

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Zastosowanie elektroforezy kapilarnej do oznaczania wybranych jonów nieorganicznych w pozostałościach po przemianie wybuchowej materiałów pirotechnicznych

DARIUSZ WIDEL¹, ŁUKASZ SMAGACZ², MICHAŁ KLEPACZ²

¹UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, INSTYTUT CHEMII

²LABORATORIUM KRYMINALISTYCZNE KOMENDY WOJEWÓDZKIEJ POLICJI W KIELCACH

Słowa kluczowe: materiały pirotechniczne, elektroforeza kapilarna, jony nieorganiczne

STRESZCZENIE:

Zastosowano metodę elektroforezy kapilarnej (CE) do oznaczenia jakościowego i ilościowego jonów: ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ w pozostałościach po przemianie wybuchowej materiałów pirotechnicznych. Po wybuchu petardy hukowej FP3 i petardy wojskowej pobrano próbki gleby z miejsca wybuchu i poddano je ekstrakcji, a następnie analizie metodą CE. Wyznaczone granice oznaczalności wynosiły od 0,78 mg/l dla K^+ do 3,12 dla NO_3^- . Metoda CE pozwoliła na rozróżnienie materiałów pirotechnicznych na podstawie oznaczenia wybranych jonów w pozostałościach po wybuchu.

Application of capillary electrophoresis for selected inorganic ions determination after explosive transformation of pyrotechnic materials

Keywords: pyrotechnic materials, capillary electrophoresis, inorganic anions

ABSTRACT:

Capillary electrophoresis (CE) method was applied for qualitative and quantitative determination of ions: ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , in pyrotechnic materials after explosive transformation. After explosion of fire-cracker with black powder and military fire-cracker, soil samples from explosion area were collected, extracted and analyzed by CE method. Determined limits of quantifications were from 0.78 mg/L for K^+ to 3.12 for NO_3^- . The CE method allowed to distinguish pyrotechnic materials on the basis of selected ions determination in pyrotechnic materials residues.

1. WSTĘP

Jednym z wielu problemów współczesnego świata staje się nasilenie działalności terrorystycznej. Terrorysty w swoich działaniach często wykorzystują różnego rodzaju materiały pirotechniczne. Im łatwiejszy jest dostęp do materiału pirotechnicznego i prostsza metoda jego konstrukcji, tym częściej jest on wykorzystywany w atakach terrorystycznych. Materiały pirotechniczne są też bardzo często wykorzystywane przez różnego rodzaju grupy przestępcze [1, 2]. W ostatnim czasie nasiliła się liczba przestępstw z wykorzystaniem mieszanin pirotechnicznych w różnego rodzaju ładunkach wybuchowych. Mieszanki i materiały pirotechniczne są to z reguły dwuskładnikowe mieszaniny mechaniczne utleniaczy (nośników tlenu) i substancji palnych w postaci związków organicznych lub innych paliw, takich jak fosfor czerwony, proszki metali, węgiel, siarka. **W mieszaninach pirotechnicznych płomiennych i termitowych jako substancje palne stosuje się: magnez, aluminium, ich stopy** i mieszaniny, zaś w dymnych – głównie związki organiczne. Azotany, chlorany i nadchlorany stanowią główne utleniacze w masach pirotechnicznych płomiennych, tlenki metali – w mieszaninach dymnych. Do składu mieszanin pirotechnicznych wprowadza się różnego rodzaju dodatki, takie jak: sole nadające barwę płomieniowi (sole baru – barwę zieloną, strontu – czerwoną, sodu – żółtą, miedzi – niebieską), barwniki organiczne do dymów kolorowych, lepiszcze (szelak, kalafonia, guma arabska, żywice syntetyczne). Podstawowym rodzajem przemiany wybuchowej mieszanin pirotechnicznych jest szybkie spalanie (deflagacja). Wiele mieszanin przy odpowiednim pobudzeniu ulega również detonacji. Efekt pirotechniczny, w tym prędkość spalania, zależy od technologii przygotowania – stopnia rozdrobnienia składników masy, ich czystości, dokładności wymieszania, a także od gęstości zaprasowania. Większość mas, zwłaszcza zawierających chlorany i nadchlorany, ma własności wybuchowe. Stosuje się je w technice wojskowej do elaboracji pocisków, rakiet, bomb, naboju sygnałowych, środków pozorujących (petardy) i szkoleniowych [3-6].

