

**Załącznik nr 2**

**Autoreferat w wersji polskiej**

**Politechnika Warszawska**

**Wydział Chemiczny**

**Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych**

**Waldemar Tomaszewski**

**Zastosowanie węgla aktywnych i kompozytów węglowych o zaplanowanych  
właściwościach jako efektywne złoża w ekstrakcji do fazy stałej (SPE)  
substancji psychotropowych i wysokoenergetycznych**

**AUTOREFERAT**

**do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego**

**Warszawa luty 2018**

## Spis treści

1. Imię i nazwisko .....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe .....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych. ....	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z 14.03.2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65,poz. 595 ze zm.) .....	4
4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego .....	4
4.2 Wykaz opublikowanych prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego .....	4
4.3 Zestawienie używanych skrótów .....	7
4.4 Wprowadzenie .....	9
4.5 Cel naukowy badań .....	11
4.5.1 Zastosowanie adsorbentów węglowych w SPE amfetamin .....	11
4.5.2 Zastosowanie adsorbentów węglowych w SPE substancji wybuchowych .....	12
4.6 Wyniki przeprowadzonych badań i wnioski .....	13
4.6.1 Węgłe aktywne. SPE amfetaminy i pochodnych N-alkilowych .....	13
4.6.2 Węgłe aktywne. SPE pochodnych amfetaminy podstawionych w pierścieniu aromatycznym .....	17
4.6.3 Profilowanie amfetamin .....	20
4.6.4 Karbosile. SPE substancji wybuchowych .....	21
4.6.5 Karbosile domieszkowane solami niklu. SPE substancji wybuchowych .....	23
4.6.6 Kompozyty typu core-shell. SPE substancji wybuchowych .....	25
4.6.7 Kompozyty nanowęglowe. SPE substancji wybuchowych .....	26
4.6.8 Podsumowanie .....	29
4.6.9 Dodatkowe tabele i rysunki wykorzystane w opisie osiągnięcia .....	32
4.6.10 Bibliografia do autoreferatu .....	37
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych .....	41
5.1 Wykaz opublikowanych prac naukowych niewchodzących w skład osiągnięcia naukowego .....	41
5.2 Działalność dydaktyczna .....	44

## **1. Imię i nazwisko**

**Waldemar Andrzej Tomaszewski**

## **2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe**

### **Magister**

tytuł uzyskany na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w 1985 roku

tytuł pracy magisterskiej: *Chronowoltamperometria kompleksów miedzi z glicyną, histydyną i tryptofanem*

promotor pracy magisterskiej: Prof. dr hab. Zenon Kublik / dr Renata Bilewicz

### **Doktor nauk chemicznych**

stopień nadany uchwałą Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu M.C. Skłodowskiej w Lublinie w dniu 26.01.2004

tytuł rozprawy doktorskiej: *Preparatyka i właściwości powierzchniowe adsorbentów węglowych otrzymywanych pod kątem ich wykorzystania w analizach próbek kryminalistycznych*

promotor pracy doktorskiej: prof. dr hab. Roman Leboda

## **3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych**

1984 – aparatowy syntezy leków w Zakładach Polfa (Karolkowa) Warszawa

1990-2004 – ekspert w Zakładzie Kryminalistyki i Chemii Specjalnej UOP/ABW, Warszawa

2004-2006 – Kierownik Zakładu Kryminalistyki i Chemii Specjalnej ABW, Warszawa

2006-2007 – adiunkt w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii, Warszawa

2007- do dziś adiunkt w zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej

**4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)**

**4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego**

Osiągnięcie naukowe stanowi **cykl 9 publikacji** pod wspólnym tytułem:

**„Zastosowanie węgla aktywnych i kompozytów węglowych o zaplanowanych właściwościach jako efektywne złoża w ekstrakcji do fazy stałej (SPE) substancji psychotropowych i wysokoenergetycznych”**

**4.2 Wykaz opublikowanych prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego**

Cykl jednotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zawiera 9 artykułów (8 z listy JCR, 1 spoza), które wybrano spośród 27 publikacji autorstwa lub współautorstwa habilitanta. Wybrane artykuły opublikowano w latach 2005–2017. Ich łączny współczynnik oddziaływania (Impact Factor) wynosi 16,18 (aktualny IF 20,68), a sumaryczna liczba punktów z listy czasopism MNiSW z 2015 roku wynosi 200 pkt. Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie poszczególnych prac, przedstawiono w **załączniku 5**, natomiast oświadczenia habilitanta, określające jego indywidualny wkład, przedstawiono w **załączniku 4** do wniosku. Wyniki badań, dotyczące przedmiotu rozprawy habilitacyjnej, przedstawiono ponadto w postaci 5 wykładów plenarnych oraz 5 prezentacji podczas międzynarodowych oraz krajowych konferencji naukowych. Zarówno przedmiot badań jak i ich wyniki, które przedstawione zostały w jednotematycznym cyklu publikacji, nie były przedmiotem rozprawy doktorskiej habilitanta.

Za osiągnięcie naukowe uważa się uzyskanie nowych, oryginalnych wyników eksperymentalnych związanych z zastosowaniem nowatorskich adsorbentów węglowych w wydzielaniu i zateżaniu substancji psychotropowych i wysokoenergetycznych z próbek wodnych metodą ekstrakcji do fazy stałej. W opisywanych badaniach zbadano 24 różne związki z grupy amfetamin, podstawione na atomie azotu oraz w pierścieniu aromatycznym (syntezowane przez habilitanta) oraz 14 substancji wysokoenergetycznych (wybuchowych) należących do trzech grup związków (alifatycznych, aromatycznych, cyklicznych). Opracowano i zbadano 30 adsorbentów węglowych, w tym 27 kompozytowych typu karbosili oraz core-shell. Otrzymane dla nich rezultaty tj. wysokie wydajności odzysku w metodzie SPE pozwalają na stwierdzenie, że otrzymano konkurencyjne adsorbenty w stosunku do adsorbentów

komercyjnych. W szczególności istotnym jest, że otrzymane materiały są adsorbentami uniwersalnymi, i umożliwiają opracowanie prostych procedur analitycznych z wykorzystaniem metody ekstrakcji do ciała stałego (SPE). Otrzymane wyniki pozwoliły również na zaproponowanie mechanizmów adsorpcji badanych substancji na powierzchni adsorbentów węglowych, oraz na powiązanie efektów oddziaływań międzycząsteczkowych np. tworzenia się dimerów, czy też wewnętrznych wiązań wodorowych z wynikami SPE. Rezultaty obliczeń kwantowo-chemicznych np. swobodne energie solwatacji w wodzie dla niektórych związków np. amfetamin podstawionych na atomie azotu dobrze korelowały z wydajnościami adsorpcji i końcowego odzysku.

Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe uszeregowano tematycznie i przedstawiono w Wykazie 1a oraz 1b.

**Wykaz 1a.** Wykaz opublikowanych prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego. **Artykuły w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (z IF)**

**H1. W. Tomaszewski, V.M. Gun'ko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba,** Interaction of amphetamine and its N-alkyl-substituted derivatives with micro- and mesoporous adsorbents in polar liquids, *J. Colloid Interface Sci.* 282 (2005) 261–269.

(IF: 1,00; aktualny 3,36; cytowania: WoS 9, Google Scholar 15).

**Mój udział szacuję na 70%.**

**H2. J. Kochana, W. Tomaszewski, T. Moszczyński, A. Zakrzewska, A. Parczewski,** Application of carbon adsorbents for extraction of MDMA impurities in TLC drug profiling, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* 31 (2008) 819–827.

(IF:1,02; aktualny 0,60; cytowania: WoS 2, Google Scholar 3).

**Mój udział szacuję na 40%.**

**H3. W. Tomaszewski, V.M. Gun'ko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba,** Interaction of methoxy- and methylenedioxyamphetamines with carbon and polymeric adsorbents in polar liquids, *Cent. Eur. J. Chem.* 8 (2010) 750–757.

(IF: 1,07; aktualny 1,32; cytowania: WoS 0, Google Scholar 2).

**Mój udział szacuję na 70%.**

**H4 W. Tomaszewski**, V.M. Gun'ko, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas, R. Leboda, Influence of carbon deposits and subsequent silylation of silica gel on sorption efficiency of explosive nitramines, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 468 (2015) 76–86. (IF: 2,96; aktualny 2,75; cytowania: WoS 4, Google Scholar 5).

**Mój udział szacuję na 65%.**

**H5 W. Tomaszewski**, V.M. Gun'ko, Evaluation of adsorption and desorption steps in the solid-phase extraction of explosives using carbon/silica gel nanocomposites, *J. Sep. Sci.* 38 (2015), 2488–2495. (IF: 2,73; aktualny 2,55; cytowania: WoS 2, Google Scholar 4).

**Mój udział szacuję na 85%.**

**H6 V.M. Bogatyrov**, M.V. Galaburda, **W. Tomaszewski**, J. Skubiszewska-Zięba, Effect of the surface properties of resorcinol–formaldehyde resin/carbon nanocomposites and their carbonization products on the solid-phase extraction of explosives, *RSC Adv.*, 7 (2017) 7033-7040. (IF: 3,84; cytowania: WoS 0, Google Scholar 2).

**Mój udział szacuję na 70 %.**

**H7 W. Tomaszewski**, B. Charmas, J. Skubiszewska-Zięba, Solid phase extraction of explosives on Ni-doped carbosils prepared by mechanochemistry, *Adsorpt. Sci. Technol.* 35 (2017) 660–667. (IF: 0,60; cytowań: 0).

