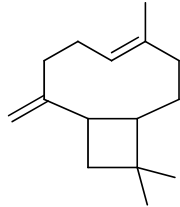
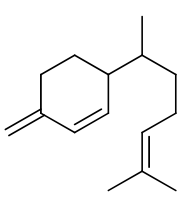
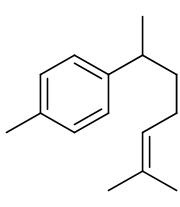
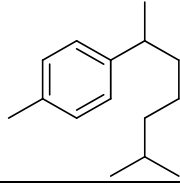
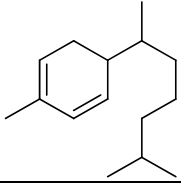
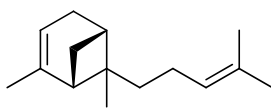
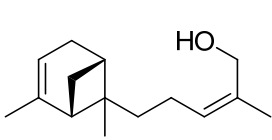
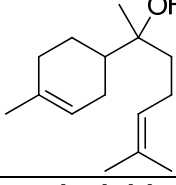
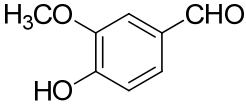
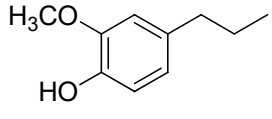
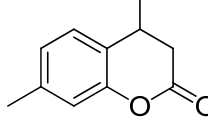
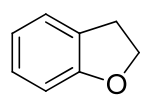
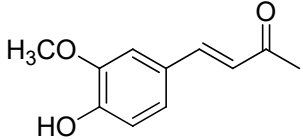
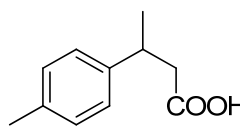
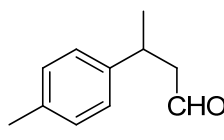
zingiberen, α -bergamoten) i alkohole (bergamotol, α -bisabolol). Wykryto również zanieczyszczenie syntetyczne - dikumen. Kilka sygnałów pozostaje niezidentyfikowanych (Ryc. 9).



Ryc. 9: Chromatogramy TIC GC-MS kurkumy (na górze) i kurkumy poddanej działaniu H_2O_2 (na dole)

Po potraktowaniu kurkumy H_2O_2 , najszybszy rozkład obserwuje się dla α -turmeronu; nie ma go w próbkach już po 1 minucie utleniania. Ta niestabilność jest spowodowana wrażliwością endocyklicznego 1,3-dienu w konfiguracji cisoidalnej na utlenianie [54,55]. β -Turmeron (kurlon) jest bardziej stabilny; jest nadal wykrywany w kurkumie po 1 godzinie reakcji z nadtlenkiem wodoru. Aromatyczny Ar-turmeron jest najbardziej trwały i występuje w małych stężeniach nawet po 1 tygodniu reakcji. W utlenionym materiale identyfikuje się kilka innych związków, tj. 4-winylogwajacol, wanilinę, kumaran, cerulignol, dimetylo-2-chromanon (prawdopodobnie izomer 4,7-), 3-(4-metylofenylo)butanal, feruloilometan, 3-(4 kwas - metylofenylo)butanowy i monoglicerydy.

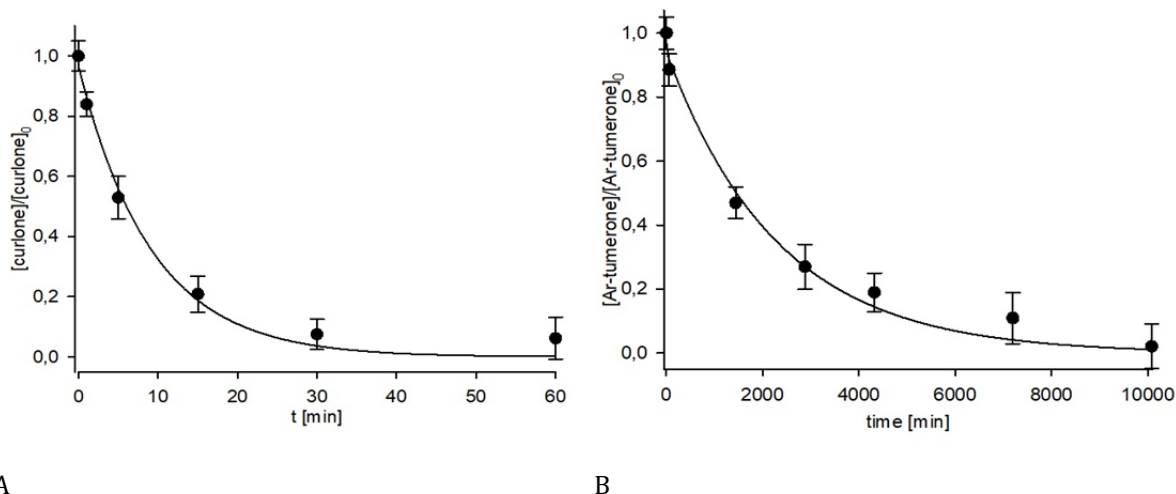
Tab. 10: Składniki wykryte w ekstraktach kurkumy

		
Ar-turmeron	α -turmeron	β -turmeron (kurlon)
		
β -kariofilen	β -seskwifellandren	Ar-kurkumen
		
dihydrokurkumen	α -zingiberen	α -bergamoten
		
α -bergamotol	α -bisabolol	wanillina
		
cerulignol	4,7-dimetylo-2-chromanon	kumaran
		
feruloilometan	kwas 3-(4-metylofenylo)butanowy	3-(4-metylofenylo)butanal

Produkty degradacji kurkuminoidów to 4-winylogwajakol, wanilina, cerulignol i feruloilmetan [56,57], podczas gdy kwas 3-(4-metylofenylo)butanowy, 3-(4-metylofenylo)butanal

i 4,7-dimetylo-2-chromanon powstają podczas utleniania Ar-turmeronu i/lub Ar-kurkumenu. Pochodzenie kumaranu nie jest jasne. Najbardziej charakterystycznymi markerami HME na bazie mieszanin kurkumy z H_2O_2 jest brak α -turmeronu i jedynie ślady β -turmeronu (kurlonu). W starszych próbkach nie ma również Ar-turmeronu. Natomiast najbardziej charakterystyczne dla próbek utlenionych H_2O_2 i występujące w znacznych ilościach są kumaran i 4-winylogwajakol. Zmniejszające się stężenia Ar-turmeronu i β -turmeronu (kurlonu) można wykorzystać

do oszacowania czasu kontaktu kurkumy z nadtlenkiem wodoru (Ryc. 10.). Parametry te różnią się zakresem zastosowania. Ar-turmeron rozkłada się powoli, dlatego oznaczanie jego zawartości można stosować przy co najmniej jednodniowym kontakcie kurkumy z nadtlenkiem wodoru, natomiast zawartość β -turmeronu (kurlonu) zmniejsza się w ciągu kilku godzin.



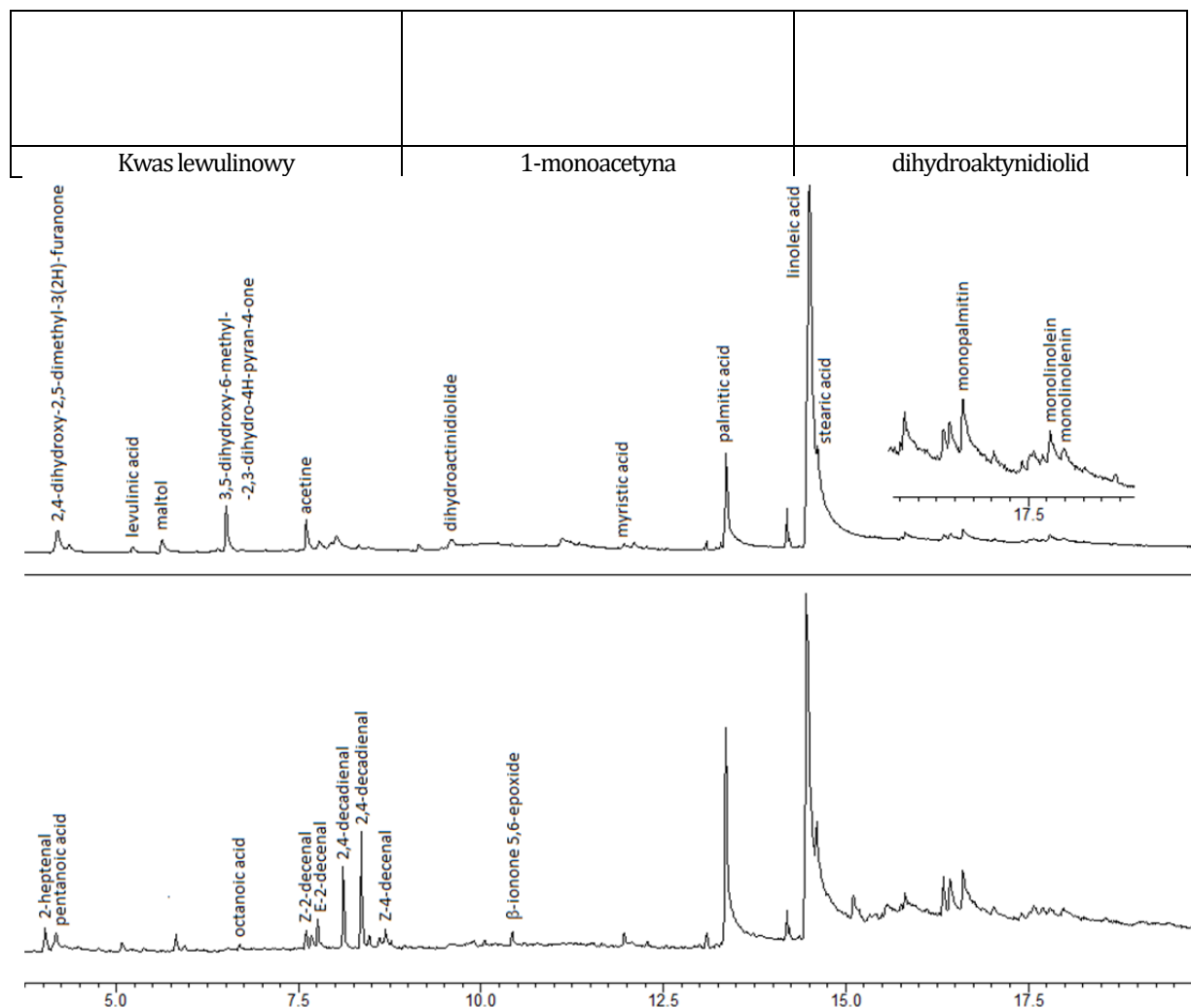
Ryc. 10: Zależność czasowa β -turmeronu kurlonu (A) i Ar-turmeronu (B) w kurkumie podczas traktowania H_2O_2

Słodka papryka

Chromatogram gazowy metanolowego ekstraktu słodkiej papryki [58] jest raczej ubogi (Ryc. 11.). Głównymi składnikami (Tab. 11.) są wolne kwasy tłuszczowe: mirystynowy, palmitynowy, palmitoleinowy, linolowy i stearynowy. Jako składniki śladowe można znaleźć monoglicerydy (monopalmitynę, monolinoleninę i monolinoleinę), 2,4-dihydrokso-2,5-dimetylo-3(2H)-furan-3-on, 3,5-dihydrokso-6-metylo-2,3-dihydro-4H-piran-4-on, kwas lewulinowy, maltol, 1-monoacetynę i dihydroaktynidolid. Po kontakcie z H_2O_2 tworzy się kilka nowych składników, tj. 2-heptenal, 2-oktenal, 2-decenal (dwa izomery), 4-decenal, 2,4-dekadial (dwa izomery) oraz kwasy: pentanowy, heksanowy i nonanowy [50]. Tworzenie się tych cząsteczek jest związane z rozszczepianiem ugrupowań nienasyconych kwasów tłuszczowych. W niektórych próbkach stwierdzono także ślady epoksydowanego terpenoidu – 5,6-epoksydu β -jononu.

Tab. 11: Składniki wykryte w ekstraktach papryki

2,4-dihydrokso-2,5-dimetylo-3(2H)-furan-3-on	3,5-dihydrokso-6-metylo-2,3-dihydro-4H-pyran-4-on	maltol



Ryc. 11: Chromatogramy TIC GC-MS papryki słodkiej (na górze) i papryki słodkiej poddanej działaniu H_2O_2 (na dole)

Najbardziej charakterystyczną cechą słodkiej papryki poddanej działaniu H_2O_2 jest malejący stosunek zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych do całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych (od $0,89 \pm 0,02$ do $0,72 \pm 0,05$ w badanych próbkach po 60 minutach reakcji). Inną jest obecność nienasyconych aldehydów, np. 2-heptenu, jednakże parametr ten jest mniej stabilny ze względu na lotność tych związków. Niestety powyższe parametry nie nadają się do szacowania wieku próbki i czasu reakcji ze względu na małą powtarzalność uzyskanych wyników.