Jest wiele metod analitycznych wykorzystywanych do oznaczania substancji w pozostałościach materiałów pirotechnicznych: chromatografia jonowa (IC) [7], chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS) [8, 9], skaningowa mikrosko-

pia elektronowa sprzężona ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX) [10], spektroskopia w podczerwieni (IR) [9], elektroforeza kapilarna (CE) [11, 12].

W przypadku oznaczania jonów nieorganicznych metodą elektroforezy kapilarnej stosuje się detekcję „pośrednią” zwaną z angielskiego *indirect UV detection*, ze względu na to, że wiele jonów nie absorbuje promieniowania w zakresie UV i Vis. Metoda z detekcją „pośrednią” polega na dodaniu do buforu podstawowego, służącego do rozdzielania analitów, substancji absorbującej promieniowanie UV, o takim samym ładunku jak oznaczane jony. Dodana substancja spełnia rolę czynnika wizualizującego. Kiedy oznaczane jony przechodzą przez okno detekcji, są zarejestrowane jako piki ujemne względem substancji absorbującej promieniowanie UV, dodanej do roztworu. Przez odwrócenie sygnału i długości fali odniesienia detektora otrzymywany jest dodatni sygnał. Powierzchnia otrzymanego piku jest proporcjonalna do stężenia oznaczanego jonu. Szybkość migracji substancji absorbującej promieniowanie UV musi być bardzo podobna do szybkości migracji oznaczanego jonu, w przeciwnym razie pik oznaczanego jonu może być zniekształcony, a czułość metody bardzo niska [13].

Ze względu na fakt, że niektóre utleniacze wykorzystywane w mieszaninach pirotechnicznych (takie jak np. azotan amonu) wykorzystywane są jako nawóz chemiczny, przy analizie pozostałości powybuchowych bardzo ważne jest pobranie i przebadanie próbki kontrolnej, która wykluczy obecność nawozów chemicznych wykorzystywanych do uprawy roślin a mogących stanowić składniki mieszanin pirotechnicznych [3, 4].

Celem pracy było zastosowanie elektroforezy kapilarnej do oznaczenia jakościowego i ilościowego jonów: ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ w pozostałościach materiałów pirotechnicznych po przemianie wybuchowej.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 Materiały i aparatura

W celu przygotowania roztworów wzorcowych wybranych jonów nieorganicznych rozpuszczono sole: KClO_4 , KClO_3 , NH_4NO_3 oraz KNO_3 (cz.d.a. firmy Chempur, Polska) w wodzie dejonizowanej. Do analizy metodą CE zastosowano aparaturę firmy Beckman Coulter (USA), model P/ACE MDQ z detektorem UV-Vis. Do oznaczenia wybranych

anionów i kationów zastosowano zestawy odczynników Cation i Anion Analysis Kit (nr A53540 i A53537) firmy Beckman Coulter. Zestawy te zawierały odczynniki do kondycjonowania i płukania kapilary oraz rozdzielania i oznaczania wybranych anionów i kationów: woda dejonizowana, bufor boranowy, 0,1M NaOH, 0,1M HCl i inne, nieopisane szczegółowo przez producenta. Wybrane jony nieorganiczne oznaczano w pozostałościach następujących materiałów wybuchowych: petarda hukowa FP3 z czarnym prochem (Rys. 1) i petarda wojskowa z zapalnikiem lontowym (Rys. 2).



Rysunek 1 Petarda hukowa FP3 przygotowana do odpalenia (fot. autora)

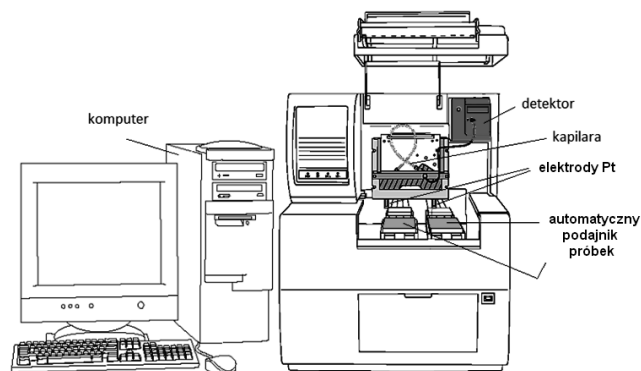


Rysunek 2 Oryginalna petarda wojskowa z zapalnikiem lontowym (fot. autora)