**Mój udział szacuję na 80%.**

**H8 M.V. Galaburda**, V.M. Bogatyrov, **W. Tomaszewski**, O.I. Oranska, M.V. Borysenko, J. Skubiszewska-Zięba V.M. Gun'ko, Adsorption/desorption of explosives on Ni-, Co-, and NiCo-carbon composites: Application in solid phase extraction, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 529 (2017) 950–958. (IF: 2,96; cytowań: 0).

**Mój udział szacuję na 60%.**

**Wykaz 1b.** Wykaz opublikowanych prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego nie wymienionych w Wykazie 1a. **Artykuły nie pochodzące z bazy Journal Citation Reports (bez IF).**

**H9 W. Tomaszewski**, R. Lebeda, Determination of RDX in soil by SPE on hybrid pyrocarbon/silica adsorbent and HPLC/UV/MS, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Analysis and Detection of Explosives, 6-10 czerwca 2004, Ottawa, Kanada, ed. D. Garbutt, P. Pilon, P. Lightfoot, wyd. Public Security and Emergency Preparedness, 2004, str. 478-485.

Jest to praca przygotowana po zakończeniu konferencji, recenzowana, wydana przez kanadyjskie ministerstwo Public Security and Emergency Preparedness.

(IF: -; cytowań: -).

**Mój udział szacuje na 90%.**

#### **4.3 Zestawienie skrótów używanych w opisie osiągnięcia naukowego:**

A2PS	–	wyjściowy adsorbent węglowy z pestek śliwek
A2PS-H	–	zredukowany adsorbent A2PS
A2PS-O	–	utleniony adsorbent A2PS
ACN	–	acetonitryl
ATS	–	ang. amphetamine type stimulants, pochodne (typu) amfetaminy
C-8	–	faza oktylowa, chemicznie związana na powierzchni krzemionki
C-18	–	faza oktadecylowa, chemicznie związana na powierzchni krzemionki
<i>d</i>	–	średnica cząstek adsorbentu
DMF	–	dimetyloformamid
EG	–	eksfoliowany grafit
GC	–	chromatografia gazowa
GC-MS	–	chromatografia gazowa sprzężona z detektorem spektrometrii mas
$\Delta G_{solv}$	–	swobodna energia solwatacji
HPLC	–	wysokosprawna chromatografia cieczowa
$K_{ow}$	–	współczynnik podziału oktanol/woda
$\mu$	–	moment dipolowy
$pH_{pzc}$	–	punkt (pH) zerowego ładunku
PREG	–	ang. polar retention effect on graphenes, nazwa mechanizmu retencji na adsorbentach grafityzowanych
$R^2$	–	kwadrat współczynnika korelacji
RFC	–	kompozyt oparty o karbonizat żywicy rezorcynowo - formaldehydowej
RFR	–	kompozyt oparty o żywicę rezorcynowo - formaldehydowa
$R_{ads}$	–	wydajność adsorpcji
$R_{des}$	–	wydajność desorpcji
$R_{odz}$	–	wydajność odzysku, odzysk (potocznie)
$R_f$	–	ang. retention factor
$S_{BET}$	–	powierzchnia właściwa adsorbentu

$S_{mikro}$	–	powierzchnia mikroporów adsorbentu
$S_{mezo}$	–	powierzchnia mezoporów adsorbentu
SPE	–	ekstrakcja do ciała stałego
UV	–	ultrafiolet

#### **Badane substancje psychotropowe:**

A	–	amfetamina
MA	–	N-metyloamfetamina
EA	–	N-etyloamfetamina
PA	–	N-propyloamfetamina
BA	–	N-butyloamfetamina
DMA	–	N,N-dimetyloamfetamina
MEA	–	N,N-metyloetyloamfetamina
MPA	–	N,N-metylopropyloamfetamina
MBA	–	N,N-metylobutyloamfetamina
4-OHA	–	4-hydroksyamfetamina
2-MxA	–	2-metoksyamfetamina
2-MxMA	–	2-metoksy-N-metyloamfetamina
3-MxA	–	3-metoksyamfetamina
3-MxMA	–	3-metoksy-N-metyloamfetamina
4-MxA	–	4-metoksyamfetamina
4-MxMA	–	4-metoksy-N-metyloamfetamina
4-MxEA	–	4-metoksy-N-etyloamfetamina
4-MxPA	–	4-metoksy-N-propyloamfetamina
3,4-DMxA	–	3,4-dimetoksyamfetamina
5-Br,3,4-DMxA	–	5-bromo-3,4-dimetoksyamfetamina
MDxA	–	3,4-metylenodioksyamfetamina
MDxMA	–	3,4-metylenodioksy-N-metyloamfetamina
MDxEA	–	3,4-metylenodioksy-N-etyloamfetamina
5-BrMDxA	–	5-bromo-3,4-metylenodioksyamfetamina

#### **Badane substancje wysokoenergetyczne:**

DEGDN	–	diazotan glikolu dietylenowego
NG	–	nitrogliceryna
PETN	–	tetraazotan pentaerytrytolu
TEGDN (DNTG)	–	diazotan glikolu trietylenowego
CL-20	–	2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaaza-izowurcytan
DINA	–	dwuazotan dwuetanolonitraminy
HMX	–	oktogen
RDX	–	heksogen
TEX	–	4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksy-4,10-diazaizo-wurcytan
DNT	–	2,4-dinitrotoluen
HNDPA	–	2,2',4,4',6,6'-heksanitrodifenyloamina
TNB	–	1,3,5-trinitrobenzen
TNT	–	trotyl
TNMA	–	tetryl



#### 4.4 Wprowadzenie

*W opisie osiągnięcia naukowego zastosowana liczne odnośniki, zarówno do publikacji wchodzących w jego skład [H1 – H9], do rysunków i tabel w nich umieszczonych np. (Rys.1 w H1) lub (Tab.1 w H1), do innych publikacji [1-53], oraz do dodatkowych tabel i rysunków przedstawionych na końcu opisu osiągnięcia (strony 32-35): Tabeli 1 – 2 i Rysunku 1- 4, które oznaczono Tab.1, Tab.2, Rys.1 (a lub b), Rys.2, Rys.3 i Rys.4.*

Wraz z rozwojem cywilizacji, a w szczególności ze zwiększaniem się populacji ludzkiej, następuje nieustanny wzrost zanieczyszczenia biosfery przez różnorodne, obce dla niej (egzogenne) substancje. Można tu wymienić zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gleby, np. pestycydy, herbicydy czy toksyczne pierwiastki tzw. „metale ciężkie”, a także zanieczyszczenia powietrza np. tlenki siarki i azotu, węglowodory aromatyczne i pyły. Środowiskiem, w którym występuje najwięcej toksycznych zanieczyszczeń są wody powierzchniowe [1]. Należy zauważyć, że pojawiają się w nim w coraz większych ilościach nowe zanieczyszczenia – substancje farmaceutyczne, których powszechne stosowanie wynika z coraz szybszego wzrostu naszej populacji; są to przykładowo antybiotyki, hormony wzrostu i sterydy stosowane w „przemysłowej” produkcji zwierzęcej [2]. W ostatnich latach wyraźnie nasilił się również problem skażenia środowiska wodnego, szczególnie w miastach, przez substancje farmaceutyczne (leki) [3], jak również nielegalne wprowadzane na rynek narkotyki (substancje psychotropowe i środki odurzające) [4]. W przypadku substancji farmaceutycznych stosowanych przy produkcji zwierzęcej oraz leków i narkotyków zażywanych przez ludzi, groźnymi skażeniami środowiska naturalnego są również metabolity tych substancji [2-4].

Inną charakterystyczną dla cywilizacji grupą substancji chemicznych, które mogą stanowić poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego, m.in. wód powierzchniowych, są substancje wybuchowe. Według danych FEEM (Federacja Europejskich Producentów Materiałów Wybuchowych) z 2014 roku [5] zapotrzebowanie na świecie na „cywilne” materiały wybuchowe, głównie górnicze, gwałtownie wzrasta. Związane to jest z dynamicznym rozwojem górnictwa odkrywkowego, m.in. w Australii, Chinach, Rosji, Indiach i niektórych „nowych krajach wschodnioeuropejskich” (dosłowne tłumaczenie). Dane FEEM nie obejmują materiałów wybuchowych stosowanych przez wojsko, jednak należy przypuszczać, że również

zapotrzebowanie na nie rośnie (konflikty na Ukrainie, w Syrii, w państwach subsaharyjskiego regionu Afryki, w Afganistanie). Powyższe nabiera dodatkowego znaczenia, gdy zwróci się uwagę na niewielką lotność substancji wybuchowych oraz dużą odporność na procesy biodegradacji, zachodzące w glebie i wodach powierzchniowych [6].