Wytwarzanie improwizowanych materiałów wybuchowych typu HPOM oraz zagrożenie jakie powodują stanowią trudne wyzwanie dla organów ścigania zajmujących się fizykochemicznymi aspektami śledztwa. Analizy GC-MS pozwalają jednak na wykrycie kontaktu materiałów spożywczych z nadtlenkiem wodoru. W przypadku części badanych składników (kurkuma, herbata czarna) zmiany są bardzo wyraźne, w przypadku pozostałych (kawa, słodka papryka) zmiany mają głównie charakter ilościowy. Zmiany wykryte dla dwóch

pierwszych materiałów wykazują wyraźną zależność od czasu i pozwalają określić, ramy czasowe związane z wytworzeniem HPOM, co może być niezwykle pomocne w postępowaniu procesowym.

Ogólnie rzecz biorąc, badania takich mieszanin powinny skupiać się na następujących etapach:

1. zabezpieczenie próbki, wypłukanie nadtlenu wodoru, ekstrakcja, analiza GC-MS;
2. poszukiwanie markerów utleniania; jeżeli występują, produkcja HPOM jest wysoce prawdopodobna;
3. w przypadku potwierdzenia obecności markerów utleniania, niezbędne jest ilościowe porównanie ich stężeń z tymi w materiale oryginalnym, nieobrobionym;
4. rekonstrukcja badanej mieszaniny i określenie zależności stężenia markerów HME od czasu, oszacowanie wieku pierwotnej próbki.

Obecne wstępne wyniki badań wskazują na przydatność techniki GC-MS do badania HME na bazie mieszanin artykułów spożywczych i nadtlenu wodoru. Dalsze aspekty badań to analiza HME zawierających inne sproszkowane produkty spożywcze (np.: czarny pieprz, mąka, kaszka dla dzieci, kakao, itd.) oraz zastosowanie różnych technik analitycznych, zwłaszcza chromatografii cieczowej (HPLC, UPLC) oraz techniki mikroekstrakcji do fazy stałej sprzężonej z chromatografią gazową SPME-GC.

5.3.2 Analizy śladów materiałów wybuchowych z wykorzystaniem spektrometrii mas, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania adsorbentów polimerowych do wstępnego zatrzymania analitów.

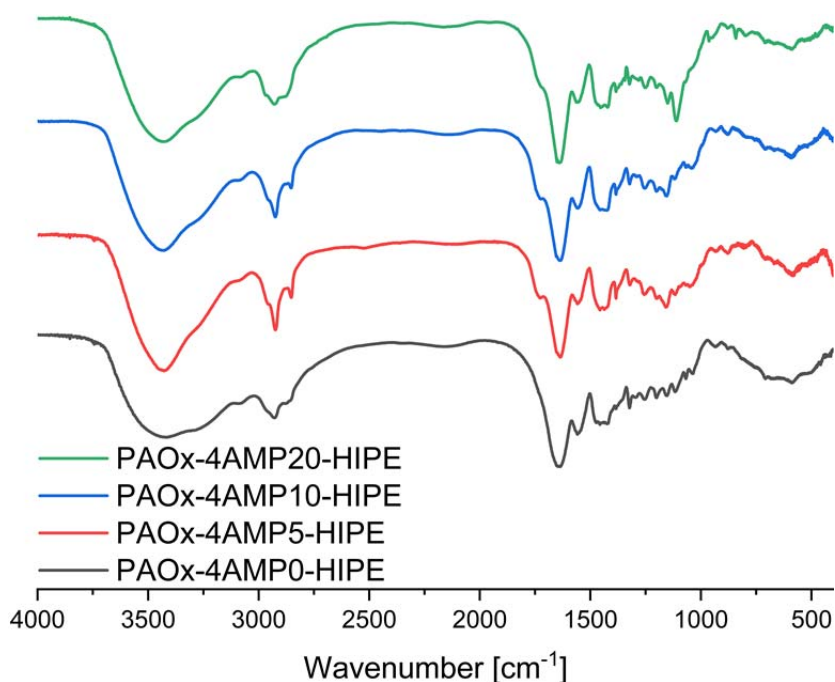
Charakterystyka i synteza porowatych polimerów opartych na poli(2-oksazolinie)

Modyfikacja struktury poli(C3MestOx) z wykorzystaniem 4-AMP może być łatwo przeprowadzona za pomocą amidacji katalizowanej przez silną bazę organiczną, taką jak TBD. Wcześniejsze badania wykazały możliwość kontrolowania stopnia modyfikacji 4-AMP, zarówno stechiometrycznie, jak i kinetycznie. Kopolimery P(C3MestOx) funkcjonalizowane 4-AMP, usieciowano DETA za pomocą procedury polimeryzacji HIPE w celu uzyskania porowatych polimerów na bazie poli(2-oksazolin). Zastosowana procedura HIPE wymaga użycia dwóch niemieszalnych ze sobą rozpuszczalników organicznych, które tworzą emulsję stabilizowaną przez surfaktant Pluronic F-127, który stanowi trójblokowy kopolimer składający się z centralnego hydrofobowego bloku glikolu polipropylenowego połączonego z dwoma hydrofilowymi blokami glikolu polietylenowego. Sieciowanie za pomocą DETA zachodzi w utworzonej emulsji, co skutkuje powstaniem porowatej struktury o stosunkowo dużej powierzchni właściwej, zapewniającej skuteczny kontakt z rozpuszczalnikiem podczas adsorpcji.

Właściwość ta skraca czasy adsorpcji

i zapewnia dużą bliskość grup funkcyjnych i powierzchni materiału. Zróżnicowana ilość funkcjonalności 4-AMP w polimerach HIPE powinna wpływać na właściwości adsorpcyjne materiałów w stosunku do badanych związków wybuchowych. Zgodnie z danymi literaturowymi, grupy pirydylowe tworzą silne oddziaływania z cząstkami wielu materiałów wybuchowych [121].

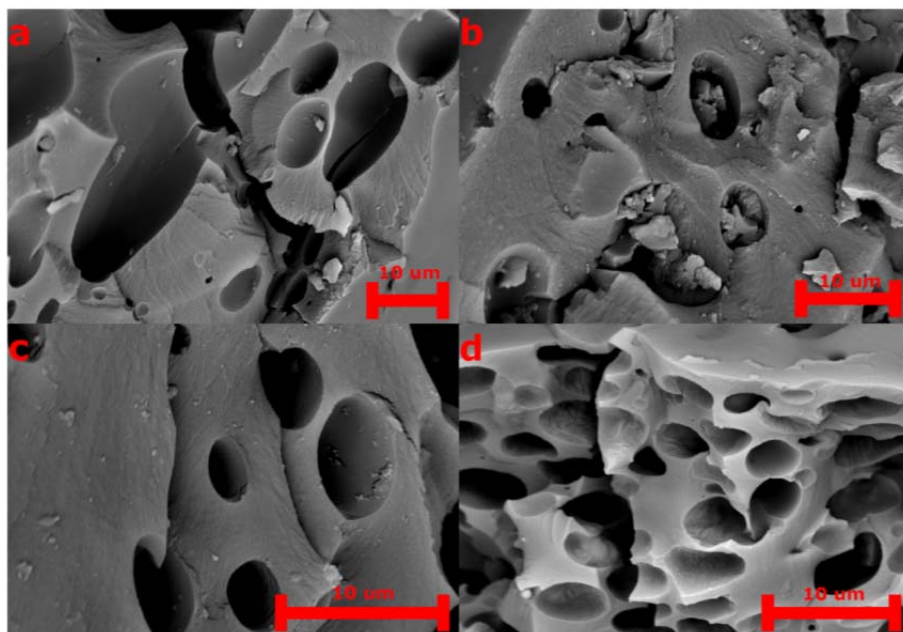
Widma FT-IR wszystkich materiałów porowatych, tj. PAO_x-4AMP0-HIPE, PAO_x-4AMP5-HIPE, PAO_x-4AMP10-HIPE i PAO_x-4AMP20-HIPE, przedstawiono poniżej.



Ryc. 12: Widma FT-IR wszystkich materiałów porowatych, tj. PAO_x-4AMP0-HIPE, PAO_x-4AMP5-HIPE, PAO_x-4AMP10-HIPE i PAO_x-4AMP20-HIPE.

Obecność identycznych grup funkcyjnych we wszystkich badanych materiałach porowatych prowadzi do uzyskania podobnych widm wykazujących niewielkie różnice w intensywności określonych pasm. Wszystkie materiały wykazują pasmo absorpcji w 3420 cm⁻¹ (ν N-H, szerokie pasmo), 2920 cm⁻¹ i 2850 cm⁻¹ (ν C-H), 1635 cm⁻¹ (ν C=O, silne pasmo), 1557 cm⁻¹ (δ N-H), 1423 cm⁻¹ (δ C-H) oraz 1251 cm⁻¹ (ν C-N). Ponadto, dla materiałów zawierających 4-AMP w swojej strukturze, można zauważyć dodatkowe pasmo przy 1719 cm⁻¹, związane z obecnością aromatycznego pierścienia pirydynowego. Tylko dla materiału zawierającego największą ilość 4-AMP (PAO_x-4AMP20-HIPE) można zauważyć pasmo przy 963 cm⁻¹ (γ CH_{arom}).

Zdjęcia SEM syntezowanych materiałów porowatych o funkcjonalności przedstawiono poniżej.

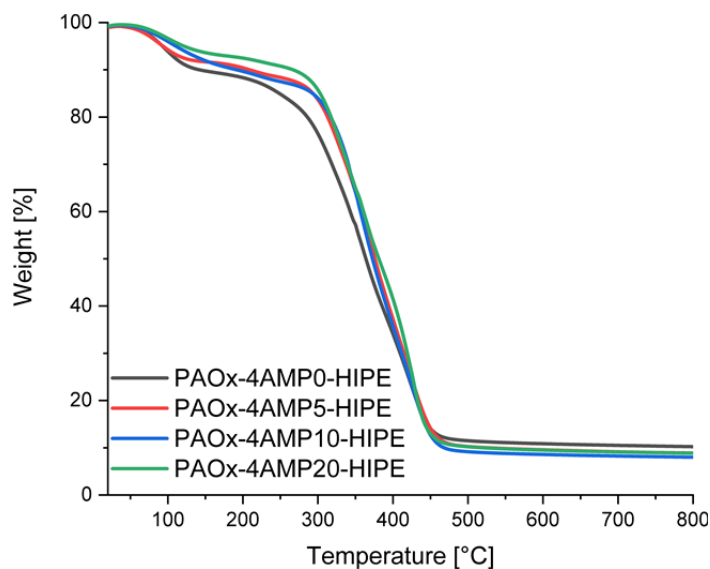


Ryc. 13. Obrazy SEM dla: (a) PAOx-4AMP0-HIPE, (b) PAOx-4AMP5-HIPE, (c) PAOx-4AMP10-HIPE oraz (d) PAOx-4AMP20-HIPE.

Dla wszystkich materiałów można zaobserwować struktury o bardzo dużej porowatości. Widoczne pory mają średnice na poziomie mikrometrów (średnio około 5 µm). Materiał PAOx-4AMP20-HIPE wykazuje największą ilość makroporów, prawdopodobnie ze względu na jego wysoki stopień funkcjonalizacji i wynikającą z tego redukcję stopnia usieciowania, co skutkuje mniejszą ilością połączeń międzycząsteczkowych. To powoduje uwięźnięcie większej ilości rozpuszczalnika w utworzonej emulsji i skutkuje większą ilością makroporów w finalnym produkcie. Obecność struktur o dużej porowatości mocno wpływa na ich właściwości adsorpcyjne ze względu na wyższą powierzchnię właściwą, która prowadzi do wzrostu ogólnej pojemności adsorpcji. Dzieje się tak ze względu na większą dostępność grup funkcyjnych dla cząsteczek analitów. Powierzchnie właściwe wyznaczone za pomocą sorpcji azotu wynoszą odpowiednio 36,80, 41,07, 43,51 i 54,13 m²/g dla PAOx-4AMP0-HIPE, PAOx-4AMP5-HIPE, PAOx-4AMP10-HIPE i PAOx-4AMP20-HIPE. Wskazuje to na uzyskanie materiałów o większej powierzchni poprzez zwiększanie stopnia funkcjonalizacji polimerów, co jest zgodne z wynikami obrazowania SEM. Otrzymane powierzchnie podobne są do tych, które zostały opisane w literaturze dotyczącej syntezy innych funkcjonalnych polimerów za pomocą procedury HIPE [80]. Średnice mezoporów, obliczone za pomocą metody BJH, są podobne dla wszystkich uzyskanych materiałów i mieszczą się w zakresie od 3,14 do 3,93 nm.

Stabilność termiczna

Wyniki analizy termograwimetrycznej (TGA i DTG) materiałów PAOx-4AMP0-HIPE, PAOx-4AMP5-HIPE, PAOx-4AMP10-HIPE i PAOx-4AMP20-HIPE przedstawiono na poniżej.