2.2 Elektroforeza kapilarna

Do oznaczania jakościowego i ilościowego wybranych jonów zastosowano metodę elektroforezy kapilarnej z detekcją UV-Vis. Schemat aparatury przedstawiono na Rysunku 3. Zastosowano kapi-

larę kwarcową o długości 60,2 cm i średnicy wewnętrznej 75 mm. Kapilarę poddano kolejno płu-



Rysunek 3 Schemat aparatury do elektroforezy kapilarnej [14]

kaniu i kondycjonowaniu wodą dejonizowaną, roztworem 0,1M NaOH oraz buforem boranowym. Oznaczanie anionów i kationów wykonano w tej samej kapilarze, ale w trakcie osobnych analiz. Podczas analizy anionów i kationów zastosowano napięcie 30 kV przez 5 minut. Elektroforegramy anionów zarejestrowano przy długości fali 254 nm, a kationów – 200 nm, stosując metodę detekcji w trybie „pośrednim”.

2.3 Przygotowanie roztworu wzorcowego i wyznaczenie funkcji kalibracyjnych

Roztwór wzorcowy przygotowano przez rozpuszczenie soli zawierających oznaczane jony (ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ , K^+) w wodzie dejonizowanej, uzyskując stężenie 20 mg/l każdego jonu. Następnie roztwór wzorcowy rozcieńczono wodą dejonizowaną w celu przygotowania pięciu roztworów o różnych stężeniach każdego jonu, w zakresach podanych w Tabeli 1. Każdy roztwór poddano trzykrotnej analizie metodą CE. Wyznaczono funkcje kalibracyjne oraz zakresy liniowości dla każdego z oznaczanych jonów, a także współczynniki regresji liniowej R^2 (Tab. 1). Określono również granicę wykrywalności: LOD (poziom sygnału trzy razy wyższy od średniej amplitudy szumu) i granicę oznaczalności: LOQ ($\text{LOQ} = 3 \times \text{LOD}$).

Tabela 1 Parametry dotyczące kalibracji metody CE

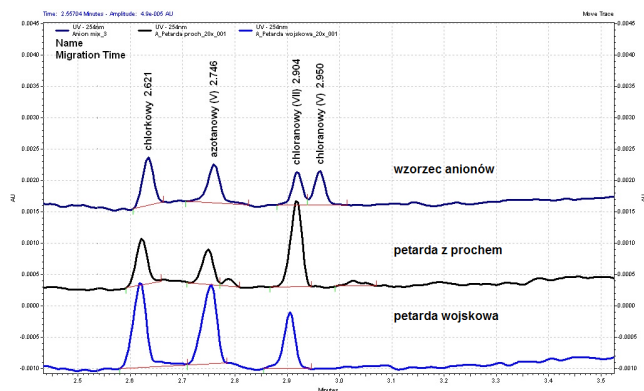
oznaczany jon	zakres liniowości [mg/l]	R^2	równanie prostej	LOD [mg/l]	LOQ [mg/l]
NO_3^-	3,12 – 50,0	0,995	$y = 0,015x - 1,396$	1,04	3,12
ClO_4^-	1,56 – 25,0	0,999	$y = 0,012x - 2,275$	0,52	1,56
ClO_3^-	1,56 – 25,0	0,996	$y = 0,009x - 1,072$	0,52	1,56
NH_4^+	2,50 – 20,0	0,998	$y = 0,002x - 0,747$	0,83	2,50
K^+	0,78 – 25,0	0,999	$y = 0,001x - 0,259$	0,26	0,78