Fakt ciągłego pojawiania się nowego typu zanieczyszczeń środowiska naturalnego i obniżania wymaganych granic ich wykrywalności/oznaczalności [7] pozwala na stwierdzenie, że oznaczanie śladowych ilości różnorodnych antropogenicznych zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych stanowi od wielu lat poważny, nasilający się problem analityczny i wymaga stosowania coraz bardziej zaawansowanych i skutecznych metod wydzielenia analitów i ich oznaczania. Dobrym źródłem aktualnych danych dotyczących tego tematu są np. ukazujące się od 2001 roku co dwa lata artykuły przeglądowe „Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues” w *Analytical Chemistry* [8, 9]. Zgodnie z tymi pracami najbardziej popularną metodą wydzielenia i zateżnienia takich zanieczyszczeń pozostaje metoda ekstrakcji do ciała stałego (SPE). Z jednej strony wprowadzane są adsorbenty, które pozwalają wydzielać z próbek wodnych jednocześnie szeroką gamę różnorodnych analitów, z drugiej zaś strony opracowuje się bardzo selektywne adsorbenty zdolne do wychwytywania tylko jednej, konkretnej substancji. Do pierwszej grupy adsorbentów można zaliczyć, m.in. wysoce usieciowane materiały polimerowe lub polimery zawierające dodatkowo grupy jonowymienne, do drugiej grupy np. polimery imprintowane molekularnie (polimery z odwzorowaniem cząsteczkowym) [8, 9].

Biorąc pod uwagę następujące trzy elementy: (I) przedstawiony powyżej problem analityczny, (II) moje zainteresowania zawodowe oraz (III) dotychczasowe doświadczenie w preparatyce, badaniu właściwości oraz zastosowaniu adsorbentów węglowych w metodzie SPE [10] postanowiłem zająć się przygotowaniem adsorbentów węglowych, które można by było zastosować jako efektywne złoża w metodzie SPE do wydzielenia i zagęszczania śladowych ilości wybranych substancji psychotropowych - amfetamin oraz substancji wybuchowych (nitroaromatycznych, nitramin i alifatycznych estrów kwasu azotowego) z próbek wodnych. Podstawowym uzasadnieniem wybrania przez mnie adsorbentów węglowych jest ich: (I) umiarkowany koszt, (II) odtwarzalna preparatyka, (III) możliwość regulacji porowatości oraz chemii powierzchni, (IV) możliwość uzyskania stabilnych chemicznie (przy różnych pH) oraz trwałych mechanicznie frakcji cząstek adsorbentów o rozmiarach przydatnych w ekstrakcji do ciała stałego. W celu opisu efektywności metody SPE,

po uprzednim zoptymalizowaniu jej warunków, wyznaczałem takie parametry jak wydajność adsorpcji, desorpcji i odzysku [H5].

## **4.5 Cel naukowy**

### **4.5.1 Zastosowanie adsorbentów węglowych w SPE amfetamin**

Przez bardzo długi okres czasu tradycyjną metodą przygotowania próbek zawierających narkotyki w różnych ciekłych matrycach (próbki toksykologiczne i środowiskowe) była ekstrakcja ciecz/ciecz (LLE), często połączona ze wstępną obróbką składników matrycy, np. hydrolizą, wytrącaniem. Chociaż w wielu przypadkach uzyskiwano zadawalające rezultaty to jednak pojawiały się liczne jej (LLE) wady, m.in. obecność składników matrycy w ekstrakcie, tworzenie się emulsji, używanie dużych objętości szkodliwych rozpuszczalników, konieczność zatężania ekstraktu. Wprowadzenie metody SPE do przygotowania takich próbek częściowo wyeliminowało ww. wady LLE. W większości publikacji z początkowego okresu zastosowania SPE w analizie narkotyków autorzy skupiali się raczej na oznaczaniu pojedynczych związków, niż na doborze adsorbentów odpowiednich dla analizy szerokiej grupy narkotyków [11]. Jednakże w kolejnych publikacjach przedstawiano podejście mniej ukierunkowane na konkretny związek, a na większą grupę substancji (dominują tu związki zawierające grupy aminowe, tzw. narkotyki zasadowe) [12], bazujące na kompromisie pomiędzy akceptowalnymi wydajnościami odzysku i efektywną eliminacją składników matrycy. W tym celu stosowano różne adsorbenty, jednak uznano, że najbardziej efektywne są materiały krzemionkowe zawierające tzw. fazy mieszane. Na powierzchni takiego adsorbentu znajdują się chemicznie związane średniej długości łańcuchy alkilowe (najczęściej C-8) oraz grupy sulfonowe, będące silnym wymiennicem kationowym, odpowiedzialne za dwa typy oddziaływań tj. dyspersyjne oraz wymianę jonową. Faza mieszana pozwala na jednoczesne zatężanie w kwaśnym środowisku cząsteczek neutralnych lub kwasowych narkotyków (poprzez oddziaływania dyspersyjne) oraz protonowanych substancji aminowych poprzez wymianę jonową. Przez ostatnie dwadzieścia lat fazy mieszane dominowały w metodzie SPE substancji narkotycznych np. amfetamin. Przykładowo takie złoża SPE zastosowano w pracy z roku 1997 [13], w której przedstawiono oznaczanie amfetaminy w moczu oraz w pracy z 2015 poświęconej oznaczaniu amfetamin w ściekach i wodach rzecznych [14]. Przy stosowaniu takich wypełnień wskazywano na konieczność przeprowadzenia końcowego wymywania amfetamin, ze względu na powolne ustalanie się równowagi na wymienniczu jonowym, przy niewielkich

natężeniach przepływu eluentu. Również kłopotliwym wydaje się stosowanie w tym celu mieszaniny rozpuszczalników organicznych zawierającej amoniak (cofający protonowanie grupy aminowej) i późniejsze odparowanie ekstraktów do sucha – próbki w takim rozpuszczalniku nie nadają się do analiz chromatograficznych GC i HPLC. W cytowanych pracach [13, 14] w końcowym etapie przeprowadzano rekonstytucję ekstraktów w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku. W ten sposób uzyskiwano wydajności odzysku na poziomie 80%. Jako istotny problem można uznać ceny faz mieszanych, które wynoszą ok. 130-150 zł/gram (katalogi firmy Merck i Waters).

Mając na uwadze mechanizm retencji amfetamin na ww. fazach mieszanych zaproponowałem alternatywne źródło do zastosowań w SPE tych związków, a mianowicie węgiel aktywny otrzymany z pestek śliwek. Wiadomo, że węgle aktywne posiadające na swojej powierzchni kwasowe ugrupowania tlenowe i przy odpowiednim pH, uwzględniającym ich punkt zerowego ładunku, mogą efektywnie adsorbować np. kationy metali [15], aminy alifatyczne i aromatyczne [16]. Jednak nie znalazłem prac dotyczących zastosowań adsorbentów węglowych w SPE do wydzielania amfetaminy i jej pochodnych z roztworów wodnych.

#### **4.5.2 Zastosowanie adsorbentów węglowych w SPE substancji wybuchowych**

Podstawowym problemem związanym z wykrywaniem śladowych ilości substancji wybuchowych w próbkach środowiskowych, jak i pochodzących z miejsca wybuchu jest obecność w nich skomplikowanej matrycy organicznej. Jedną z metod, która doskonale nadaje się do takich badań jest ekstrakcja do ciała stałego (SPE) [7, 17]. Każdy z typów adsorbentów stosowanych w SPE posiada pewne wady, np. adsorbenty krzemionkowe z fazą C-18 mają niewielką pojemność sorpcyjną a złoża polimerowe silnie adsorbują również składniki matrycy próbki. W kilku pracach opublikowanych przed 2003 rokiem pokazałem możliwość otrzymywania adsorbentów węglowych przydatnych jako złoża SPE w analizie takich próbek [patrz Załącznik 4 str. 5-6]. Oprócz wielu zalet, m.in. możliwości kontrolowania struktury porowatej i chemii powierzchni, niektóre adsorbenty posiadały pewne wady, jak np. mała trwałość mechaniczna i niekorzystny skład ziarnowy. Dlatego też podjąłem badania nad nowymi adsorbentami węglowymi, które pozbawione byłyby tych wad, jak również charakteryzowałyby się wysoką efektywnością jako złoża w SPE. Zainteresowałem się też nowoczesnymi materiałami kompozytowymi, m.in. krzemionkowo-węglowymi (karbosilami)

[H4, H5, H7], kompozytami polimerowo-nanowęglowymi i ich karbonizatami [H6] oraz materiałami typu core-shell [H8].

W pracach stanowiących podstawę tej części autoreferatu zbadano 14 substancji wybuchowych, które ze względu na budowę chemiczną można podzielić na trzy grupy:

- estry kwasu azotowego i alifatycznych alkoholi wielowodorotlenowych (Lp. 1-4 w Tab.2),
- nitraminy (Lp. 5-9 jw.),
- substancje nitroaromatyczne (Lp. 10-14 jw.),

Z uwagi na różnice w budowie chemicznej mechanizm ich adsorpcji na powierzchni węgla może wynikać z różnych typów oddziaływań. W przypadku związków nitroaromatycznych dominują oddziaływania typu  $\pi$ - $\pi$  [18]. Nitraminy mogą tworzyć wiązania wodorowe z ugrupowaniami tlenowymi - karboksylowymi lub fenolowymi [H4, 19]. W przypadku azotanów alifatycznych tworzenie się wiązań wodorowych jest mniej prawdopodobne, na co wskazują mało ujemne wartości swobodnych energii solwatacji w wodzie (Tab.2), kilka razy większe niż dla większości nitramin. Z powodu dużych momentów dipolowych (Tab.2) przypuszczalnym mechanizmem adsorpcji np. nitrogliceryny (NG) i pentrytu (PETN) jest oddziaływanie typu dipol – dipol indukowany na płaszczyźnie grafenowej. Biorąc powyższe pod uwagę uznałem, że celem moich badań będzie poszukiwanie adsorbentów węglowych służących do jednoczesnego wydzielania różnych grup substancji wybuchowych. Takie podejście wynika również z faktu, że np. w przypadku próbek środowiskowych lub poligonowych mogą występować w nich jednocześnie różne substancje wybuchowe [20].