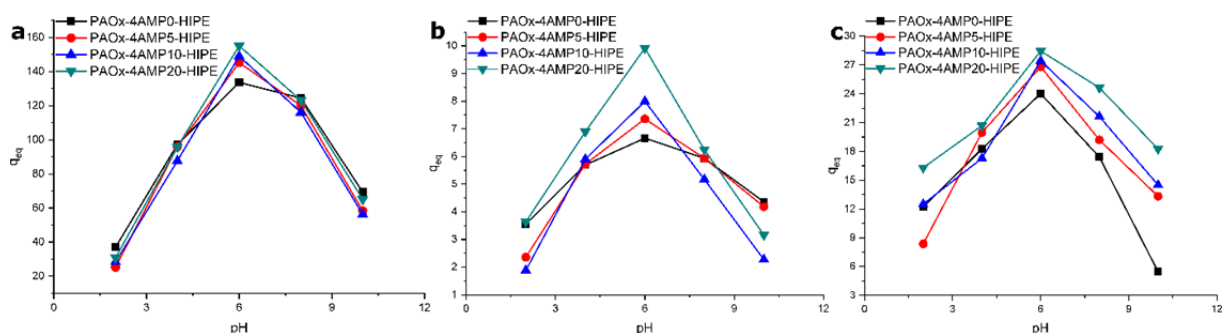


Ryc. 14. Wyniki analizy termograwimetrycznej (TGA i DTG) materiałów PAOx-4AMP0-HIPE, PAOx-4AMP5-HIPE, PAOx-4AMP10-HIPE i PAOx-4AMP20-HIPE

Analiza termograwimetryczna wszystkich badanych materiałów pokazała występowanie kilku głównych etapów rozkładu. Analiza krzywych DTG ujawniła dwuetapowość jednej z faz rozkładu, co oznacza występowanie łącznie trzech etapów rozkładu dla wszystkich badanych materiałów. Pierwsza faza rozpoczyna się od około 80°C i kończy się przy około 250°C, i jest związana z uwalnianiem pozostałości rozpuszczalników i wilgoci uwięzionej w strukturze porowatej. W trakcie tej fazy wszystkie cztery polimery tracą średnio około 10% swojej początkowej masy. Druga faza rozpoczyna się przy około 270°C i kończy się przy około 390°C, w jej trakcie wszystkie cztery materiały tracą około 60% swojej początkowej masy. Prawdopodobnie proces ten związany jest z rozkładem grup funkcyjnych adsorbentów i mniej termicznie stabilnych struktur rdzenia polimeru. Trzecia faza, podczas której masa wszystkich materiałów ulega redukcji o około 80% wartości początkowej, rozpoczyna się natychmiast po poprzedniej i kończy się przy około 470 °C. Zjawisko utraty tak dużej części masy próbki w tym etapie sugeruje kompletny rozkład struktur polimerowych. Podsumowując, analiza TGA potwierdza dobrą stabilność termiczną funkcjonalnych adsorbentów. Badania pokazały, iż adsorbenty wykazywały minimalne straty masy do temperatury 250°C, co oznacza, że mogą wytrzymać umiarkowane ogrzewanie bez znacznego rozkładu. To potwierdza możliwość ich zastosowania w technice FAPA-MS, gdzie niezbędna jest termiczna desorpcja analitów.

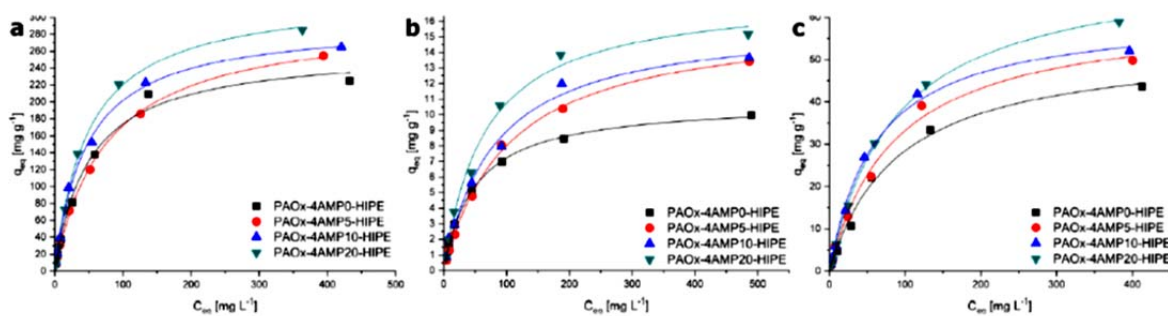
Izotermy adsorpcji materiałów wybuchowych na badanych sorbentach

Próbki środowiskowe mogą różnić się odczynem pH w dość szerokich zakresach, dlatego parametr pH jest jednym z najważniejszych w procesie analitycznym. Otrzymane adsorbenty na bazie poli(2-oksazolin) są hydrofilowe, co czyni je kompatybilnymi z roztworami wodnymi. W celu sprawdzenia wpływu odczynu pH na właściwości adsorpcyjne porowatych polimerów funkcjonalnych, przebadano zależność między pH próbki a obliczonymi wartościami q_{eq} (ryc.15.). Zmiana pH roztworu wpływa zarówno na stopień protonacji grup aminowych i pirydynowych obecnych w strukturze adsorbentu, jak i na strukturę analitu. Ma to miejsce np. w cząsteczkach kwasu pikrynowego, który zawiera grupy zdolne do reakcji protonacji/deprotonacji. W strukturach porowatych adsorbentów istnieją grupy aminowe pochodzące od dietylenotetraaminy oraz 4-AMP, z których obie mogą być protonowane przy niskich wartościach pH. Należy zaznaczyć, że pKa dla grup aminowych wynosi około 10–11, podczas gdy pKa dla grupy pirydynowej wynosi około 5.



Ryc. 15. Zależności między pH próbki a obliczonymi wartościami q_{eq} .

Analizując wartości q_{eq} w funkcji pH (ryc. 15.), można zauważyć, że dla wszystkich trzech analitów i dla wszystkich czterech porowatych polimerów istnieje wyraźne maksimum adsorpcji przy pH 6, co świadczy o tym, że maksimum to jest związane z podstawową strukturą porowatych polimerów i może być wywołane stopniem protonacji grup aminowych, oddziałujących z cząsteczkami analitów i/lub zwiększających hydrofilowość i zapewniających lepszy kontakt z roztworem analitu. Warto zaznaczyć, że optymalne pH nie zmienia się wraz z wprowadzeniem jednostek 4-AMP, ale maksymalna pojemność adsorpcji wzrasta wraz ze wzrostem zawartości 4-AMP. Izotermy adsorpcji trzech materiałów wybuchowych przez porowate adsorbenty zostały przedstawione poniżej jako wykresy zmian wartości q_{eq} w funkcji stężenia równowagowego.



Ryc. 16. Izoterm adsorpcji (dopasowanie za pomocą równania Langmuira) zarejestrowane dla adsorpcji (a) kwasu pikrynowego, (b) RDX, (c) PETN w temperaturze pokojowej i dla pH = 6

Wartość q_{eq} odpowiada ilości adsorbentu adsorbowanego przez określoną ilość danego materiału polimerowego (zwykle 1 g) i determinowana jest przez stężenie równowagowe. Parametr q_m , obliczony na podstawie modelu adsorpcji Langmuira może być porównywany dla różnych adsorbentów i reprezentuje teoretyczną maksymalną zdolność adsorpcji danego adsorbentu. Parametry modelu adsorpcji Langmuira i współczynniki korelacji (R^2) pokazano poniżej.

Tab. 12. Parametry izoterm adsorpcji dopasowane za pomocą równania Langmuira uzyskane w temperaturze pokojowej i pH = 6

adsorbat	adsorbent	Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg·g ⁻¹)	K	R^2	K_f [mg·g ⁻¹ (L·mg ⁻¹) ^{1/n}]	1/n	R^2
Kwas pikrynowy (TNP)	PAOx-4AMP0-HIPE	254±13	0,019±0,002	0,995	8,15±0,41	0,62±0,10	0,933
	PAOx-4AMP5-HIPE	296±15	0,021±0,002	0,999	10,2±0,53	0,61±0,10	0,935
	PAOx-4AMP10-HIPE	311±16	0,014±0,001	0,997	7,12±0,36	0,66±0,11	0,966
	PAOx-4AMP20-HIPE	334±19	0,019±0,002	0,995	7,65±0,38	0,70±0,12	0,935
Heksogen (RDX)	PAOx-4AMP0-HIPE	11,0±0,6	0,017±0,002	0,999	0,49±0,03	0,54±0,09	0,914
	PAOx-4AMP5-HIPE	15,7±0,8	0,019±0,001	0,995	0,54±0,03	0,57±0,10	0,952
	PAOx-4AMP10-HIPE	16,2±0,8	0,014±0,001	0,999	0,33±0,02	0,65±0,12	0,965
	PAOx-4AMP20-HIPE	17,4±1,0	0,009±0,001	0,996	0,54±0,03	0,60±0,11	0,930
Pentryt (PETN)	PAOx-4AMP0-HIPE	52,7±2,8	0,015±0,001	0,980	1,18±0,06	0,65±0,12	0,972
	PAOx-4AMP5-HIPE	61,3±3,1	0,019±0,001	0,997	1,38±0,07	0,68±0,12	0,953
	PAOx-4AMP10-HIPE	62,0±3,1	0,011±0,001	0,989	1,01±0,05	0,72±0,13	0,950
	PAOx-4AMP20-HIPE	80,0±4,1	0,007±0,001	0,984	0,87±0,04	0,75±0,13	0,979

Wartości R^2 uzyskane dla wszystkich adsorbentów i adsorbatów są wyższe niż 0,98. Fakt ten pokazuje zgodność procesu adsorpcji z modelem adsorpcji Langmuira. Dla wszystkich trzech adsorbatów wartości q_m zwiększają się wraz z rosnącym stopniem funkcjonalizacji porowatych materiałów polimerowych za pomocą 4-AMP. Kwas pikrynowy jest jedynym z badanych analitów, który ma grupę kwasową, dlatego przypuszczano, że ten związek powinien wykazywać najwyższe powinowactwo do badanych, zasadowych porowatych materiałów PAOx. Zgodnie z powyższymi przewidywaniami, najwyższe wartości q_m uzyskano dla kwasu pikrynowego (od 254 mg/g dla PAOx-4AMP0-HIPE, do 334 mg/g dla PAOx-4AMP20-HIPE). Zwiększona adsorpcja przy większej zawartości 4-AMP wiąże się ze wzrostem powierzchni adsorbentów od 36,80 m²/g

dla PAOx-4AMP0-HIPE do 54,13 m²/g dla PAOx-4AMP20-HIPE oraz wzrostem liczby centrów zasadowych. Wartości q_m uzyskane dla PETN wahają się od 52,7 mg/g dla PAOx-4AMP0-HIPE do 80,0 mg/g dla PAOx-4AMP20-HIPE. W przypadku heksogenu uzyskano najniższe wartości q_m w zakresie od 11,0 mg/g dla PAOx-4AMP0-HIPE do 17,4 mg/g dla PAOx-4AMP20-HIPE. Wzrost wartości q_m wraz ze zwiększaniem stopnia funkcjonalizacji 4-AMP obserwowany jest dla wszystkich analitów, chociaż jest on prawdopodobnie głównie spowodowany zwiększeniem powierzchni materiałów.

Wartości q_m dla adsorpcji kwasu pikrynowego na badanych polimerach są podobne do tych obserwowanych dla mezoporowatej krzemionki MCM-41 [130], wynoszących 327 mg/g, i znacznie wyższe od opublikowanej dla słabo zasadowego adsorbentu Amberlite IRA-67 (31,84 mg/g) [143]. Wartości q_m dla RDX były nieco niższe w porównaniu z komercyjnie dostępnym węglem aktywowanym (22,6 mg/g) [93], ale znacznie wyższe od uzyskanych dla hierarchicznych sorbentów organokrzemionkowych (0,23 mg/g) [106]. Można więc wnioskować, że uzyskane porowate materiały są bardzo skutecznymi adsorbentami do adsorpcji kwasu pikrynowego i PETN w porównaniu z innymi adsorbentami badanymi wcześniej. Parametry modelu adsorpcji Freundlicha przedstawiono w Tabeli 12. Wartości R^2 są generalnie znacznie niższe niż te, uzyskane dla modelu Langmuira. Wskazuje to na mniejsze zastosowanie modelu Freundlicha do uzyskanych danych eksperymentalnych, w porównaniu z modelem Langmuira. Wartości $1/n$ dostarczają informacji na temat intensywności adsorpcji lub heterogeniczności; wartości bliższe zeru wskazują na wzrost heterogeniczności powierzchni [102]. Ponadto wartości niższe od jedności wskazują na normalną izotermę Langmuira, podczas gdy wartości wyższe od jedności sugerują adsorpcję kooperatywną [94]. Dla adsorpcji wszystkich badanych materiałów wybuchowych na wszystkich badanych porowatych adsorbentach wartości parametru $1/n$ są niższe od jedności, co potwierdza, że adsorpcja przebiega zgodnie z normalną izotermą Langmuira. Ten wynik wskazuje, że adsorbaty nie oddziałują ze sobą po adsorpcji i że miejsca adsorpcji są względnie daleko od siebie. Obliczone wartości parametru K_f dla adsorpcji kwasu pikrynowego wynoszą od 7,12 do 10,15 mg/g (L mg⁻¹)^{1/n}, dla PETN od 0,88 do 1,38 mg/g (L mg⁻¹)^{1/n}, a dla RDX od 0,33 do 0,54 mg/g (L mg⁻¹)^{1/n}.