2.4 Przygotowanie rzeczywistych próbek materiałów wybuchowych

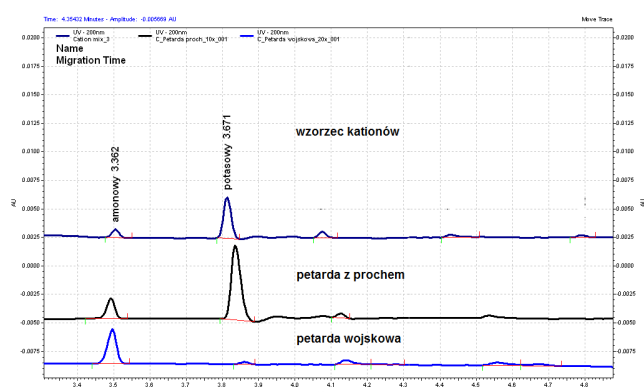
W celu oznaczenia wybranych jonów w pozostałościach materiałów pirotechnicznych dokonano ich kontrolowanego wybuchu, a następnie pobrano próbki po wybuchu i wykonano ekstrakcję ciała stałe – ciecz. Petardę wojskową, z zapalnikiem lontowym, odpalono za pomocą potarcia o draskę od zapalek. Petardę hukową FP3, z lontem typu „wisco”, odpalono zapalnikami. Obie petardy po odpaleniu pozostawiono na podłożu i oddalono się na odległość około 10 metrów. Następnie z miejsc wybuchów pobrano do słoików typu „twist off” o pojemności 900 ml po 150 g mieszaniny gleby z fragmentami petard i dodano po 200 ml wody destylowanej. Słoiki zakręcono i wytrząsano przez 20 minut, a następnie pozostawiono do dekantacji. Kolejnym krokiem było przesączenie wodnego roztworu po dekantacji przez filtr papierowy i poddanie otrzymanej próbki analizie CE. Otrzymane wodne ekstrakty będą nazywane dalej próbkami rzeczywistymi. Pobrano również próbkę kontrolną gleby przed wybuchem petard w celu sprawdzenia ewentualnej obecności oznaczanych jonów w miejscu wybuchu jeszcze przed nim. Próbkę tę przygotowano do analizy CE w taki sam sposób jak próbki po wybuchu petard.

3. WYNIKI I ICH DISKUSJA

Pierwsze analizy CE próbek rzeczywistych (po wybuchu petard) pokazały, że stężenie oznaczanych jonów jest dużo wyższe niż zakres stężeń, dla którego przeprowadzono kalibrację. Próbki rzeczywiste rozcieńczono wodą dejonizowaną 20 razy. Przeprowadzono również analizę próbki pobranej przed detonacją w celu oznaczenia poziomu tła. Stwierdzono, że w próbce gleby przed detonacją znajdują się jony: NO_3^- o stężeniu 56,90 mg/l, NH_4^+ o stężeniu 22,10 mg/l oraz K^+ o stężeniu 14,92 mg/l. Przeprowadzono analizy wodnych ekstraktów po wybuchu petardy hukowej FP3 i petardy wojskowej. Na podstawie porównania czasów migracji jonów w roztworze wzorcowym oznaczono jakościowo jony w próbkach rzeczywistych. Elektroforegramy z oznaczonymi anionami i kationami wzorców i próbek rzeczywistych przedstawiono na Rysunkach 4 i 5.

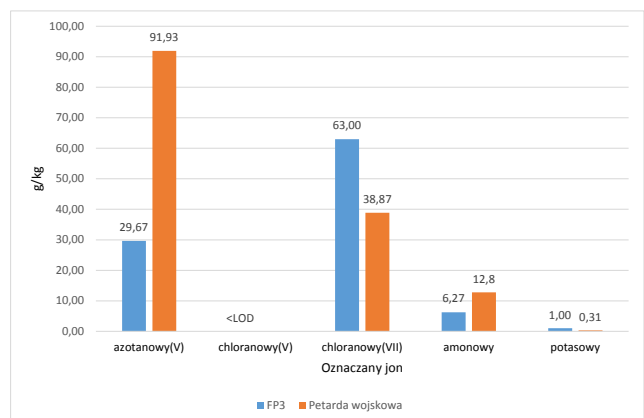


Rysunek 4 Elektroforegram anionów w roztworze wzorcowym i próbkach rzeczywistych



Rysunek 5 Elektroforegram kationów w roztworze wzorcowym i próbkach rzeczywistych

Na przedstawionych elektroforegramach (Rys. 4 i 5) widać, że czasy migracji oznaczanych anionów wynoszą mniej niż 3 minuty, a kationów mniej niż 4 minuty. Na podstawie wyznaczonych funkcji kalibracyjnych oznaczono ilościowo wybrane jony w próbkach rzeczywistych, odejmując ilość jonów zawartych w glebie przed wybuchem petard. Stężenia jonów podano w przeliczeniu na 1 kg gleby i przedstawiono na wykresie (Rys. 6).