## **4.6 Wyniki przeprowadzonych badań i wnioski**

### **4.6.1 Węgle aktywne. SPE amfetaminy i pochodnych N-alkilowych**

Węgiel aktywny typu A2PS uzyskany z pestek śliwek (Gryfskand, Hajnówka, Polska) to adsorbent względnie tani oraz ekologiczny - otrzymywany jest z odpadów naturalnych, co jest jedną z zasad zielonej chemii [21]. Stwierdzono, że kolejne partie węgla aktywnego uzyskiwanego z tego surowca charakteryzują się dużą powtarzalnością parametrów struktury mikro-mezoporowatej [22]. Ponadto cechuje się on dużą trwałością mechaniczną i możliwością uzyskania frakcji adsorbentu ( $d < 0,1$  mm) przydatnej w SPE, dla której łatwo jest przeprowadzić kontrolowaną modyfikację chemiczną powierzchni, tj. utlenianie i redukcję [H1, H3]. Węgle A2PS (wyjściowy i modyfikowane) to materiały mikroporowate o znacznym udziale porów szczelinowych (Rys.2, Tab.1 w H1), z niewielkim udziałem mezoporów.

Powierzchnie właściwe adsorbentów modyfikowanych są nieznacznie większe od wartości  $S_{BET}$  dla adsorbentu wyjściowego (1054 m<sup>2</sup>/g).

Wydajności odzysku dla amfetaminy i jej pochodnych N-alkilowych przedstawiono na Rys.1a, natomiast dla podstawionych w pierścieniu aromatycznym pochodnych metoksy na Rys.1b. Na rysunkach tych przedstawiono wyniki dla wybranych trzech adsorbentów węglowych: dwóch węgla aktywnych na bazie pestek śliwek, utlenionego A2PS-O i zredukowanego A2PS-H oraz handlowego Hypercarbu (typu PGC – porous graphitic carbon). W przedmiotowych pracach [H1, H3] przedstawiono również rezultaty dla wyjściowego węgla A2PS oraz adsorbentów handlowych, takich jak: polimerowego LiChrolut EN (etylowinylobenzen usieciowany diwinylo-benzenem) oraz Envicarbu i Carboprepu (oba typu GCB – graphitic carbon black). Z Rys.1a wynika, że najlepszym adsorbentem węglowym do zateżania pierwszej grupy amfetamin jest adsorbent utleniany A2PS-O. Wydajności odzysku dla A2PS-O, za wyjątkiem wyjściowej amfetaminy, są do siebie podobne i mieszczą się w przedziale 88-100%. Dużo gorsze odzyski dla amfetaminy w porównaniu do jej alkilopochodnych, można z jednej strony uzasadnić najniższą swobodną energią solwatacji w wodzie (Tab.1) – co podwyższa swobodną energię adsorpcji i tym samym obniża jej efektywność. Z Tab.5 w [H1] wynika, że wydajność adsorpcji amfetaminy na węglu A2PS-O wynosi 90%, jednak na A2PS-H już tylko 69%, a dla Hypercarbu 31%. Z drugiej zaś strony duży moment dipolowy (Tab.1) przy prostej, nierozgałęzionej cząsteczce może promować tworzenie się liniowych (otwartych) dimerów. W pracach [H4, H5] sugerowałem, że dimery cząsteczek, np. z powodu zawad przestrzennych utrudniających oddziaływania z centrami adsorpcyjnymi, tj. grupami funkcyjnymi na powierzchni węgla mogą słabiej się adsorbować, co przekłada się na niższe wydajności odzysku w metodzie SPE.

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że wydajności odzysku dla badanych amfetamin, policzone jako średnie wartości dla sześciu adsorbentów zastosowanych w pracy [H1], są proporcjonalne do ich swobodnych energii solwatacji w wodzie (Rys.5 tamże). Do obliczenia średnich odzysków wykorzystano tam również wyniki dla polimerowego adsorbentu LiChrolut EN, dla którego otrzymano prawie 100% odzyski. Jednak dzisiaj wydaje się, że dla zrozumienia mechanizmów adsorpcji amfetamin lepszym jest zilustrowanie takich danych oddzielnie dla poszczególnych adsorbentów węglowych i kolejnych amfetamin. Na Rys.2 przedstawione aproksymacje mają charakter liniowy i charakteryzują się wysoką wartością  $R^2$  dla Hypercarbu (0,99) oraz znacznie gorszymi dla adsorbentów A2PS-O (0,86) i A2PS-H (0,82). Świadczy to o

tym, że oddziaływania dyspersyjne, których siła wzrasta wraz z hydrofobowością kolejnych podstawionych alkilowo drugorzędowych i trzeciorzędowych amfetamin, to podstawowy mechanizm oddziaływania z powierzchnią grafityzowanego węgla. Obserwowane są w tym przypadku systematyczne wzrosty wydajności adsorpcji (Tab.5 w H1).

Dla kolumny wypełnionej tym samym materiałem, tj. Hypercarbem [24] obserwowano liniowe wzrosty retencji w HPLC, co odpowiada wzrostowi wydajności adsorpcji w SPE [23], dla szeregów homologicznych różnych substancji np. alkilobenzenów lub ketonów alkiloaromatycznych. W przypadku węgla typu A2PS oddziaływania dyspersyjne mają dużo mniejszy wpływ na mechanizm adsorpcji amfetamin.

Wydajności odzysku, niezależnie od struktury N-podstawionych amfetamin, są dla zredukowanego adsorbentu A2PS-H niższe o ok. 20% w porównaniu do A2PS-O. Wyniki oznaczenia stężeń powierzchniowych grup tlenowych metodą Boehma wskazują (Tab.2 w H1), że kwasowe grupy tlenowe na powierzchni A2PS-H zanikają prawie całkowicie, natomiast stężenie grup zasadowych wzrasta prawie dwukrotnie w porównaniu do A2PS-O. Ważnym parametrem opisującym właściwości sorpcyjne węgla wynikające z obecności na ich powierzchni ugrupowań tlenowych jest punkt zerowego ładunku  $pH_{pzc}$  (PZC, point of zero charge) [25]. Biorąc pod uwagę pracę El-Eswed'a [16] można założyć, że punkt (pH) zerowego ładunku powierzchni węgla A2PS-H wynosi 10,6. Jest to wartość większa o 0,2 jednostki pH od wartości pH wodnej zawiesiny węgla, która dla A2PS-H wynosiła 10,4 (Tab.2 w H1). Powyższe założenie wynika z danych El-Eswed'a [16], który dla węgla nieutlenianego NORIT SA 2, którego wodna zawiesina miała pH 9,4, uzyskał wartość  $pH_{pzc}$  9,6. Wartość  $pH_{pzc}$  dla węgla A2PS-O, którego pH wodnej zawiesiny wynosiło 6,1 (Tab.2 w H1), na podstawie pracy Olivares-Marín i innych [26] przyjęto jako  $pH_{pzc}=6,6$ . W pracy tej taką wartość  $pH_{pzc}$  uzyskano dla węgla aktywnego uzyskanego z pestek wiśni, charakteryzującego się podobną całkowitą zawartością grup kwasowych i zgodną zawartością grup zasadowych (Tab.2 w H1), jak dla węgla A2PS-O. Wartość ta jest porównywalna z wartością  $pH_{pzc}=6,3$ , którą można byłoby założyć na podstawie pracy El-Eswed'a [16].

Różnice w wydajnościach odzysku uzyskiwanych na złożach A2PS-H i A2PS-O wynikają z chemii ich powierzchni a nie ze struktury porowatej, która jest dla nich bardzo podobna (Tab.1 w H1). W zatężonych próbkach o pH 10 amfetaminy występują w postaci równomolowej mieszaniny formy protonowanej oraz wolnej aminy. Przy tym pH powierzchnia adsorbentu A2PS-O ( $pH_{pzc}=6,6$ ) ma ładunek ujemny związany z obecnością grup zasadowych, powstałych

z dysocjacji grup kwasowych. W związku z tym forma protonowana aminy poprzez specyficzne oddziaływania elektrostatyczne ( $\text{CO}^- \cdots \text{H}^+\text{NR}$ ) oddziałuje z grupami zasadowymi a wolna amina poprzez niespecyficzne – dyspersyjne oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  z niewielkimi płaszczyznami grafenowymi krystalitów grafitowych, tworzących pory szczelinowe na powierzchni węgla A2PS [22]. Przy pH 10 powierzchnia adsorbentu A2PS-H ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$  10,6) jest naładowana dodatnio, choć nie należy wykluczać obecności miejsc neutralnych, ze względu na ładunek, powierzchni [25]. W takiej sytuacji protonowane cząsteczki amfetamin odpychane są od powierzchni adsorbentu i nie są na niej adsorbowane. Zjawisko to jest przyczyną wyraźnej różnicy ok. 20% w wydajnościach odzysku uzyskanych dla A2PS-O i A2PS-H. Ilość niezaadsorbowanych cząsteczek amfetamin na A2PS-H wynosi od 10 do 30% ogólnej ich ilości (Tab.5 w H1). Należy zwrócić uwagę, że część cząsteczek amfetamin nie jest wymywana nawet przez dimetyloformamid (DMF) z najmniejszych mikroporów szczelinowych węgla A2PS-H oraz z grafityzowanych adsorbentów odnośnych (Hypercarb, Envicarb). Dla A2PS-H ilość ta to ok. 10% wszystkich cząsteczek, a dla materiałów odnośnych jest znacznie większa i może wynosić nawet 30-40% (Tab.5 w H1). Zwiększenie się udziału najmniejszych mikroporów szczelinowych w strukturze A2PS-H wynika ze znacznego obniżenia stężenia kwasowych ugrupowań tlenowych, które mogły ograniczać dostęp do tych porów, jak np. na adsorbencie A2PS-O, dla którego nie zarejestrowano nieodwracalnej adsorpcji amfetamin w warunkach prowadzonych eksperymentów SPE. Niskie odzyski amfetamin na grafityzowanych adsorbentach Envicarb i Hypercarb wynikają z niewielkiej ich powierzchni właściwej, 10-12 razy mniejszej od powierzchni węgla A2PS, oraz brakiem (lub bardzo niewielkim stężeniem) ugrupowań tlenowych, co obniża adsorpcję, jak również z nieefektywnej desorpcji opisanej powyżej.