Przebadano również możliwość wielokrotnego wykorzystania uzyskanych porowatych adsorbentów w procesach cyklicznych. Krok adsorpcji był poprzedzony desorpcją za pomocą roztworu amoniaku, co zapewniło zerwanie interakcji tworzonych między adsorbowanymi cząstkami a zagłębieniami molekularnymi. W rezultacie przeprowadzono pięć kolejnych cykli

adsorpcji/desorpcji. Po pięciu cyklach pojemność adsorpcji jest zachowana na poziomie ponad 90% początkowej pojemności dla wszystkich badanych porowatych adsorbentów i wszystkich badanych materiałów wybuchowych. Fakt ten potwierdza możliwość regeneracji badanych materiałów.

Badanie kinetyki adsorpcji materiałów wybuchowych na badanych polimerach

W celu zbadania kinetyki adsorpcji materiałów wybuchowych przez opracowane adsorbenty porowate, przeprowadzono serię eksperymentów, które polegały na obserwacji zmiany stężenia adsorbatów w czasie. Porównanie uzyskanych wartości q_{eq} pozwala stwierdzić, że najszybciej adsorbowany jest kwas pikrynowy, ponieważ 80% maksymalnej adsorpcji osiągane jest w około 45 minut dla wszystkich badanych adsorbentów. W przeciwieństwie do kwasu pikrynowego, pentryt adsorbuje się najwolniej, ponieważ 80% maksymalnej adsorpcji osiąga się dopiero po około 90 minutach dla wszystkich badanych polimerów. Adsorpcja heksogenu plasuje się pomiędzy kwasem pikrynowym i pentrytem. W tym przypadku 80% maksymalnej adsorpcji osiągane jest po około 60 minutach dla wszystkich badanych adsorbentów. Można wnioskować, że względna szybkość adsorpcji materiałów wybuchowych jest zgodna z następującym porządkiem: kwas pikrynowy > RDX > PETN. Dane dotyczące kinetyki adsorpcji zostały przeanalizowane za pomocą dwóch modeli kinetyki adsorpcji. Wartości k_1 , k_2 i R^2 , obliczone za pomocą modeli *pseudo*-pierwszego rzędu i *pseudo*-drugiego rzędu, pokazano w poniższej tabeli.

Tab. 13. Parametry kinetyki adsorpcji.

adsorbat	adsorbent	model <i>pseudo</i> -pierwszego rzędu		model <i>pseudo</i> -drugiego rzędu	
		k_1	R^2	k_1	R^2
Kwas pikrynowy (TNP)	PAOx-4AMP0-HIPE	1,62±0,11	0,995	0,115±0,008	0,998
	PAOx-4AMP5-HIPE	1,64±0,11	0,992	0,066±0,005	0,994
	PAOx-4AMP10-HIPE	2,62±0,18	0,946	0,165±0,011	0,999
	PAOx-4AMP20-HIPE	1,84±0,13	0,970	0,113±0,008	0,999
Heksogen (RDX)	PAOx-4AMP0-HIPE	0,808±0,056	0,876	0,807±0,057	0,998
	PAOx-4AMP5-HIPE	0,685±0,048	0,982	0,238±0,017	0,990
	PAOx-4AMP10-HIPE	0,986±0,068	0,963	0,181±0,013	0,997
	PAOx-4AMP20-HIPE	1,34±0,091	0,973	0,388±0,026	0,981
Pentryt (PETN)	PAOx-4AMP0-HIPE	0,913±0,064	0,994	0,065±0,005	0,996
	PAOx-4AMP5-HIPE	1,08±0,075	0,996	0,063±0,005	0,996
	PAOx-4AMP10-HIPE	1,17±0,083	0,868	0,187±0,013	0,999
	PAOx-4AMP20-HIPE	0,857±0,061	0,991	0,022±0,002	0,994

Można zauważyć, że dla wszystkich badanych adsorbentów i adsorbatów wartości R^2 obliczone dla modelu *pseudo*-drugiego rzędu są wyższe niż 0,98, podczas gdy dla modelu *pseudo*-

pierwszego rzędu niektóre z tych wartości są niskie, np.: dla PETN adsorbowanym na PAOx-4AMP10-HIPE wartość R^2 wynosi 0,868. Dowodzi to, iż do charakterystyki kinetyki adsorpcji w badanych układach powinien być stosowany model *pseudo*-drugiego rzędu. Dla wszystkich adsorbentów wartości q_e obliczone z modeli kinetycznych zwiększają się wraz ze zwiększeniem funkcjonalizacji 4-AMP, co koreluje z wynikami uzyskanymi z izoterm adsorpcji. Analiza wartości k_2 nie prowadzi do żadnej korelacji w odniesieniu do zmian w stopniu funkcjonalizacji 4-AMP. Dla określonego adsorbentu wartości k_2 są podobne dla wszystkich adsorbentów. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest pęcznienie adsorbentów polimerowych, które następuje po wprowadzeniu ich do roztworu z adsorbentem. Zakłóca to proces adsorpcji na początku eksperymentu.

Analiza termodynamiki adsorpcji

Poprzez przeprowadzeniu badań adsorpcji przy różnych temperaturach wyznaczono parametry termodynamiczne procesu adsorpcji, tj. zmiany entalpii (ΔH), entropii (ΔS) i energii swobodnej Gibbsa (ΔG). Obliczone wartości ΔH , ΔS i ΔG są przedstawione w poniżej.

Tab. 14. Parametry termodynamiczne procesu adsorpcji, tj. zmiany entalpii (ΔH), entropii (ΔS) i energii swobodnej Gibbsa (ΔG).

adsorbat	adsorbent	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG [kJ mol ⁻¹]		
				20 °C	40 °C	60 °C
Kwas pikrynowy (TNP)	PAOx-4AMP0-HIPE	3.14 ± 0.22	64.3 ± 4.5	-15.7 ± 1.1	-17.0 ± 1.2	-18.3 ± 1.3
	PAOx-4AMP5-HIPE	6.00 ± 0.42	78.6 ± 5.5	-17.0 ± 1.2	-18.6 ± 1.3	-20.2 ± 1.4
	PAOx-4AMP10-HIPE	8.17 ± 0.57	86.9 ± 6.0	-17.3 ± 1.2	-19.0 ± 1.3	-20.8 ± 1.5
	PAOx-4AMP20-HIPE	8.93 ± 0.61	90.2 ± 6.3	-17.5 ± 1.2	-19.3 ± 1.4	-21.1 ± 1.5
Heksogen (RDX)	PAOx-4AMP0-HIPE	2.34 ± 0.16	42.1 ± 2.9	-9.99 ± 0.7	-10.8 ± 0.8	-11.7 ± 0.8
	PAOx-4AMP5-HIPE	1.76 ± 0.12	42.6 ± 2.9	-10.7 ± 0.7	-11.6 ± 0.8	-12.4 ± 0.9
	PAOx-4AMP10-HIPE	2.35 ± 0.16	44.9 ± 3.1	-10.8 ± 0.8	-11.7 ± 0.8	-12.6 ± 0.9
	PAOx-4AMP20-HIPE	1.52 ± 0.11	44.0 ± 3.1	-11.4 ± 0.8	-12.2 ± 0.9	-13.1 ± 0.9
Pentryt (PETN)	PAOx-4AMP0-HIPE	5.12 ± 0.36	64.1 ± 4.5	-13.7 ± 1.0	-15.0 ± 1.1	-16.2 ± 1.1
	PAOx-4AMP5-HIPE	4.00 ± 0.29	62.3 ± 4.4	-14.3 ± 1.0	-15.5 ± 1.1	-16.8 ± 1.2
	PAOx-4AMP10-HIPE	5.58 ± 0.39	68.5 ± 4.8	-14.5 ± 1.0	-15.8 ± 1.1	-17.2 ± 1.2
	PAOx-4AMP20-HIPE	5.87 ± 0.40	70.3 ± 4.9	-14.7 ± 1.1	-16.1 ± 1.2	-17.5 ± 1.2

Dla wszystkich badanych materiałów wybuchowych i adsorbentów wartości zmian entalpii są dodatnie, co oznacza, że wszystkie procesy adsorpcji są endotermiczne. Dla adsorpcji kwasu pikrynowego istnieje wyraźna korelacja między rosnącym stopniem funkcjonalizacji resztami 4-AMP a wzrostem zmiany entalpii, co oznacza, że zwiększenie zawartości 4-AMP zwiększa endotermiczność procesu. Z drugiej strony, nie można zaobserwować takiej korelacji w przypadku adsorpcji PETN i RDX, co sugeruje, że adsorpcja kwasu pikrynowego różni się mechanizmem od dwóch pozostałych analitów. Dla wszystkich adsorbentów i adsorbatów

wartości energii swobodnej Gibbsa są ujemne i maleją wraz ze wzrostem temperatury, co dowodzi, że badane procesy adsorpcji są spontaniczne. Ponadto siła napędzająca adsorpcję zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury roztworu podczas adsorpcji. Oznacza to, że procesy adsorpcji są kontrolowane przez entropię, prawdopodobnie poprzez uwalnianie cząsteczek rozpuszczalnika z aktywnej powierzchni adsorbentów i/lub otoczki solwatacyjnej analitów.

Selektywności badanych materiałów

Względna zdolność adsorpcji obserwowana dla mieszaniny zawierającej wszystkie trzy badane materiały wybuchowe może być miarą selektywności badanych adsorbentów polimerowych. Informacja ta jest istotna przy analizie roztworów, w których mogą występować wszystkie te związki. Pomiary wykonano dla roztworów analitów o tym samym stężeniu. Wartości q_{eq} , m (wyrażone w mmol g^{-1}) znormalizowano względem najsłabiej wiązanego adsorbentu (RDX). Otrzymane wyniki są przedstawione poniżej.

Tab. 15. Wyniki eksperymentów selektywności (mmol g^{-1} podzielone przez mmol g^{-1} otrzymane dla RDX).

adsorbent	adsorbent			
	PAOx-4AMP0-HIPE	PAOx-4AMP5-HIPE	PAOx-4AMP10-HIPE	PAOx-4AMP20-HIPE
Kwas pikrynowy (TNP)	4.27	3.87	3.66	3.07
Heksogen (RDX)	1	1	1	1
Pentryt (PETN)	2.32	2.47	2.36	2.47

Wśród wszystkich uzyskanych porowatych adsorbentów najniższą selektywność stwierdzono dla RDX, a najwyższą, zgodnie z przewidywaniem, dla kwasu pikrynowego. Otrzymane wyniki selektywności korelują z wynikami maksymalnej pojemności adsorpcji obliczonej z modelu Langmuira. Jednak wartości selektywności uzyskane dla kwasu pikrynowego maleją wraz z rosnącą funkcjonalizacją resztami 4-AMP, podczas gdy wartości uzyskane dla PETN są dość podobne dla wszystkich materiałów funkcjonalnych. Wynika z tego, że wzrost stopnia funkcjonalizacji za pomocą 4-AMP, który koreluje ze zwiększeniem powierzchni, powoduje obniżenie selektywności adsorbentów. Ponadto wyniki selektywności nie korelują z kinetyką adsorpcji, co sugeruje, że adsorpcja jest odwracalna, a więc dla mieszaniny związków zachodzi równowaga dynamiczna.

Eksperymenty FAPA-MS – zastosowanie badanych materiałów do analizy śladów materiałów wybuchowych

Funkcjonalne adsorbenty porowate mogą być wykorzystywane do bezpośredniej ilościowej analizy materiałów wybuchowych w roztworze wodnym za pomocą techniki FAPA-MS. Po równowagowym wysyceniu adsorbentów w roztworze zawierającym anality, są one bezpośrednio przenoszone do układu FAPA-MS w celu przeprowadzenia analizy. Materiał jest umieszczany wewnątrz podgrzewacza, który powoduje desorpcję analitów (materiałów wybuchowych) ze struktury polimeru i ich wprowadzenie do strumienia plazmy, który przepływa bezpośrednio nad palnikiem. W trakcie analizy rejestrowane są chromatogramy (profile) pojedynczych jonów (EIC), ponieważ pozwalają one śledzić zmiany intensywności sygnału. Dla kwasu pikrynowego, RDX i PETN charakterystycznymi jonami były sygnały rejestrowane, odpowiednio, przy m/z 228, 267 i 361 Th. Analiza ilościowa była wykonana przez numeryczne całkowanie EIC, które przeprowadzono dla pięciu osobnych pomiarów w celu określenia średnich wartości z odchyleniami standardowymi. Wartości porównawcze (odniesienia) zostały obliczone z pomiarów wykonanych w tych samych warunkach eksperymentalnych, z użyciem czystego rozpuszczalnika. Wyznaczone wartości LOD i zakresy liniowości podsumowano w tabeli poniżej.