Rysunek 6 Wykres przedstawiający stężenie oznaczonych jonów wyrażone w gramach na 1 kilogram próbki gleby

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że stężenie anionów NO_3^- w próbce petardy wojskowej jest trzykrotnie wyższe niż w próbce petardy z czarnym prochem. Stężenie ClO_4^- w próbce petardy wojskowej jest prawie dwukrotnie niższe niż w próbce petardy hukowej FP3. Stężenie anionów ClO_3^- w przypadku obu próbek jest poniżej granicy oznaczalności. Ilość NH_4^+ w próbce petardy hukowej FP3 jest dwukrotnie niższa niż w próbce petardy wojskowej, natomiast ilość K^+ jest trzykrotnie wyższa w próbce petardy hukowej FP3 niż wojskowej. Generalnie petarda wojskowa zawiera większą ilość jonów NO_3^- i NH_4^+ niż petarda hukowa FP3.

4. WNIOSKI

Metoda elektroforezy kapilarnej nadaje się do oznaczania wybranych jonów w pozostałościach po wybuchu petard. Czas migracji jonów jest bardzo krótki i wynosi poniżej 3 minut dla anionów i 4 minut dla kationów. Wyznaczone wartości LOD

i LOQ pozwalają na oznaczanie niewielkich ilości wybranych jonów w próbkach po przemianie wybuchowej materiałów pirotechnicznych, rzędu ppm. Na podstawie uzyskanych wyników możliwa jest identyfikacja i rozróżnienie dwóch podobnych materiałów pirotechnicznych (petard). Nadmienić należy, że chociaż oznaczanie prostych kationów i anionów nieorganicznych za pomocą elektroforezy kapilarnej jest znane od lat 90. XX wieku, to metoda ta nie jest wykorzystywana w badaniach kryminalistycznych wykonywanych przez laboratoria policyjne na terenie Polski. Przypomnienie i niejako zaadaptowanie jej do badań kryminalistycznych materiałów wybuchowych na bazie nieorganicznych składników będzie mogło przyczynić się do odkrycia jej na nowo przez polską kryminalistykę. Metoda stanowi alternatywę dla chromatografii jonowej i innych technik używanych do oznaczania jonów w matrycach wodnych i może być wykorzystana do oznaczania innych jonów niż te przedstawione w pracy.

LITERATURA

- [1] Feng J., Guo B., Lin J., Xu J., Zhou H., Sun Y., Liu Y., Quan Y., Lu X., Determination of inorganic ions in explosive residues by capillary zone electrophoresis, *Chin. J. Chromatogr.* 26 (2008), 667-671.
- [2] Fernández de la Ossa M. Á., Amigo J. M., García-Ruiz C., Detection of residues from explosive manipulation by near infrared hyperspectral imaging: a promising forensic tool, *Forensic Sci. Int.* 242 (2014), 228-235.
- [3] Yinon J., *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*, Holandia, Elsevier, 2007, 325-326.
- [4] Laska P. R., *Bombs, IEDs, and Explosives: Identification, Investigation, and Disposal Techniques*, USA, CRC Press Taylor & Francis Group, 2016, 1-27.
- [5] Zapata F., Fernández de la Ossa M. Á., 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 (2016), 219-227.
- [6] Marshall M., Oxley J., *Aspects of Explosives Detection*, Holandia, Elsevier, 2009, 1-13.
- [7] Dicinoski G. W., Shellie R. A., Haddad P. R., Forensic Identification of Inorganic Explosives by Ion Chromatography, *Anal. Lett.* 39 (2006), 639-640.
- [8] Lai H., Leung A., Magee M., Almirall J. R., Identification of volatile chemical signatures from plastic explosives by SPME-GC/MS and detection by ion mobility spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010), 2997-3007.

- [9] Caygill J. S., Davis F., Higson P. J. S., Current trends in explosive detection techniques, *Talanta* 88 (2012), 14-29.
- [10] Kuila D. K., Chakraborty A., Sharma S. P., Lahiri S. C., Composition profile of low explosives from cases in India, *Forensic Sci. Int.* 159 (2006), 127-131.
- [11] Pumera M., Analysis of explosives via microchip electrophoresis and conventional capillary electrophoresis: A review, *Electrophoresis* 27 (2006), 244-256.
- [12] Pumera M., Trends in analysis of explosives by microchip electrophoresis and conventional CE, *Electrophoresis* 29 (2008), 269-273.
- [13] Varden L., Smith B., Bou-Abdallah F., Detection and Quantification of Inorganic and Organic Anions in Natural, Potable, and Wastewaters in Northern New York Using Capillary Zone Electrophoresis and Indirect UV Detection, *J. Chromatogr. Sep. Tech.* 8 (2017), 1-7.
- [14] Anion Analysis User's Guide, Beckman Coulter, Inc., 2008.