Najwyższe wydajności odzysku podstawionych amfetamin w tej serii pomiarowej [H1] na poziomie 95-99% uzyskano dla adsorbentu polimerowego LiChrolut EN. Wynika to z jego olbrzymiej powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}} > 1500 \text{ m}^2/\text{g}$  i obecności dużo szerszych mezoporów, co w sumie przede wszystkim zwiększa adsorpcję. Wysokie wydajności odzysku obserwowane dla tego adsorbentu, tutaj dla amfetamin, uzyskane w przeszłości dla substancji wybuchowych, węglowodorów aromatycznych, pestycydów [27], nie mogą być zawsze jego zaletą, gdyż w przypadku zatężania próbek o skomplikowanej matrycy organicznej (wody powierzchniowe, gleba), konkurencyjna adsorpcja zanieczyszczeń może powodować niższe odzyski oznaczanych analitów oraz obecność bogatego tła (zanieczyszczeń) w trakcie analizy



np. chromatograficznej. W tym przypadku raczej należy dążyć do dobrania adsorbentu selektywnego dla konkretnej grupy związków, niż korzystać z adsorbentu dobrego do „wszystkich” próbek. Takie podejście jest zgodne z zasadami optymalizacji procesu SPE [28].

W przeszłości przedstawiłem wyniki badań [29] w których porównałem efektywność wydzielania metodą SPE silnych depresantów – benzodiazepin z napojów alkoholowych. Zastosowałem różne złoża m.in. LiChrolut-u EN oraz adsorbenty węglowe. Okazało się, że mimo początkowej silniejszej adsorpcji benzodiazepin na LiChrolu-cie EN w roztworach niealkoholowych, przy zwiększaniu stężenia alkoholu w próbkach (aż do 40% obj.) wydajności odzysku na adsorbentach węglowych malały tylko nieznacznie, natomiast dla Lichrolut-u EN zmalały kilkukrotnie. W omawianej pracy [29] wytłumaczono to tym, że etanol jest rozpuszczalnikiem o dużo mniejszej sile elucyjnej względem adsorbentów węglowych w porównaniu do adsorbentów polimerowych. Podobne badania wykonano również dla popularnych amfetamin i uzyskano analogiczne rezultaty; wyniki te zostaną przedstawione w aktualnie przygotowywanej pracy.

#### **4.6.2 Węgle aktywne. SPE pochodnych amfetaminy podstawionych w pierścieniu aromatycznym**

Druga grupa badanych amfetamin składa się z kilku serii fenyloizopropylamin zawierających w pierścieniu aromatycznym podstawniki metoksy lub metylenodioksy, jak również w poszczególnych seriach krótki podstawnik alkilowy na azocie, najczęściej metylowy (Tab.1). Dodatkowo wraz z metoksyamfetaminami przebadano w drugiej serii eksperymentów również p-hydroksyamfetaminę. Wyniki SPE – wydajności odzysku amfetamin dla adsorbentów A2PS-O, A2PS-H i Hypercarbu przedstawiono na Rys.1b, natomiast pozostałe dane SPE zawarte są w przedmiotowej pracy z roku 2010 [H3]. Wyniki uzyskane na próbkach węgla A2PS dla tej grupy amfetamin są w mniejszym stopniu zróżnicowane, w porównaniu z wynikami dla amfetamin podstawionych na azocie, dla których różnice w wydajnościach odzysku pomiędzy adsorbentem zredukowanym A2PS-H a pozostałymi, tj. A2PS-O i A2PS (wyjściowy) sięgały ponad 20% (Rys.1a). Dla amfetamin podstawionych w pierścieniu aromatycznym różnice te wynoszą już tylko kilka procent. Podobnie jak dla pierwszej grupy amfetamin (N-alkilopochodnych), również dla metoksyamfetamin, odzyski na węglu A2PS-O są najlepsze i mieszczą się w podobnym zakresie 80-90%. Jednak dla Hypercarbu wyniki dla metoksyamfetamin są już bardziej zróżnicowane i w niektórych przypadkach są lepsze od odzysków dla węgla serii A2PS. Dla wszystkich zastosowanych adsorbentów najłabszą

wydajność adsorpcji [H3] a tym samym najniższe odzyski, poniżej 10%, uzyskano dla p-hydroksyamfetaminy (Rys.1b). Najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem tego zjawiska jest tworzenie przez jej cząsteczki dimeru o konfiguracji antyrównoległej, poprzez wzajemne wiązania wodorowe grup hydroksylowych i aminowych. Z tego powodu oddziaływania dimerów z ugrupowaniami tlenowymi na powierzchni węgla A2PS są niemożliwe, jak również słabsze mogą być oddziaływania dimerów z powodu zawaad przestrzennych z powierzchnią Hypercarbu [H3].

Zarówno w przypadku węgla A2PS, jak i Hypercarbu wydajności odzysku podlegały pewnym regularnym zmianom; jednak w przypadku tych pierwszych wielkości odpowiednich zmian były znacznie mniejsze. Dla przykładu można podać zmniejszające się stopniowo odzyski w serii monometoksy pochodnych: 2-MxA, 3-MxA, 4-MxA oraz 2-MxMA, 3-MxMA, 4-MxMA. Wyniki te wydają się nie być skorelowane z wielkościami momentów dipolowych ani swobodnych energii solwatacji (Tab.1) ich cząsteczek. Możliwym uzasadnieniem obserwowanych zmian wydajności odzysku może być struktura cząsteczek metoksyamfetamin i ich zdolność do tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. W pracy Chothia i Pauling-a [30] wskazano na możliwość tworzenia się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy tlenem znajdującym się w grupie metoksy (podstawionej w pozycji 2 lub 6) a protonowanym atomem azotu. W efekcie tego wiązania zarówno grupa metoksy, jak i boczny łańcuch alkilowy są ściśle ze sobą związane w wytworzonym 7-członowym pierścieniu [30]. W ten sposób zwiększa się powierzchnia cząsteczki, która oddziałuje z centrami adsorpcyjnymi. Tym samym wzrasta siła oddziaływań z powierzchnią adsorbentu, np. z płaszczyznami grafenowymi Hypercarbu. Przenosi się to na wzrost wydajności adsorpcji, a tym samym odzysku w eksperymentach SPE (Rys.1b). W przypadku cząsteczki meta-metoksyamfetaminy grupa metoksy nie jest już związana poprzez wewnętrzne wiązanie wodorowe i powierzchnia cząsteczki, która ta oddziałuje z adsorbentem jest dużo mniejsza. Przekłada się to na wyraźne pogorszenie wyników SPE. Natomiast bardzo słabe rezultaty dla izomeru parametoksy można uzasadnić tworzeniem się dimeru, jednak nie tak, jak w przypadku parahydroksyamfetaminy tworzeniem dimeru o konfiguracji antyrównoległej tylko dimeru otwartego – liniowego, o niezwiązanych wszystkich grupach funkcyjnych. Wskazują na to wysokie wydajności odzysku na poziomie 70-80% uzyskiwane na A2PS-ach dla 4-metoksyamfetaminy i jej N-alkilowych homologów, a jednocześnie bardzo niskie na Hypercarbicie. Tworzenie się dimeru o takiej samej strukturze jak dla para-metoksyamfetaminy

można również postulować dla 3,4-metylenodioksy-metamfetaminy, dla której osiągnano bardzo niskie odzyski na Hypercarbie a wysokie na węglach z pestek śliwek. Powyższe rozważania odnośnie spadku wydajności adsorpcji w szeregu 2-MxA, 3-MxA, 4-MxA lub ich metylowych pochodnych mogą być zilustrowane przez wyniki dla Hypercarbu i innych adsorbentów grafityzowanych (Rys.1b i Tab.4 w H3).