Tab. 16. Parametr granicy wykrywalności (LOD) i zakresy liniowości uzyskane dla eksperymentów FAPA-MS.

próbka	LODs			Zakres liniowości		
	TNP	RDX	PETN	TNP	RDX	PETN
Próba ślepa	1 μ M	10 μ M	10 μ M	1 μ M-0,1 mM	10 μ M-0,1 mM	10 μ M-0,1 mM
PAOx-4AMP0-HIPE	0,1 μ M	5 μ M	1 μ M	0,1 μ M-0,1 mM	5 μ M-0,1 mM	1 μ M-0,1 mM
PAOx-4AMP5-HIPE	0,1 μ M	5 μ M	1 μ M	0,1 μ M-0,1 mM	5 μ M-0,1 mM	1 μ M-0,1 mM
PAOx-4AMP10-HIPE	50 μ M	5 μ M	0,5 μ M	50 μ M-0,1 mM	5 μ M-0,1 mM	0,5 μ M-0,1 mM
PAOx-4AMP20-HIPE	50 μ M	5 μ M	0,5 μ M	50 μ M-0,1 mM	5 μ M-0,1 mM	0,5 μ M-0,1 mM

Dla kwasu pikrynowego adsorbowanego przez PAOx-4AMP0-HIPE i PAOx-4AMP5-HIPE wartości LOD poprawiły się 10-krotnie w porównaniu z LOD wyznaczonym dla analizy przeprowadzonej bezpośrednio z roztworu analitu (bez zateżania za pomocą adsorbentu), podczas gdy PAOx-4AMP10-HIPE i PAOx-4AMP20-HIPE pozwoliły osiągnąć 20-krotne obniżenie LOD, osiągając granicę wykrywalności na poziomie 50 nM. Dla adsorpcji RDX polepszenie w granicach wykrywalności w porównaniu z analizą roztworu jest niewielkie, jedynie 2-krotnie dla wszystkich używanych adsorbentów. Wynika to z faktu, że RDX jest związkiem, który jest najsłabiej adsorbowany przez porowate adsorbenty. Granice wykrywalności dla PETN adsorbowanego przez PAOx-4AMP0-HIPE i PAOx-4AMP5-HIPE poprawiły się 10-krotnie, podczas gdy PAOx-4AMP10-HIPE i PAOx-4AMP20-HIPE pozwoliły osiągnąć 20-krotne obniżenie LOD, osiągając wartość 0,5 μ M. Oszacowane granice wykrywalności korelują z danymi z izotermi

adsorpcji, co oznacza, że największą poprawę granic wykrywalności osiągnięto dla kwasu pikrynowego, podczas gdy najmniejszą poprawę granic wykrywalności osiągnięto dla RDX.

Poza badaniem granicy wykrywalności (LOD), przydatność adsorbentów porowatych została również oceniona poprzez pomiar liniowości zaproponowanej metody analitycznej. Liniowości uzyskane przy użyciu adsorbentów porowatych były dość podobne; obszar liniowości zaczynał się od tej samej koncentracji, co ustalony LOD, a górna granica liniowości wynosiła 0,1 mM. Brak liniowości powyżej tego stężenia, obserwowany dla wszystkich badanych substancji wybuchowych, wynika z nasycenia pułapki jonowej nadmierną ilością jonów. Te obserwacje zostały dodatkowo potwierdzone przez analizę roztworów czystych analitów, dla których również zaobserwowano brak liniowości przy stężeniach powyżej 0,1 mM.

Granice wykrywalności uzyskane dla kwasu pikrynowego były podobne do tych uzyskanych za pomocą techniki NIR po derywatywacji fluorescencyjnymi fluoroforami organicznymi [123] i są lepsze niż te uzyskane za pomocą sond luminescencyjnych opartych na kompleksach 1,10-fenantroliny z Ln(III) [126]. Granice wykrywalności uzyskane dla RDX są lepsze niż wyznaczone dla czujnika opartego na fluorescencji typu FRET, opartego na siarczku kadmu i difenylaminy [95]. Wartości LOD zarejestrowane dla PETN są podobne do tych, uzyskanych za pomocą detekcji kolorymetrycznej przy użyciu agregacji złotych nanocząstek z udziałem argininy [138]. Podsumowując, granice wykrywalności uzyskane za pomocą nowo opracowanych adsorbentów porowatych w połączeniu z FAPA-MS są co najmniej porównywalne do LOD uzyskiwanych za pomocą innych technik, które pozwalają na ilościową analizę określonej substancji wybuchowej w kilka minut.

Metoda FAPA-MS w połączeniu z adsorpcją materiałów wybuchowych pozwoliła na ocenę wyników uzyskanych w próbkach wody rzecznej, w których obecne są inne substancje, takie jak jony, zanieczyszczenia organiczne i mikroorganizmy. Potwierdzono odzysk analitów z tak symulowanych próbek środowiskowych na poziomie 95.6-97.8% (Tab. 17), co dowodzi, że proponowana metoda może być stosowana do bezpośredniej analizy próbek wód naturalnych, bez dodatkowych etapów zateżniania czy izolacji analitów. Wyniki te dowodzą, że na procedurę analityczną nie ma istotnego wpływu obecność innych (biologicznych) związków w matrycy próbki.

Tab. 17. Wyniki odzysku uzyskane podczas analizy rzeczywistych próbek wody rzecznej.

adsorbat	adsorbent	Parametry odzysku		
		Ilość dodana [μM]	Ilość znaleziona [μM]	Odzysk [%]
Kwas pikrynowy (TNP)	PAOx-4AMP0-HIPE	10,0	9.61	96.1
	PAOx-4AMP5-HIPE	10,0	9.65	96.5
	PAOx-4AMP10-HIPE	10,0	9.78	97.8
	PAOx-4AMP20-HIPE	10,0	9.66	96.6
Heksogen (RDX)	PAOx-4AMP0-HIPE	10,0	9.67	96.7
	PAOx-4AMP5-HIPE	10,0	9.70	97.0
	PAOx-4AMP10-HIPE	10,0	9.74	97.4
	PAOx-4AMP20-HIPE	10,0	9.77	97.7
Pentryt (PETN)	PAOx-4AMP0-HIPE	10,0	9.64	96.4
	PAOx-4AMP5-HIPE	10,0	9.56	95.6
	PAOx-4AMP10-HIPE	10,0	9.67	96.7
	PAOx-4AMP20-HIPE	10,0	9.68	96.8

5.4 Literatura

1. IEDs: the homemade bombs that changed modern war. *Strateg. Comments* 18, 1-4 (2012).
2. Allison, J. Innovation and the improvised explosive device (IED). In *Understanding Terrorism Innovation and Learning: Al-Qaeda and Beyond* (eds Ranstorp, M. & Normark, M.) 53-75 (Routledge, 2015).
3. Anfinson, A. & Al-Dayel, N. Landmines and improvised explosive devices: the lingering terror of the Islamic State. *Stud. Confl. Terror.* 46, 162-182 (2023).
4. Barker, A. D. Improvised explosive devices in Southern Afghanistan and Western Pakistan, 2002-2009. *Stud. Confl. Terror.* 34, 600-620 (2011).
5. Beveridge, A. D. Improvised explosive devices. In *Encyclopedia of Forensic Sciences* (eds Siegel, J. A., Saukko, P. J., & Houck, M. M.) 59-63 (Elsevier Inc., 2013).
6. Blakemore, B. Extremist groups and organisations. In *Extremism, Counter-terrorism and Policing* (eds Blakemore, B. & Awan, I.) 87-102 (Routledge, 2016).
7. Carrabine, E. Crime, culture and the media in a globalizing world. In *The Routledge Handbook of International Crime and Justice Studies* (eds Arrigo, B. & Bersot, H.) 397-419 (Taylor and Francis, 2013).
8. D'Uva, J. & DeTata, D. A. Improvised explosive devices. In *Encyclopedia of Forensic Sciences* (ed Houck, M. M.) 224-231 (Elsevier, 2022).
9. Doyle, S. Improvised explosives. In *Encyclopedia of Forensic Sciences* (eds Siegel, J. A., Saukko, P. J., & Houck, M. M.) 98-103 (Elsevier, 2013).
10. Ferllini, R. Recent conflicts, deaths and simple technologies: The rwandan case. In *The Routledge Handbook of the Bioarchaeology of Human Conflict* (eds Arrigo, B. & Bersot, H.) 641-655 (Taylor and Francis, 2013).
11. Gill, P., Horgan, J. & Lovelace, J. Improvised explosive device: the problem of definition. *Stud. Confl. Terror.* 34, 732-748 (2011).
12. Goodrich, D. C. & Edwards, F. L. Improvised explosive devices. In *Crisis and Emergency Management: Theory and Practice* (ed Farazmand, A.) 189-214 (Taylor and Francis, 2017).
13. Grove, J. An insurgency of things: Foray into the world of improvised explosive devices. *Int. Political Soc.* 10, 332-351 (2016).
14. Laska, P. R. Bombs, IEDs, and explosives: Identification, investigation, and disposal techniques, (CRC Press, 2015).

15. Revill, J. *Improvised explosive devices: the paradigmatic weapon of new wars* (Springer, 2016).
16. Spapens, T. & Duquet, N. Terrorists' acquisition of firearms and explosives: criminal, legal and grey sources. In *The Nexus Between Organized Crime and Terrorism: Types and Responses* (eds Paoli, L., Fijnaut, C., & Wouters, J.) 103-124 (Edward Elgar Publishing, 2022).
17. Forbes, T. P., Krauss, S. T. & Gillen, G. Trace detection and chemical analysis of homemade fuel-oxidizer mixture explosives: Emerging challenges and perspectives. *Trends Anal. Chem.* 131, 116023 (2020).
18. Diaz, D. & Hahn, D. W. Raman spectroscopy for detection of ammonium nitrate as an explosive precursor used in improvised explosive devices. *Spectrochim. Acta A* 233, 118204 (2020).
19. Revilla-Cuesta, A. et al. New fluorescent reporters capable of Ultra-sensitively detecting trinitrotoluene on surfaces: a proof-of-concept for finding hidden nitroaromatics in the workroom. *J Photochem. Photobiol. A* 444, 114911 (2023).
20. Mahbub, P. et al. Rapid and selective screening of organic peroxide explosives using acid-hydrolysis induced chemiluminescence. *Anal. Chim. Acta* 1255, 341156 (2023).
21. Francis, D. P. et al. Machine learning methods for the detection of explosives, drugs and precursor chemicals gathered using a colorimetric sniffer sensor. *Anal. Methods* 15, 2343-2354 (2023).
22. van Damme, I. M. et al. Rapid and on-scene chemical identification of intact explosives with portable near-infrared spectroscopy and multivariate data analysis. *Sensors* 23, 3804 (2023).
23. D'Uva, J. A., DeTata, D. & Lewis, S. W. Source determination of homemade ammonium nitrate using ATR-FTIR spectroscopy, trace elemental analysis and chemometrics. *Forensic Chem.* 28, 100411 (2022).
24. He, N. et al. Identification of inorganic oxidizing salts in homemade explosives using Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectrochim. Acta A* 221, 117164 (2019).
25. Zapata, F., de la Ossa, M. Á. F., Gilchrist, E., Barron, L. & García-Ruiz, C. Progressing the analysis of Improvised Explosive Devices: Comparative study for trace detection of explosive residues in handprints by Raman spectroscopy and liquid chromatography. *Talanta* 161, 219-227 (2016).

26. Collett, G., Ladyman, M., Hazael, R. & Temple, T. The use of a predictive threat analysis to propose revisions to existing risk assessments for precursor chemicals used in the manufacture of homemade explosives (HME). *Heliyon* 7, e08343 (2021).
27. Rarata, G. et al. Hydrogen peroxide (H₂O₂): a review of its use in homemade explosives. *High Energy Mat.* 11, 5-13 (2019).
28. Evans, H. K., Tulleners, F. A. J., Sanchez, B. L. & Rasmussen, C. A. An unusual explosive, triacetone triperoxide (TATP). *J. Forensic Sci.* 31, 1119-1125 (1986).
29. Brauer, G. (ed) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Ferdinand Enke Verlag, 1975).
30. Papiński, A. Explosive potential of energetic mixtures based on hydrogen peroxide *High Energy Mat.* 11, 14-20 (2019).
31. Rarata, G. & Smętek, J. Explosives based on hydrogen peroxide - a historical review and novel applications. *High-Energetic Mat.* 8, 56-62 (2016).
32. Cao, H. Y., Li, Y. S., Wang, G. F. & Dou, X. C. Investigation on colorimetric and fluorescent methods for visual detection of hydrogen peroxide explosive. *J. Instr. Anal.* 40, 1810-1818 (2021).
33. Dutta, A. & Maitra, U. Naked-eye detection of hydrogen peroxide on photoluminescent paper discs. *ACS Sensors* 7, 513-522 (2022).
34. Schulte-Ladbeck, R., Kolla, P. & Karst, U. A field test for the detection of peroxide-based explosives. *Analyst* 127, 1152-1154 (2002).
35. Kuklencz, K. D. & Williams, D. L. An evaluation of modified IMS swabs for the screening of oxidizers and homemade explosives. *Tex. J. Sci.* 60, 299-308 (2008).
36. Sun, D.-W. (ed) *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control* (Academic Press, 2009).
37. Finglas, P. et al. McCance and Widdowson's *The Composition of Foods Integrated Dataset 2015* (Public Health England, 2015).
38. Souci, S. W., Fachmann, W. & Kraut, H. *Food Composition and Nutrition Tables 8 edn*, (MedPharm, 2015).
39. FoodData Central, <https://fdc.nal.usda.gov/index.html> (2023).
40. Pretsch, E., Bühlmann, P. & Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data 4 edn*, (Springer, 2009).
41. Zhen, Y. (ed) *Tea: Bioactivity and Therapeutic Potential* (Taylor & Francis, 2002).