Aby zrozumieć bezpośredni wpływ podstawnika metoksy na adsorpcję na badanych adsorbentach najlepiej jest przeanalizować rezultaty dla 3-metoksymetamfetaminy oraz metamfetaminy, dla których nie obserwujemy tworzenia się wewnętrznych wiązań wodorowych (patrz 2-MxA) lub dimerów (patrz 4-MxA). Zarówno dla Hypercarbu jak i węgla A2PS-H dla pochodnej metoksy wydajności odzysku są większe o ok. 15% w stosunku do niepodstawionej metamfetaminy, natomiast dla węgla A2PS-O uzyskano podobne rezultaty. Grupa metoksy jest grupą silnie elektrodonorową [31] zwiększającą gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym, a ponadto stwierdzono, że charakteryzuje się dużą polaryzowalnością [32]. W pracach dotyczących zastosowań Hypercarbu w HPLC, m.in. w pracy Knoxa i Rossa [33] oraz Polyakovej i Row [34] wykazano, że substancje aromatyczne zawierające polarne, silnie polaryzowalne podstawniki charakteryzują się silniejszą retencją na tym adsorbencie, co jest określane przez autorów tych prac jako efekt PREG (ang. polar retention effect on graphenes). Dlatego też wydajności adsorpcji i odzysku są wyższe dla 3-metoksyamfetaminy w porównaniu do niepodstawionej pochodnej. Ponieważ w przypadku węgla A2PS-O cząsteczki amfetamin oddziałują przede wszystkim z powierzchniowymi grupami tlenowymi, nie obserwujemy wpływu podstawników metoksy na wyniki SPE. Natomiast w przypadku węgla A2PS-H, na którym zredukowano kwasowe ugrupowania tlenowe, zwiększa się dostęp cząsteczek metoksyamfetamin do płaszczyzn grafenowych krystalitów grafitowych tworzących strukturę turbostratyczną, przez co w wyniku działania efektu PREG wzrasta ich adsorpcja. Drugim przykładem wpływu efektu PREG na retencję metoksyamfetamin są wysokie wydajności odzysku dla 3,4-dimetoksyamfetaminy (94%) uzyskane na Hypercarbie, w porównaniu do 3-MxA (14%) i 4-MxA (1%). Można założyć, że obecność grupy metoksy w pozycji meta uniemożliwia utworzenie dimeru poprzez podstawnik para z drugą cząsteczką. W takiej sytuacji obecność dwóch silnie polaryzowalnych podstawników metoksy skutkuje silnymi oddziaływaniami z grafityzowanymi powierzchniami, co przekłada się na tak wysokie odzyski. Trzecim przykładem wpływu efektu PREG na zatężanie metoksyamfetamin na Hypercarbie jest wynik otrzymany dla 5-bromo-3,4-

metylenodioksyamfetaminy, sięgający niemalże 100%. Dla przypomnienia odzyski SPE dla 3,4-metylenodiksyamfetaminy na Hypercarbie wynosiły tylko kilka procent. Podstawnik bromkowy a dokładnie jego ruchliwe elektrony walencyjne powodują, że wzrasta polaryzowalność [35] cząsteczki 5-BrMDxA, skutkując wzrostem siły oddziaływań dyspersyjnych z powierzchniami grafenowymi. Dlatego wzrasta wydajność adsorpcji a tym samym wydajności odzysku. Analogiczny efekt, tj. wzrost adsorpcji na Hypercarbie, obserwowano dla bromofenylopo pochodnej 1,3,4-oksadiazolu w roztworach wodnych [36]. Kończąc rozważania na temat metoksyamfetamin można pokazać odrębny wpływ podstawienia alkilowego na azocie na wydajności odzysku na adsorbentach grafityzowanych. I tak wraz z wydłużaniem się podstawnika alkilowego systematycznie wzrastają odzyski w szeregu 4-MA, 4-MMA, 4-MEA, 4-MPA podobnie, jak dla pierwszej grupy amin (Rys.1a, 1b). Wartości tych nie można skorelować z obliczonymi wartościami swobodnej energii solwatacji w wodzie, gdyż dla ostatnich trzech związków (4-MMA, 4-MEA, 4-MPA) otrzymano takie same ich wartości (Tab.1).

#### **4.6.3 Profilowanie amfetamin**

Profilowanie narkotyków naturalnych, półsyntetycznych i syntetycznych polega na oznaczaniu w nich niewielkich ilości charakterystycznych zanieczyszczeń, które zazwyczaj nie posiadają właściwości odurzających lub psychotropowych. Zanieczyszczenia te to substancje organiczne lub nieorganiczne, których profil – skład jakościowy i ilościowy pozwala na porównywanie między sobą różnych partii narkotyków, wnioskowanie o obszarze pochodzenia i ewentualnie o metodach ich przygotowania, syntezy. Np. w przypadku heroiny są to różnego rodzaju alkaloidy opium i produkty ich acylacji, zaś w przypadku marihuany lub haszyszu są to liczne kannabinole i kwasy kannabinolowe, a dla kokainy np. ekgonina i jej pochodne [37]. Natomiast syntetyczne narkotyki, w tym stymulanty typu ATS (ang. amphetamine-type stimulants) tj. amfetaminy, zawierają zanieczyszczenia, które zależą m.in. od metody syntezy, zastosowanych prekursorów i metod oczyszczania. Przykładowo w amfetaminie otrzymanej metodą Leuckarta można wykryć formyloamfetaminę, różne fenylometrylopirimidyny czy też fenyloizopropyloaminy [38]. Najczęściej stosowanymi metodami w profilowaniu zanieczyszczeń organicznych w narkotykach są metody ekstrakcyjne (ekstrakcja ciecz-ciecz, SPE), po których następuje analiza chromatograficzna (zazwyczaj GC-MS) [38]. Pomysł zastosowania metody SPE i adsorbentów węglowych do profilowania ATS-ów wynikał wprost z rezultatów mojej pierwszej pracy dotyczącej amfetamin [H1]. Bardzo

ważnym wnioskiem wynikającym z tej pracy była słaba adsorpcja amfetaminy i jej mono-N-alkilowych pochodnych na adsorbentach grafityzowanych. Na tej podstawie przyjęto założenie, że adsorbenty te mogą być przydatne do profilowania amfetamin, a mianowicie do wydzielania z nich metodą SPE mniej polarnych, silniej adsorbujących się zanieczyszczeń, jak również do ich zatężania, czy też ewentualnie zmiany rozpuszczalnika pod kątem dalszej analizy chromatograficznej. Zgodnie z tymi założeniami przeprowadzono we współpracy z Wydziałem Chemii UJ badania, których wyniki opublikowano w 2008 roku [H2].

W pracy tej do analizy wydzielanych metodą SPE zanieczyszczeń zastosowano chromatografię cienkowarstwową z detekcją w zakresie ultrafioletu (254 i 365 nm). W eksperymentach użyto różnorodne adsorbenty: krzemionkowy z fazą C-18, grafityzowane węgle: Carboprep, Hypercarb, Envicarb oraz polimerowy LiChrolut EN. Głównymi parametrami, które optymalizowano w trakcie badań było pH buforu (zakres pH 7-9) służącego do rozpuszczania amfetamin oraz rodzaj rozpuszczalnika ekstrahującego (polarny, niepolarny). Jako parametr określający efektywność zastosowanej metody SPE przyjęto ilość obserwowanych plamek - pasm chromatograficznych przy detekcji oraz jakość rozdzielania chromatograficznego tj. kształt plam i powtarzalność ich wartości  $R_f$ . Po zoptymalizowaniu parametrów SPE stwierdzono, że najlepszymi adsorbentami do profilowania okazał się Envicarb i Hypercarb. Stosując zoptymalizowane parametry (bufor o pH 7, ekstrakcja chloroformem) zbadano profile m.in. próbek 3,4-metylenodioksymetamfetaminy, uzyskanych w różnych reakcjach syntezy, tj. z piperonalu oraz z izosafrolu. Stwierdzono, że opracowana metoda SPE pozwala na jednoznaczne stwierdzenie, że badane próbki zostały otrzymane w różnych procesach syntezy. Świadczy to o tym, że zastosowane złoża węglowe pozwalają na efektywne oddzielenie od aktywnego składnika (amfetaminy) charakterystycznych zanieczyszczeń – markerów syntezy oraz ich silne zatężenie.

#### **4.6.4 Karbosile. SPE substancji wybuchowych**

Karbosile to pierwsze zastosowane w chromatografii kompozyty węglowo–mineralne [39], które do tej pory nie były stosowane w analizach substancji wybuchowych. Jednak już pierwsze moje eksperymenty z wykorzystaniem karbosili w SPE [H9] wskazywały na bardzo duży ich potencjał. W pracy tej użyłem mezoporowaty karbosil otrzymany na bazie szerokoporowatej krzemionki i glukozy oraz dwa komercyjne adsorbenty (jako złoża odnośne) o zbliżonej do niego powierzchni właściwej - grafityzowany węgiel oraz krzemionkę z fazą C-18. Przedmiotem badań były próbki gleby z miejsca wybuchu plastycznego materiału

wybuchowego zawierającego heksogen. Pomijając szczegóły związane z ekstrakcją gleby można stwierdzić, że dla ekstraktów zatężanych i oczyszczanych na karbosilu, mimo uzyskania nieco mniejszego sygnału chromatograficznego dla heksogenu, stwierdzono najlepsze oddzielenie składników matrycy glebowej. Można to było wytłumaczyć unikalną „mozaikową” strukturą powierzchni tego typu kompozytów, zawierającą niepolarny depozyt węglowy osadzony na polarnej matrycy krzemionkowej. Na takiej powierzchni heksogen adsorbował się na części węglowej, natomiast polarne składniki glebowe silnie adsorbowały się na krzemionce, przez co były słabiej wymywane w końcowym etapie elucji.

Obiecujące wyniki badań uzyskane w pracy [H9] zachęciły mnie do powrotu do prac z użyciem karbosili i przygotowałem kilka nowych ich serii, pod kątem zastosowań w SPE. W pracach H4 i H5 przedmiotem badań były karbosile otrzymane na bazie mezoporowatej krzemionki oraz skrobi w charakterze prekursora węglowego. Adsorbenty te różniły się zawartością depozytu węglowego. Dla zróżnicowania chemii powierzchni karbosili wyjściowych poddano je procesowi silanizacji, poprzez chemiczne związanie grup oktadecylowych.