42. Kolonko, K. J., Shapiro, R. H., Barkley, R. M. & Sievers, R. E. Ozonization of caffeine in aqueous solution. *J. Org. Chem.* 44, 3769-3778 (1979).
43. Dalmázio, I., Santos, L. S., Lopes, R. P., Eberlin, M. N. & Augusti, R. Advanced oxidation of caffeine in water: on-line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5982-5988 (2005).
44. Dalmázio, I., Santos, L. S., Lopes, R. P., Eberlin, M. N. & Augusti, R. Advanced oxidation of caffeine in water: on-line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5982-5988 (2005).
45. Rontani, J. F. & Giusti, G. Photosensitized oxidation of phytol in seawater. *J. Photochem. Photobiol. A* 42, 347-355 (1988).
46. Brenna, E. et al. Conversion of oleic acid into azelaic and pelargonic acid by a chemo-enzymatic route. *Molecules* 25, 1882 (2020).
47. Santacesaria, E., Sorrentino, A., Rainone, F., Di Serio, M. & Speranza, F. Oxidative cleavage of the double bond of monoenic fatty chains in two steps: a new promising route to azelaic acid and other industrial products. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2766-2771 (2000).
48. Enferadi Kerenkan, A., Béland, F. & Do, T.-O. Chemically catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids and their derivatives into valuable products for industrial applications: a review and perspective. *Cat. Sci. Technol.* 6, 971-987 (2016).
49. Soutelo-Maria, A., Dubois, J.-L., Couturier, J.-L. & Cravotto, G. Oxidative cleavage of fatty acid derivatives for monomer synthesis. *Catalysts* 8, 464 (2018).
50. Clarke, H. J., O'Sullivan, M. G., Kerry, J. P. & Kilcawley, K. N. Correlating volatile lipid oxidation compounds with consumer sensory data in dairy based powders during storage. *Antioxidants* 9, 338 (2020).
51. Flament, I. *Coffee Flavour Chemistry* (Wiley, 2002).
52. Farah, A. (ed) *Coffee: Production, Quality and Chemistry* (The Royal Society of Chemistry, 2019).
53. Ravindran, P. N., Nirmal Babu, K. & Sivaraman, K. (eds). *Turmeric: The Genus Curcuma* (CRC Press, 2007).
54. Terent'ev, A. O., Borisov, D. A., Vil', V. A. & Dembitsky, V. M. Synthesis of five- and six-membered cyclic organic peroxides: key transformations into peroxide ring-retaining products. *Beilstein J. Org. Chem.* 10, 34-114 (2014).
55. Cox, R. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume VII – Criegee intermediates. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 2020, 1-41 (2020).

56. Schneider, C., Gordon, O. N., Edwards, R. L. & Luis, P. B. Degradation of curcumin: from mechanism to biological implications. *J. Agric. Food. Chem.* 63, 7606-7614 (2015).
57. Esatbeyoglu, T., Ulbrich, K., Rehberg, C., Rohn, S. & Rimbach, G. Thermal stability, antioxidant, and anti-inflammatory activity of curcumin and its degradation product 4-vinyl guaiacol. *Food Funct.* 6, 887-893 (2015).
58. De, A. K. (ed) *Capsicum: The Genus Capsicum* (Taylor & Francis, 2003).
59. Grzegorz Rarata, Paweł Surmacz, Nadtlenek wodoru klasy http jako uniwersalne medium napędowe oraz utleniacz, *Prace Instytutu Lotnictwa Nr 202*
60. Grzegorz Rarata, Paweł Surmacz, The safe preparation of HTP and concentrated H₂O₂ samples, *Transactions Of The Institute Of Aviation ISSN 0509-6669*, 217, p. 116-124, Warsaw 2011
61. National Academies Of Sciences Engineeri, Division On Earth And Life Studies, Board On Chemical Sciences And Technolog, Reducing the Threat of Improvised Explosive Device Attacks by Restricting Access to Explosive Precursor Chemicals, National Academy of Sciences, 2018
62. Hiltmar Schubert, Andrey Kuznetsov, *Detection of Liquid Explosives and Flammable Agents in Connection with Terrorism*, Springer; 2008
63. *Homemade Explosives Recognition Guide, Homemade Explosives, Chemical Components, Manufacturing, Combating Terrorism Technical Support Office (CTTSO) Technical Support Working Group (TSWG)*, 2010
64. *Homemade Explosives 3rd Edition*, Defense Intelligence Agency, 2014
65. Abu Khabbab al Misri, *The Explosives Course*
66. James T. Thurman, *Practical Bomb Scene Investigation 1st Edition*, CRC Press; 1st edition 2016
67. J. T. Fish, R. N. Stout, E. Wallace, *Practical Crime Scene Investigations for Hot Zones (Practical Aspects of Criminal and Forensic Investigations 1st Edition*, CRC Press, 2010
68. Liu J., *Liquid Explosives*, Springer -Verlag Berlin Heidelberg, 2015
69. Urben P G, Pitt M J, *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards 8th Edition*, Elsevier; 8th edition, 2017
70. Pohanish R.P, *Wiley Guide to Chemical Incompatibilities 3rd Edition*, Wiley, New Jersey 2009
71. Turkington R., *Chemicals used for illegal purposes*, Wiley, New Jersey 2010
72. Akram, M.U., Abbas, N., Farman, M., Manzoor, S., Khan, M.I., Osman, S.M., Luque, R., Shanableh, A., 2023. Tumor micro-environment sensitive release of doxorubicin

- through chitosan based polymeric nanoparticles: an in-vitro study. *Chemosphere* 313, 137332. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137332>.
73. Amiri, S., Asghari, A., Harifi-Mood, A.R., Rajabi, M., He, T., Vatanpour, V., 2022. Polyvinyl alcohol and sodium alginate hydrogel coating with different crosslinking procedures on a PSf support for fabricating high-flux NF membranes. *Chemosphere* 308, 136323. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136323>.
74. Anderson, C.R., Rupp, H.S., Wu, W.-H., 2005. Complexities in tetracycline analysis—chemistry, matrix extraction, cleanup, and liquid chromatography. *J. Chromatogr., A* 1075 (1), 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.04.013>.
75. Azhar, U., Zong, C., Wan, X., Xu, A., Yabin, Z., Liu, J., Zhang, S., Geng, B., 2018. Methyl methacrylate HIPE solely stabilized by fluorinated Di-block copolymer for fabrication of highly porous and interconnected polymer monoliths. *Chem. Eur J.* 24 (45), 11619–11626. <https://doi.org/10.1002/chem.201800787>.
76. Babuka, D., Kolouchova, K., Loukotova, L., Sedlacek, O., Groborz, O., Skarkova, A., Zhigunov, A., Pavlova, E., Hoogenboom, R., Hruby, M., Stepanek, P., 2021. Selfassembly, drug encapsulation, and cellular uptake of block and gradient copolymers of 2-Methyl-2-oxazine and 2-n-Propyl/butyl-2-oxazoline. *Macromolecules* 54 (23), 10667–10681. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01794>.
77. Badgajar, D.M., Talawar, M.B., Asthana, S.N., Mahulikar, P.P., 2008. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview. *J. Hazard Mater.* 151 (2), 289–305. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.039>.
78. Badjagbo, K., Sauv'e, S., 2012. Mass spectrometry for trace analysis of explosives in water. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 42 (3), 257–271. <https://doi.org/10.1080/10408347.2012.680332>.
79. Brul'e, T., Granger, G., Bukar, N., Desch'enes-Rancourt, C., Havard, T., Schmitzer, A.R., Martel, R., Masson, J.-F., 2017. A field-deployed surface plasmon resonance (SPR) sensor for RDX quantification in environmental waters. *Analyst* 142 (12), 2161–2168. <https://doi.org/10.1039/C7AN00216E>.
80. Cameron, N.R., 2005. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer* 46 (5), 1439–1449. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.097>.
81. Cegłowski, M., Hoogenboom, R., 2018. Molecularly imprinted poly(2-oxazoline) based on cross-linking by direct amidation of methyl ester side chains. *Macromolecules* 51(16), 6468–6475. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01068>.

82. Cegłowski, M., Schroeder, G., 2015a. Removal of heavy metal ions with the use of chelating polymers obtained by grafting pyridine–pyrazole ligands onto polymethylhydrosiloxane. *Chem. Eng. J.* 259, 885–893. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.058>.
83. Cegłowski, M., Schroeder, G., 2015b. Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 263, 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.047>.
84. Cegłowski, M., Kurczewska, J., Smoluch, M., Reszke, E., Silberring, J., Schroeder, G., 2015. Magnetic scavengers as carriers of analytes for flowing atmospheric pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS). *Analyst* 140 (17), 6138–6144. <https://doi.org/10.1039/C5AN00976F>.
85. Cegłowski, M., Smoluch, M., Reszke, E., Silberring, J., Schroeder, G., 2017. Molecularly imprinted polymers as selective adsorbents for ambient plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (13), 3393–3405. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0281-2>.
86. Cegłowski, M., Kurczewska, J., Ruszkowski, P., Schroeder, G., 2019. Application of paclitaxel-imprinted microparticles obtained using two different cross-linkers for prolonged drug delivery. *Eur. Polym. J.* 118, 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.010>.
87. Cegłowski, M., Schroeder, G., Hoogenboom, R., 2020a. Porous poly(2-oxazoline)-based polymers for removal and quantification of phenolic compounds. *Chem. Mater.* 32 (15), 6425–6436. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01559>.
88. Cegłowski, M., Jerca, V.V., Jerca, F.A., Hoogenboom, R., 2020b. Reduction-responsive molecularly imprinted poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) for controlled release of anticancer agents. *Pharmaceutics* 12 (6), 506.
89. Cegłowski, M., Marien, Y.W., Smeets, S., De Smet, L., D'hooge, D.R., Schroeder, G., Hoogenboom, R., 2022. Molecularly imprinted polymers with enhanced selectivity based on 4-(aminomethyl)pyridine-functionalized poly(2-oxazoline)s for detecting hazardous herbicide contaminants. *Chem. Mater.* 34 (1), 84–96. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02813>.
90. Cetner, W.P., 1986. *Preparatyka Materiałów Wybuchowych I Produktów Pośrednich*. Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa (Poland).
91. Chaudhary, S., Sonkusre, P., Chopra, A., Bhasin, K.K., Suri, C.R., 2019. UV-FIA: UV-induced fluoro-immunochemical assay for ultra-trace detection of PETN, RDX, and TNT. *Anal. Chim. Acta* 1077, 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.05.048>.

92. Denis, E.H., Morrison, K.A., Wharton, S., Phillips, S., Myers, S.C., Foxe, M.P., Ewing, R. G., 2021. Trace explosive residue detection of HMX and RDX in post-detonation dust from an open-air environment. *Talanta* 227, 122124. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122124>.
93. Fawcett-Hirst, W., Temple, T.J., Ladyman, M.K., Coulon, F., 2020. Adsorption behaviour of 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine, 2,4-dinitroanisole and 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one on commercial activated carbons. *Chemosphere* 255, 126848. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126848>.
94. Fytianos, K., Voudrias, E., Kokkalis, E., 2000. Sorption-desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments. *Chemosphere* 40 (1), 3–6. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00214-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00214-3).
95. Ganiga, M., Cyriac, J., 2015. Detection of PETN and RDX using a FRET-based fluorescence sensor system. *Anal. Methods* 7 (13), 5412–5418. <https://doi.org/10.1039/C5AY00416K>.
96. Gierczyk, B., Schroeder, G., Cegłowski, M., 2011. New polymeric metal ion scavengers with polyamine podand moieties. *React. Funct. Polym.* 71 (4), 463–479. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.01.007>.
97. Guć, M., Reszke, E., Cegłowski, M., Schroeder, G., 2020. Construction of plasma ion sources to be applied in analysis of small organic compounds using mass spectrometry. *Plasma Chem. Plasma Process.* 40 (1), 235–260. <https://doi.org/10.1007/s11090-019-10043-4>.
98. Guć, M., Cegłowski, M., Pawlaczyk, M., Kurczewska, J., Reszke, E., Schroeder, G., 2021. Application of FAPA mass spectrometry for analysis of fragrance ingredients used in cosmetics. *Measurement* 168, 108326. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108326>.
99. Haas, R., Schreiber, I., L'ow, E.v., Stork, G., 1990. Conception for the investigation of contaminated munition plants. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 338 (1), 41–45. <https://doi.org/10.1007/BF00322782>.
100. Habib, A., Bi, L., Wen, L., 2021. Simultaneous detection and quantification of explosives by a modified hollow cathode discharge ion source. *Talanta* 233, 122596. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122596>.
101. Hable, M., Stern, C., Asowata, C., Williams, K., 1991. The determination of nitroaromatics and nitramines in ground and drinking water by wide-bore capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 29 (4), 131–135. <https://doi.org/10.1093/chromsci/29.4.131>.