W przypadku tych dwóch serii karbosili wyjściowa krzemionka jest adsorbentem mezoporowatym, o pomijalnym udziale mikroporów. Ale już w przypadku odłożenia najmniejszej ilości depozytu węglowego pojawiają się mikropory i silnie zmniejsza się udział powierzchni mezoporów - prawie o połowę (Tab.1 w H4). Z analizy izoterm adsorpcji/desorpcji (Rys.1a w H4) oraz funkcji rozkładów porów (Rys.2a w H4) można stwierdzić, że wypełnianie węższych mezoporów ( $R=1-5$  nm) przez depozyt węglowy jest intensywniejsze niż wypełnianie mezoporów o większych rozmiarach. Jednak najbardziej charakterystycznym zjawiskiem dla tej serii karbosili jest tworzenie się nowych mikroporów - niewystępujących w wyjściowej krzemionce [H4, H7]. Można założyć, że pory te odpowiadają przestrzeniom pomiędzy samymi cząstkami (globulami) depozytu węglowego, jak również pomiędzy nimi i ściankami szerszych porów w krzemionce. W przypadku dalszej silanizacji karbosili zachodzi zmniejszenie ich powierzchni właściwej, jak również powierzchni mikro- i mezoporów [H4]. Aby określić różnice we właściwościach sorpcyjnych otrzymanych w ten sposób dwóch serii kompozytów węglowo-krzemionkowych zastosowano metodę adsorpcji p-nitrotoluenu (PNP) [40], która zakłada, że PNP adsorbuje się wyłącznie na depozycie węglowym a nie na powierzchni krzemionki. Biorąc pod uwagę wyniki otrzymane dla PNP, przed rozpoczęciem badań SPE przez analogię przyjęto dwa założenia: adsorpcja substancji wybuchowych na próbkach

niesilanizowanych może rosnać wraz z ilością depozytu węglowego oraz może być na nich większa w porównaniu do próbek silanizowanych (grupy oktadecylowe utrudniają dostęp do powierzchni depozytu). Powyższe dwa przypuszczenia zostały potwierdzone dla większości substancji wybuchowych. I tak dla nitramin (Rys.7 w H4) oraz estrów kwasu azotowego i substancji nitroaromatycznych (Rys.3 w H5) wydajność adsorpcji wzrastała stopniowo dla kolejnych karbosili, o coraz większej ilości depozytu (Tab.1 w H4). Drugim potwierdzonym przypuszczeniem jest słabsza adsorpcja (mniejsze  $R_{ads}$ ) większości zatężanych substancji na karbosilach silanizowanych. Jednak dla czterech substancji wybuchowych, tj. Cl-20, PETN, TNMA i HNDPA, niezależnie od użytego złoża, zaobserwowano prawie 100%-ową adsorpcję z zatężanych próbek. Można to uzasadnić kilkoma powodami, m.in. największymi współczynnikami podziału oktanol/woda  $K_{ow}$  (Tab.2) oraz czterema najwyższymi udziałami energii nie-elektrostatycznych oddziaływań w swobodnej energii solwatacji (Tab.3 w H4: Cl-20 i Tab.2 w H5: PETN, TNMA i HNDPA). Duże, dodatnie wartości tych energii wskazują na możliwe, korzystne zmiany swobodnej energii adsorpcji.

#### **4.6.5 Karbosile domieszkowane solami niklu. SPE substancji wybuchowych**

W opisanych powyżej pracach [H4, H5] określono wpływ zawartości depozytu węglowego i dodatkowej silanizacji kompozytów na przebieg adsorpcji/desorpcji substancji wybuchowych, natomiast w kolejnych eksperymentach [H7] interesującym było zbadanie wpływu zawartości soli niklu oraz mechanochemicznej obróbki wstępnej tych samych prekursorów, na efektywność otrzymanych karbosili w analogicznych badaniach SPE. Ta seria adsorbentów otrzymana została z mieszaniny krzemionki i skrobi o stałej proporcji tych komponentów odpowiadającej otrzymywaniu karbosilu CS3 z prac [H4, H5], tj. o średniej zawartości depozytu węglowego (18,7%) oraz zróżnicowanej zawartości soli niklu .

Dane adsorpcyjne (Tab.1 w H7) wskazują, że adsorbenty otrzymane z zastosowaniem etapu mechanochemicznego charakteryzują się wyższymi wartościami powierzchni właściwej  $S_{BET}$ ,  $S_{mikro}$ ,  $S_{mezo}$  w porównaniu do materiałów otrzymanych metodą tradycyjną (ręczne mieszanie prekursorów). Powyższe dobrze koreluje z przesunięciem gałęzi izoterm w stronę wyższych wartości adsorpcji azotu (Rys.1 w H7). Dla obu tych serii karbosili wraz ze wzrostem zawartości niklu obserwowany jest spadek  $S_{mikro}$  oraz wzrost  $S_{mezo}$ , jednak wartości  $S_{BET}$  nie zmieniają się w sposób systematyczny. Warto nadmienić, że również w przypadku dwóch pierwszych serii karbosili bez niklu [H4, H5] nie obserwowano systematycznych zmian  $S_{BET}$  mimo znacznych zmian w mikro- i mezoporowatości. Dla przypomnienia, w przypadku tych adsorbentów

obserwowano odwrotne zmiany tj. wzrost powierzchni mikroporów ( $S_{mikro}$ ) i spadek powierzchni mezoporów ( $S_{mezo}$ ). Zmiany te były związane jednak z innym procesem a mianowicie z tworzeniem się coraz większej ilości mikroporowatego depozytu węglowego na powierzchni krzemionki. Natomiast w przypadku karbosili domieszkowanych niklem, gdzie bezwzględna zawartość wytworzonego depozytu węglowego jest stała, to wzrost dodatku soli niklu oraz zastosowanie obróbki mechanochemicznej użytych prekursorów są czynnikami odpowiedzialnymi za obserwowane zmiany struktury porowatej i właściwości adsorpcyjne karbosili. Wskutek zastosowania wstępnej obróbki mechanochemicznej następuje: (I) spadek porowatości matrycy krzemionkowej (Tab.1 w H7) w wyniku częściowego zniszczenia jej kompaktowej, globularnej struktury, (II) równomierne naniesienie żelowanej mieszaniny skrobi i soli niklu, (III) rozpoczęcie lokalnych procesów karbonizacji w wyniku działania energii uwalnianej w procesie mielenia/rozcierania i tworzenie licznych zarodków pirowęgla. Z pracy [41] wiadomo, że obecność niklu przyspiesza proces grafityzacji bezpostaciowego węgla, co łączy się ze zwiększeniem udziału węgla grafityzowanego w karbosilu i wzrostem jego mezoporowatości. Obrazy SEM badanych karbosili przedstawiono na Rys.3. Warto pamiętać, że innym czynnikiem w oczywisty sposób wpływającym na wielkość adsorpcji na karbosilach jest zawartość w nich metalicznego niklu, która w otrzymanych próbkach wzrasta od 7 do 23% wagowych [H7]. Dlatego też będzie malała względna zawartość depozytu węglowego, a tym samym pojemność sorpcyjna złoża. Biorąc powyższe pod uwagę przed rozpoczęciem badań SPE przyjęto trzy założenia:

- adsorpcja substancji wybuchowych na adsorbentach otrzymanych z wykorzystaniem wstępnej obróbki mechanochemicznej powinna być większa (wzrost  $S_{BET}$ );
- wraz z rosnącą zawartością niklu w próbkach wzrasta ich mezoporowatość ( $S_{mezo}$ ), wpływająca na zwiększenie adsorpcji substancji wybuchowych a jednocześnie maleje ilość depozytu węglowego (vide supra), powodująca efekt przeciwny. Dlatego też oczekiwano, że wartości wydajności adsorpcji mogą się zmieniać i dla pośrednich zawartości niklu mogą przyjmować wartość maksymalną;
- wzrost  $S_{mezo}$  połączony jest z grafityzacją depozytu węglowego. Dlatego też wydajności adsorpcji substancji nitroaromatycznych mogą być wyższe od wydajności adsorpcji nitramin i estrów kwasu azotowego.



Powyższe przypuszczenia zostały w zdecydowanej części potwierdzone przez otrzymane wyniki SPE [H7]. Po pierwsze  $R_{ads}$  uzyskane dla adsorbentów przygotowanych z zastosowaniem obróbki mechanochemicznej są zazwyczaj 2-3 razy wyższe od wyników uzyskanych dla adsorbentów preparowanych stosując mechaniczne mieszanie prekursorów; po drugie obserwowane są maksymalne wartości  $R_{ads}$  dla próbek o pośrednich zawartościach niklu, przede wszystkim dla karbosili „mechanochemicznych” charakteryzujących się większymi wartościami  $S_{mezo}$  a po trzecie najwyższe  $R_{ads}$  uzyskiwano zazwyczaj dla substancji nitroaromatycznych.