102. Haghseresht, F., Lu, G.Q., 1998. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuel*. 12 (6), 1100–1107. <https://doi.org/10.1021/ef9801165>.
103. Hassan, S.U., Shafique, S., Palvasha, B.A., Saeed, M.H., Raza Naqvi, S.A., Nadeem, S., Irfan, S., Akhter, T., Khan, A.L., Nazir, M.S., Hussain, M., Park, Y.-K., 2023. Photocatalytic degradation of industrial dye using hybrid filler impregnated poly-sulfone membrane and optimizing the catalytic performance using Box-Behnken design. *Chemosphere* 313, 137418. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137418>.
104. Hayashi, S., Togawa, Y., Ashida, J., Nishi, K., Asano, A., Koizumi, T., 2016. Synthesis of π -conjugated porous polymers via direct arylation of fluoroarenes with three-arm triazine. *Polymer* 90, 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.056>.
105. Imhof, A., Pine, D.J., 1997. Stability of nonaqueous emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 192 (2), 368–374. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5020>.
106. Johnson, B.J., Melde, B.J., Charles, P.T., Dinderman, M.A., Malanoski, A.P., Leska, I.A., Qadri, S.B., 2010. Macroporous silica for concentration of nitroenergetic targets. *Talanta* 81 (4), 1454–1460. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.050>.
107. Kim, S., Lee, D., Liu, X., Van Neste, C., Jeon, S., Thundat, T., 2013. Molecular recognition using receptor-free nanomechanical infrared spectroscopy based on a quantum cascade laser. *Sci. Rep.* 3 (1), 1111. <https://doi.org/10.1038/srep01111>.
108. Kurczewska, J., Cegłowski, M., Pecyna, P., Ratajczak, M., Gajęcka, M., Schroeder, G., 2017. Molecularly imprinted polymer as drug delivery carrier in alginate dressing. *Mater. Lett.* 201, 46–49. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.008>.
109. Li, X., Li, Q., Zhou, H., Hao, H., Wang, T., Zhao, S., Lu, Y., Huang, G., 2012. Rapid, on-site identification of explosives in nanoliter droplets using a UV reflected fiber optic sensor. *Anal. Chim. Acta* 751, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.09.022>.
110. Liu, S., 2023. Preparation of nanocellulose grafted molecularly imprinted polymer for selective adsorption Pb(II) and Hg(II). *Chemosphere* 316, 137832. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137832>.
111. Liu, Y.-H., Chiu, Y.-J., Chen, J.-T., 2019a. Hierarchical and spiral polymer structures: direct electrospinning on porous anodic aluminum oxide templates. *Macromol. Chem. Phys.* 220 (15), 1900169 <https://doi.org/10.1002/macp.201900169>.
112. Liu, J., Cui, K., Zhao, Q.-L., Huang, J., Jiang, T., Ma, Z., 2019b. New ABA tri-block copolymers of poly(tert-butylacrylate)-b-poly(2,2,2-trifluoroethylacrylate)-b-poly(tert-butylacrylate):

- synthesis, self-assembly and fabrication of their porous films, spheres, and fibers. *Eur. Polym. J.* 113, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.037>.
113. Liu, Y., Zhang, Y., Niu, J., Nie, L., Huang, S., Liu, H., Yuan, S., Zhou, Q., 2023. Selective fluorescent probe for sensitive determination of bisphenol A based on molecularly imprinted polymers decorated carbon dots derived from citric acid and ethylenediamine. *Chemosphere* 324, 138303. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138303>.
114. Mahyari, M., 2016. Electrochemical determination of picric acid based on platinum nanoparticles–reduced graphene oxide composite. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 96 (15), 1455–1468. <https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1268606>.
115. Manikandan, R., Kavitha, B., Rani, S., Senthil Kumar, N., 2019. Quantification of picric acid on nanosphere polypyrrole modified electrode by stripping voltammetry method. *J. Mexic. Chem. Soc.* 63, 146–154.
116. Mohan, J.M., Amreen, K., Kulkarni, M.B., Javed, A., Dubey, S.K., Goel, S., 2021. Optimized ink jetted paper device for electroanalytical detection of picric acid. *Colloids Surf., B* 208, 112056. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112056>.
117. Nsuamani, M.L., Zolotovskaya, S., Abdolvand, A., Daeid, N.N., Adegoke, O., 2022. Thiolated gamma-cyclodextrin-polymer-functionalized CeFe₃O₄ magnetic nanocomposite as an intrinsic nanocatalyst for the selective and ultrasensitive colorimetric detection of triacetone triperoxide. *Chemosphere* 307, 136108. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136108>.
118. Oka, H., Ito, Y., Matsumoto, H., 2000. Chromatographic analysis of tetracycline antibiotics in foods. *J. Chromatogr., A* 882 (1), 109–133. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01316-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01316-3).
119. Önnnerud, H., Wallin, S., Östmark, H., Menning, D., Ek, S., Ellis, H., K'olhed, M., 2011. Localisation of Threat Substances in Urban Society - LOTUS: a Viable Tool for Finding Illegal Bomb Factories in Cities. SPIE.
120. Pacheco-Londoño, L.C., Warren, E., Gal'an-Freyte, N.J., Villarreal-González, R., Aparicio-Bolaño, J.A., Ospina-Castro, M.L., Shih, W.-C., Hernández-Rivera, S.P., 2020. Midinfrared laser spectroscopy detection and quantification of explosives in soils using multivariate analysis and artificial intelligence. *Appl. Sci.* 10 (12), 4178.
121. Pan, J., Tang, F., Ding, A., Kong, L., Yang, L., Tao, X., Tian, Y., Yang, J., 2015. A small molecule chemosensor for the selective detection of 2,4,6-trinitrophenol (TNP). *RSC Adv.* 5 (1), 191–195. <https://doi.org/10.1039/C4RA07957D>.

122. Park, S., Lee, J., Cho, S.G., Goh, E.M., Lee, S., Koh, S.S., Kim, J., 2013. Mass spectrometric analysis of eight common chemical explosives using ion trap mass spectrometer. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 34 (12), 3659–3664. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.12.3659>.
123. Ponnuvel, K., Banupriya, G., Padmini, V., 2016. Highly efficient and selective detection of picric acid among other nitroaromatics by NIR fluorescent organic fluorophores. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 234, 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.129>.
124. Raoov, M., Mohamad, S., Abas, M.R., 2013. Removal of 2,4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics. *J. Hazard Mater.* 263, 501–516. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.003>.
125. Robidoux, P.Y., Hawari, J., Thiboutot, S., Ampleman, G., Sunahara, G.I., 2001. Chronic toxicity of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) in soil determined using the earthworm (*Eisenia andrei*) reproduction test. *Environ. Pollut.* 111 (2), 283–292. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00070-1).
126. Sahoo, J., lakshmi, D.S., Suresh, E., Subramanian, P.S., 2017. Selective and sensitive detection of picric acid in aqueous, sol-gel and solid support media by Ln(III) probes. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 250, 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.170>.
127. Sedlacek, O., Van Driessche, A., Uvyn, A., De Geest, B.G., Hoogenboom, R., 2020. Poly(2-methyl-2-oxazoline) conjugates with doxorubicin: from synthesis of high drug loading water-soluble constructs to in vitro anti-cancer properties. *J. Contr. Release* 326, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.06.018>.
128. Sedlacek, O., Bardoula, V., Vuorimaa-Laukkanen, E., Gedda, L., Edwards, K., Radulescu, A., Mun, G.A., Guo, Y., Zhou, J., Zhang, H., Nardello-Rataj, V., Filippov, S., Hoogenboom, R., 2022. Influence of chain length of gradient and block copoly(2-oxazoline)s on self-assembly and drug encapsulation. *Small* 18 (17), 2106251. <https://doi.org/10.1002/smll.202106251>.
129. Sener, H., Anilnert, B., Cengiz, S., 2017. A fast method for monitoring of organic explosives in soil: a gas temperature gradient approach in LC-APCI/MS/MS. *Chem.Pap.* 71 (5), 971–979. <https://doi.org/10.1007/s11696-016-0042-2>.
130. Sepehrian, H., Fasihi, J., Khayatzadeh Mahani, M., 2009. Adsorption behavior studies of picric acid on mesoporous MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (14), 6772–6775. <https://doi.org/10.1021/ie801716k>.
131. Shahi, S., Roghani-Mamaqani, H., Hoogenboom, R., Talebi, S., Mardani, H., 2022. Stimuli-responsive covalent adaptable hydrogels based on homolytic bond dissociation and chain

- transfer reactions. *Chem. Mater.* 34 (2), 468–498. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03678>.
132. Sharma, V., Paramasivam, G., Vergaelen, M., Hoogenboom, R., Sundaramurthy, A., 2021. Tannic acid-stabilized self-degrading temperature-sensitive poly(2-n-propyl-2-oxazoline)/gellan gum capsules for lipase delivery. *ACS Appl. Bio Mater.* 4 (9), 7134–7146. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00697>.
133. Sheng, D., Ying, X., Li, R., Cheng, S., Zhang, C., Dong, W., Pan, X., 2022. Polydopamine-mediated modification of ZIF-8 onto magnetic nanoparticles for enhanced tetracycline adsorption from wastewater. *Chemosphere* 308, 136249. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136249>.
134. Shyamal, M., Das, D., Giri, P.K., Maity, S., Misra, A., 2019. Aggregation-induced emission-based highly selective ‘turn-off’ fluorogenic chemosensor for robust quantification of explosive picric acid in aqueous and solid states. *Mater. Today Chem.* 14, 100193 <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.012>.
135. Sleiman, J.B., Perraud, J.B., Bousquet, B., Palka, N., Guillet, J.P., Mounaix, P., 2015. Chemical Imaging and Quantification of RDX/PETN Mixtures by PLS Applied on Terahertz Time-Domain Spectroscopy, 2015 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. IRMMW-THz), p. 1, 1.
136. Slor, G., Olea, A.R., Pujals, S., Tigrine, A., De La Rosa, V.R., Hoogenboom, R., Albertazzi, L., Amir, R.J., 2021. Judging enzyme-responsive micelles by their covers: direct comparison of dendritic amphiphiles with different hydrophilic blocks. *Biomacromolecules* 22 (3), 1197–1210. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01708>.
137. Smoluch, M., Ceglowski, M., Kurczewska, J., Babij, M., Gotszalk, T., Silberring, J., Schroeder, G., 2014. Molecular scavengers as carriers of analytes for mass spectrometry identification. *Anal. Chem.* 86 (22), 11226–11229. <https://doi.org/10.1021/ac502776z>.
138. Taefi, Z., Ghasemi, F., Hormozi-Nezhad, M.R., 2020. Selective colorimetric detection of pentaerythritol tetranitrate (PETN) using arginine-mediated aggregation of gold nanoparticles. *Spectrochim. Acta* 228, 117803. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117803>.
139. Talmage, S.S., Opresko, D.M., Maxwell, C.J., Welsh, C.J.E., Cretella, F.M., Reno, P.H., Daniel, F.B., 1999. Nitroaromatic munition compounds: environmental effects and screening values. In: Ware, G.W. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*:

- Continuation of Residue Reviews. Springer New York, New York, NY, pp. 1–156.
https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6427-7_1.
140. Tammina, S.K., Rhim, J.-W., 2023. Carboxymethylcellulose/agar-based functional film incorporated with nitrogen-doped polyethylene glycol-derived carbon dots for active packaging applications. *Chemosphere* 313, 137627.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137627>.
141. Toal, S.J., Trogler, W.C., 2006. Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *J. Mater. Chem.* 16 (28), 2871–2883. <https://doi.org/10.1039/B517953J>.
142. Tsai, W.-H., Huang, T.-C., Huang, J.-J., Hsue, Y.-H., Chuang, H.-Y., 2009. Dispersive solid-phase microextraction method for sample extraction in the analysis of four tetracyclines in water and milk samples by high-performance liquid chromatography with diode-array detection. *J. Chromatogr., A* 1216 (12), 2263–2269.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.034>.
143. Uslu, H., Demir, G., 2010. Adsorption of picric acid from aqueous solution by the weakly basic adsorbent amberlite IRA-67. *J. Chem. Eng. Data* 55 (9), 3290–3296.
<https://doi.org/10.1021/je100088u>.
144. Üzer, A., Yalçın, U., Can, Z., Erçağ, E., Apak, R., 2017. Indirect Determination of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) with a gold nanoparticles based colorimetric sensor. *Talanta* 175, 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.049>.
145. Wu, D., Xu, F., Sun, B., Fu, R., He, H., Matyjaszewski, K., 2012. Design and preparation of porous polymers. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 112 (7), 3959–4015.
<https://doi.org/10.1021/cr200440z>.
146. Xu, Y., Jin, S., Xu, H., Nagai, A., Jiang, D., 2013. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application. *Chem. Soc. Rev.* 42 (20), 8012–8031.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60160A>.
147. Yang, W., Huang, C., Shen, X., 2022. Water-compatible Janus molecularly imprinted particles with mouth-like opening: rapid removal of pharmaceuticals from hospital effluents. *Chemosphere* 304, 135350.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135350>.
148. Zandieh, O., Kim, S., 2016. Multi-modal, Ultrasensitive Detection of Trace Explosives Using MEMS Devices with Quantum Cascade Lasers. SPIE.
149. Zhang, X., Jiang, X., Zhu, X., Kong, X.Z., 2020. Effective enhancement of Cu ions adsorption on porous polyurea adsorbent by carboxylic modification of its terminal amine groups.

- | | | | | | |
|------|---|-------------|--------|------|---------|
| | React. | Funct. | Polym. | 147, | 104450 |
| | https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104450 . | | | | |
| 150. | Zhang, Q., Liu, Q., He, P., 2023. Fully optimized new sensitive electrochemical device for the selective determination of 6-thioguanine anticancer drug in wastewater and biological samples. | | | | |
| | | Chemosphere | | 330, | 138634. |
| | https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138634 . | | | | |
| 151. | Jai Prakash Agrawal, High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Wiley – VCH, 2010 | | | | |
| 152. | Homemade Explosives 3rd Edition, Defense Intelligence Agency, 2014 | | | | |
| 153. | Liu J., Liquid Explosives, Springer -Verlag Berlin Heidelberg, 2015 | | | | |

6 Podsumowanie

Przewodnym tematem pracy była problematyka improwizowanych materiałów wybuchowych tzw. HomeMade Explosives (HME) w ujęciu chemicznym. Badania tego zagadnienia zostały podzielone na dwie główne części. Pierwsza dotyczyła analizy dostępności informacji przedstawiających metody otrzymywania HME, ich weryfikacji oraz problematyki działań instytucji odpowiedzialnych za bezpieczeństwo państwa w przedmiotowym zakresie. Jako drugi kierunek badań wybrano problematykę analizy improwizowanych materiałów wybuchowych opartych na mieszaninach stężonego nadtlenu wodoru oraz składnikach spożywczych, oraz badania możliwości zastosowania funkcjonalnych adsorbentów w detekcji różnych materiałów wybuchowych w próbkach środowiskowych za pomocą techniki FAPA-MS.

Pierwsze zagadnienie wynikało bezpośrednio z założeń projektu, realizowanego w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” (MEiN RP). Początkowym etapem badań była próba weryfikacji możliwości pozyskania informacji, pozwalających na produkcję improwizowanych materiałów wybuchowych oraz ich prekursorów. Wnioski z przeprowadzonej kwerendy pokazują, iż istnieje ogromny dostęp do informacji dotyczących HME, niezależnie od poziomu wiedzy i doświadczenia osoby poszukującej tego typu informacji. Co ciekawe, informacje przyjmują formę opracowań zarówno amatorskich jak i naukowych. Kompilacja obydwu rodzajów źródeł daje efekt synergii, co znacznie pogłębia wiedzę na ten temat. Paradoksalnie, opracowania posiadające formę książek, dostępne są w wielu księgarniach internetowych, gdzie można je bezproblemowo zakupić. Co więcej, na stronach internetowych firm sprzedających pomoce dydaktyczne dla służb odpowiadających za bezpieczeństwo, opublikowane są katalogi przedstawiające atrapy urządzeń wybuchowych i zestawów treningowych, pozwalające na budowę całych laboratoriów HMEs w celach szkoleniowych. Przedmiotowe opisy przyjmują formę wykazów zawartego sprzętu potrzebnego do wytwarzania oraz opakowań z opisami konkretnych substancji chemicznych. Znaczną część opracowań dostępnych w sieci stanowią odtajnione podręczniki wojskowe oraz służb specjalnych, w których opisywane są metody pozyskiwania HME do celów dywersyjnych i sabotażowych. Dodatkowo, poszukując informacji tego typu, można trafić na otwarte fora internetowe, gdzie podawane są informacje na wszystkich możliwych poziomach zawansowania. W źródłach tego typu istnieje również bogata i skrupulatnie opisana gałąź tematyki dotyczącej detekcji materiałów wybuchowych, w tym HME. Podczas przeszukiwania zasobów Internetu, bez żadnego problemu można trafić na strony, w których powyższe publikacje i opracowania są zebrane i pogrupowane na poszczególne

katégorie, a ich pozyskanie zamyka się w maksymalnie kilku „kliknięciach”. Podczas analizy źródeł pozyskano kilkaset różnego rodzaju opracowań, w których podane informacje potwierdzają się wzajemnie. Należy podkreślić, że nawet pobieżne poznanie podstaw otrzymywania improwizowanych materiałów wybuchowych i budowania na ich bazie urządzeń wybuchowych, i późniejsza aktywacja wyobraźni i inwencji twórczej pozwala sprawcy na pomijanie dokładnej analizy dostępnych informacji i procedur. Podczas analizy przedmiotowej tematyki zauważono praktycznie nieograniczone możliwości otrzymywania różnego rodzaju improwizowanych materiałów wybuchowych, co spowodowało zawężenie zakresu opracowania oraz wytypowanie części HMEs do dalszych badań. Materiały wybuchowe, których właściwości potwierdzono wielokrotnie w wielu publikacjach naukowych i które są dobrze znane funkcjonariuszom służb, zajmującym się bezpieczeństwem chemicznym i pirotechniką, pominięto. Przebadano improwizowane materiały wybuchowe, których właściwości nie były dotychczas opisane wystarczająco. Badania poligonowe opierały się na testowaniu materiałów wybuchowych wytworzonych na bazie azotanu(V) amonu, chloranu(V) potasu, nitrometanu i stężonego nadtlenku wodoru. Azotan(V) amonu pozwala na wytwarzanie improwizowanych materiałów wybuchowych z glinem i magnezem o różnych gradacjach, nitrometanem czy też cukrem pudrem. Chloran(V) potasu umożliwia produkcję mieszanin wybuchowych o plastycznych konsystencjach, w których składnikami były m.in.: pasta do butów, masło orzechowe, smalec, nafta, olej do smażenia i inne. Badano metody podnoszenia wrażliwości nitrometanu na pobudzenie impulsem detonacyjnym. Badania pokazały możliwość uczulania tego związku różnymi aminami w stanie czystym, tj. etyloamina czy też anilina, jednakże ten sam efekt uzyskano za pomocą utwardzaczy tworzyw sztucznych, wody amoniakalnej, a nawet papieru toaletowego lub wkładu chłonnego pieluch dziecięcych. Stężony nadtlenek wodoru (ok. 60%) pozwala na uzyskanie mieszanin opisywanych jako HPOM (*ang.* hydrogen peroxide organic matter/material), w których składnikami mogą być produkty spożywcze, tj. kawa, herbata, cynamon, kakao, papryka, kurkuma, mak, liście melisy czy kaszka mleczna dla dzieci. Wyniki badań wraz z podstawowymi informacjami dotyczącymi problematyki improwizowanych materiałów wybuchowych przedstawiono w formie poradnika dla służb. Wytypowane mieszaniny HPOM stanowiły przedmiot kolejnych badań, w których analizowano wpływ nadtlenku wodoru na składniki spożywcze w celu wytypowania markerów, mogących mieć zastosowanie w działaniach śledczych. Przyjęty tok badań zakładał zróżnicowanie czasowe kontaktu H₂O₂ ze składnikami spożywczymi. Składniki spożywcze: herbatę, kawę, kurkumę i paprykę czerwoną oraz wytworzone na ich bazie mieszaniny HPOM badano, wykorzystując

spektrometrię w podczerwieni (FT-IR) oraz chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS). Różnice uzyskanych widm IR mieszanin HPOM, w porównaniu z czystymi składnikami spożywczymi, są niewielkie i niecharakterystyczne, dlatego prosta analiza FT-IR badanego materiału nie pozwala na rozpoznanie próbek artykułów spożywczych będących składnikiem mieszanin wybuchowych opartych na sproszkowanych artykułach spożywczych i nadtlenu wodoru. Dlatego najczęściej stosowane metody oceny ryzyka *in situ*, czyli spektroskopia Ramana lub FT-IR z użyciem przenośnych analizatorów podczerwieni, ma zastosowanie jedynie do potwierdzania obecności nadtlenu wodoru. W przypadku zastosowania techniki GC-MS uzyskano wyniki pozwalające za zastosowanie jej w analizie przedmiotowych mieszanin. Ekstrakt z czarnej herbaty poddanej działaniu H₂O₂ zawiera m.in. kofeinę i produkt jej utleniania – kwas dimetyloparabanowy (DMPA). Nie tworzy się on w czarnej herbacie podczas przechowywania w kontakcie z powietrzem, zarówno w postaci suchej, jak i mokrej. Dlatego stosunek stężeń: $[DMPA]/([DMPA]+[kofeina])$ dobrze koreluje z czasem reakcji. Ponieważ H₂O₂ jest stosowany w HME w ilości stanowiącej znaczny nadmiar w stosunku do kofeiny, reakcję można przybliżyć za pomocą modelu kinetycznego *pseudo*-pierwszego rzędu. Ze względu na dalszy rozkład DMPA, stosunek $[DMPA]/([DMPA]+[kofeina])$ jest dobrym prognostykiem czasu utleniania dla próbek traktowanych nadtlentkiem wodoru przez 2 dni lub krócej. W przypadku kawy najlepszymi wskaźnikami wskazującymi, że kawa została zmieszana ze stężonym nadtlentkiem wodoru, jest zmniejszenie stosunku kwasu linolenowego do kwasu palmitynowego oraz stosunku kofeiny do kwasu palmitynowego. Najbardziej charakterystycznymi markerami HME na bazie mieszanin kurkumy z H₂O₂ jest brak α -turmeronu i jedynie śladowe ilości β -turmeronu (kurlonu). Dlatego zmniejszające się stężenia α -turmeronu i β -turmeronu (kurlonu) można wykorzystać do oszacowania czasu kontaktu kurkumy z nadtlentkiem wodoru. W przypadku papryki najbardziej charakterystyczną cechą poddania jej działaniu H₂O₂ jest malejący stosunek zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych do całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych. Kolejny problemem poruszonym w pracy był potencjalny negatywny wpływ materiałów wybuchowych na środowisko. O ile mieszaniny typu HPOM opierają się głównie na składnikach naturalnych i nadtlenu wodoru, co sugeruje ich niski wpływ na środowisko, to materiały wybuchowe typu wojskowego oraz cywilnego produkowane komercyjnie, jak i te, produkowane nielegalnie w improwizowany sposób, stanowią szeroki zbiór różnego rodzaju związków chemicznych i mogą stanowić zagrożenie, nie tylko z powodu właściwości wybuchowych, ale również z przyczyn negatywnego oddziaływania na ekosystemy. Dlatego zaproponowano wykorzystanie funkcjonalnych adsorbentów polimerowych w celu

przygotowania próbek środowiskowych do badania poprzez zateżanie. Opracowano syntezę funkcjonalnych adsorbentów porowatych, wykorzystując krótkołańcuchowe poli(2-oksazoliny) funkcjonalizowane łańcuchami bocznymi 4-aminometylopirydyny (4-AMP). Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane; różniły się istotnie, obok zawartości reszt 4-AMP, powierzchnią właściwą. Zbadano adsorpcję przedstawicieli głównych grup substancji wybuchowych, tj. kwas pikrynowego, heksogenu i pentrytu, na otrzymanych materiałach porowatych. Adsorpcja wszystkich badanych substancji wybuchowych przebiegała zgodnie z modelem izotermy Langmuira, przy czym wzrost porowatości miał znaczący wpływ na maksymalną pojemność adsorpcyjną danego materiału. Adsorpcja była najbardziej skuteczna, gdy pH roztworu wynosiło 6. Najwyższą maksymalną pojemność adsorpcji zaobserwowano dla kwasu pikrynowego, następnie dla PETN, a najniższą dla RDX. Kinetyka adsorpcji wykazała, że proces adsorpcji opisywany jest przez model *pseudo*-drugiego rzędu. Szybkość adsorpcji badanych adsorbatów jest największa dla kwasu pikrynowego, najniższa dla PETN. Badanie parametrów termodynamicznych wykazało, że dla wszystkich substancji wybuchowych adsorpcja jest procesem endotermicznym, napędzanym wzrostem entropii a zwiększanie temperatury sprzyja procesowi adsorpcji. Badania dotyczące ponownego wykorzystania adsorbentów wykazały, że spadek pojemności adsorpcji po 5 cyklach adsorpcji/desorpcji wynosił mniej niż 10%, co pokazuje możliwości ponownego wykorzystywania opisanych polimerów. Wykazano także, że otrzymane adsorbenty są skutecznymi materiałami do ilościowego oznaczania substancji wybuchowych poprzez bezpośrednie skojarzenie ze spektrometrią masową z jonizacją FAPA. Dla kwasu pikrynowego, substancji, która była adsorbowana w największej ilości i z najwyższą selektywnością, granice wykrywalności (LOD) były 20-krotnie lepsze w porównaniu do bezpośredniej analizy roztworu analitów. Praktyczne zastosowanie opisanej techniki analitycznej przedstawiono podczas analizy próbki wody rzecznej zanieczyszczonej badanymi substancjami wybuchowymi i potwierdziło, że efekty matrycowe nie mają istotnego wpływu na uzyskane wyniki. Można więc stwierdzić, że uzyskane adsorbenty porowate z poli(2-oksazoliny) mogą być skutecznie wykorzystywane do selektywnej adsorpcji różnych substancji wybuchowych, a następnie do ich ilościowego oznaczania w próbkach środowiskowych przy użyciu techniki FAPA-MS. Rozwiązanie to może mieć duże zastosowanie w ocenie skażenia środowiska pozostałościami materiałów wybuchowych, pochodzących z ich produkcji, badań oraz unieszkodliwiania. Dodatkowo, połączenie przedmiotowej metody z elementami działań śledczych pozawala na typowanie potencjalnych miejsc nielegalnej produkcji materiałów wybuchowych oraz profilowania ich rodzaju.