#### **4.6.6 Kompozyty typu core-shell. SPE substancji wybuchowych**

Kolejną serią nowych kompozytów węglowych zbadanych przez mnie pod kątem SPE substancji wybuchowych były materiały typu core-shell, składające się z metalicznego jądra (core) zawierającego nikiel lub kobalt, pokrytego warstwą porowatego grafityzowanego węgla (shell) [H8]. Prekursorem fazy węglowej była żywica fenolowo/formaldehydowa a źródłem metali organiczne sole Ni(II) i Co(II). Biorąc pod uwagę bardzo dobre rezultaty jakie przyniosło zastosowanie obróbki mechanochemicznej przy przygotowaniu karbosili, również w przypadku przygotowania tej serii kompozytów postanowiono ją zastosować. Metoda mechanochemicznego mielenia i mieszania reagentów pozwala na rozdrabnianie cząstek reagentów do poziomu 0,1  $\mu\text{m}$  [42]. Takie rozdrobnienie reagentów i jednocześnie dostarczanie niezbędnej energii pozwala na zachodzenie reakcji, niemożliwych do przeprowadzenia w innych warunkach [43]. Należy pamiętać, że obecność soli niklu przyspiesza zarówno rozkład organicznego prekursora, jak i kontroluje przemiany, np. grafityzację pirolitycznego węgla [44].

Na podstawie uzyskanych wyników można było stwierdzić, że struktura porowata otrzymanych kompozytów zależy od zawartego w nich metalu (Tab.4, Rys.6 w H8). Kompozyt węglowo-niklowy (Ni/C) jest mikroporowaty i zawiera aglomeraty sferycznych cząstek kompozytu, posiadające metaliczne jądro (średnica ok. 10 nm) pokryte warstwą grafityzowanego węgla o grubości ok. 5 nm. Kompozyt węglowo-kobaltowy (Co/C) jest mezoporowaty i składa się z aglomeratów większych cząstek o bardziej nieregularnym kształcie, pokrytych znacznie grubszą warstwą grafityzowanego węgla, wynoszącą 10-20 nm. Kompozyt mieszany węglowo-niklowo-kobaltowy (Ni/Co/C) ma strukturę porowatą pośrednią do kompozytów monometalicznych, i zawiera elementy zarówno sferyczne, jak i o kształtach

nieregularnych. Z danych uzyskanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD (Rys.1 w H8) i spektroskopii Ramanowskiej (Rys.5 w H8) wynika, że stopień grafityzacji warstwy węglowej (shell) w kompozytach z kobaltem jest większa. Ten wniosek dobrze koreluje z mniejszą mikroporowością tego adsorbentu. Obraz kompozytów Ni/C i Co/C przedstawiono na Rys.4.

Opisane powyżej adsorbenty użyto w charakterze źródeł adsorpcyjnych w SPE do analizy substancji wybuchowych. Badając te kompozyty stwierdzono, że uzyskiwane wydajność odzysku były bardzo zróżnicowane i przede wszystkim zależały od rodzaju rozpuszczalnika użytego do desorpcji. Stosując acetonitryl najwyższe średnie odzyski [Tab.5 w H8] otrzymano dla niearomatycznych substancji wybuchowych - nitramin i estrów kwasu azotowego dla kompozytów Ni/C i Co/C, które wynosiły 60-80%. Jednocześnie dla wszystkich badanych źródeł odzyski dla substancji nitroaromatycznych były kilkukrotnie mniejsze i wynosiły 10-30%. Używając dimetyloformamid otrzymano podobne średnie odzyski dla nitramin i estrów, natomiast dla nitrozwiązków odzyski wzrosły 2-3 krotnie. Warto nadmienić, że największe wzrosty wydajności odzysku przy użyciu dimetyloformamidu uzyskano dla kompozytu Ni/C, który jest adsorbentem bardziej mikroporowatym od kompozytu Co/C.

Innym, bardzo obiecującym zastosowaniem otrzymanych kompozytów Ni/C i Co/C może być metoda magnetycznego SPE (ang. magnetic SPE, mSPE). W metodzie tej nie stosuje się kolumnienek SPE, lecz dosypuje się bezpośrednio adsorbent o właściwościach ferromagnetycznych do roztworu wodnego próbki. Taką suspensję miesza się ręcznie lub stosując wytrząsarki a następnie oddziela się adsorbent od roztworu przy pomocy silnego magnesu, najlepiej neodymowego. Następnie po zlanie supernatantu, do naczynka dodaje się rozpuszczalnik ekstrahujący i postępuje analogicznie (vide supra). Chciałbym nadmienić, że badania dla substancji wybuchowych z zastosowaniem kompozytów Ni/C, Co/C oraz nowej próbki Fe/C zostały już wykonane, a ich bardzo ciekawe rezultaty przedstawiono w dwóch pracach inżynierskich wykonanych pod moim kierunkiem [45, 46]. Publikacja, w której zostaną przedstawione ww. wyniki jest w trakcie przygotowywania.

#### **4.6.7 Kompozyty nanowęglowe. SPE substancji wybuchowych**

Wśród omawianych powyżej kompozytowych adsorbentów węglowych: karbosili, karbosili domieszkowanych nikiem i materiałów typu core-shell, można wskazać na kilka materiałów, które dają bardzo dobre rezultaty SPE dla poszczególnych grup substancji wybuchowych. Dla mniej złożonych matryc za bardzo dobre rezultaty SPE uważane są wartości wydajności

odzysku rzędu 75% i więcej [47]. Dla pierwszej grupy karbosil [H5] takie wyniki uzyskano na adsorbencie CS3 (średnia zawartość tj. 18,7% wag. depozytu węglowego) i CS5s (największa zawartość tj. 33,8% wag. depozytu węglowego i silanizowany) dla estrów kwasu azotowego i nitroaromatów, dla drugiej grupy karbosili zawierających nikiel dla adsorbentu MCS-1.5 (5% wag. Ni<sup>2+</sup>) [H7] i substancji aromatycznych. Natomiast dla trzeciej grupy dla adsorbentu Ni/C i wybranych nitramin, estrów oraz nitrozwiązków (słabe wyniki dla TNT) [H8].

Z powyższego zestawienia wynika, że dla powyższych adsorbentów substancjami wybuchowymi dla których najczęściej uzyskiwano słabe wyniki SPE były nitraminy. Z powodu obecności w cząsteczkach nitramin polarnych ugrupowań N-NO<sub>2</sub>, które są silnie hydratowane [19], swobodne energie solwatacji w wodzie są bardzo niskie (Tab.2) – średnio 4-5 razy niższe w porównaniu do wartości dla innych substancji wybuchowych. Przekładać się to może na wzrost swobodnej energii adsorpcji, a w SPE na bardzo niskie wydajności tego etapu. Dlatego też celowym było poszukiwanie kolejnych adsorbentów, które pozwoliłyby uzyskać bardzo dobre odzyski w SPE w pierwszym rzędzie dla nitramin, jak również dla pozostałych substancji wybuchowych. We wcześniejszych moich pracach zaobserwowałem, że stosując adsorbenty grafityzowane można uzyskać w przypadku niektórych nitramin wysokie wydajności odzysku [patrz Załącznik 4 str. 5-6]. Dlatego też interesującym było aby wykorzystać w nowych badaniach adsorbenty zawierające grafityzowane formy węgla, a mianowicie kompozyty polimerowo/nanowęglowe oraz węglowo/nanowęglowe, uzyskane na bazie żywicy rezorcynolowo/formaldehydowej (RFR), w których „aktywnym” elementem powierzchni, dodawanym w ilości tylko 2.5% wagowych, były wielościennie nanorurki węglowe (RFR-43) lub eksfoliowany grafit (RFR-44) [H6]. W wyniku karbonizacji tych materiałów uzyskiwano odpowiednie kompozyty węglowo-nanowęglowe, tj. RFC-43 i RFC-44.

Warto nadmienić, że komercyjne adsorbenty grafityzowane - Envicarb lub Hypercarb, użyte przez mnie jako adsorbenty odnośnie w trakcie eksperymentów z amfetaminami [H1, H3], są to adsorbenty drogie, np. 1 gram Envicarb kosztuje 70 PLN [48] i ich zastosowanie w skali technicznej jest nieopłacalne. Natomiast koszty wytworzenia ww. kompozytów (RFR i RFC) wydają się dużo niższe. Wynika on z niskich kosztów np. samych nanorurek węglowych, wynoszących tylko 1 dolara za gram [49]. Ponadto w trakcie wytwarzania takich materiałów potrzebne są dużo mniejsze nakłady energetyczne, np. nanorurki węglowe uzyskiwane są w najbardziej popularnej metodzie CVD w 700°C [50]; kompozyt polimerowy otrzymano w

temperaturze 85°C a karbonizację materiału węglowego prowadzono w 800°C. Natomiast w trakcie wytwarzania Envicarbu i Hypercarbu stosowano grafityzację w 3000°C [51]. Dokładny opis preparatyki ww. kompozytów i ich właściwości przedstawiano w przedmiotowych pracach [H6].

Główny udział w strukturze porowatej kompozytów polimerowych RFR-43 (z nanorurkami) i RFR-44 (z eksfoliowany grafitem) mają mezopory (Rys.1b i Tab.2 w H6), których objętość stanowi prawie 80% całkowitej objętości porów. Karbonizacja kompozytów na bazie żywicy RFR prowadzi do powstania nowej struktury porowatej a otrzymane kompozyty RFC zawierają głównie mikropory. Zmiana struktury porowatej wyjściowych materiałów podczas karbonizacji wynika z rozkładu i kurczenia się matrycy polimerowej. W wyniku tych procesów udział mikroporów w strukturze porowatej RFC-43 i RFC-44 stanowił teraz 80% całkowitej objętości porów (Tab.2 w H6). Warto podkreślić, że całkowita objętość porów praktycznie nie zmienia się w trakcie karbonizacji a spadek objętość mezoporów wynoszący ok. 0,15 cm<sup>3</sup>/g odpowiada analogicznemu wzrostowi objętości mikroporów. W tym przypadku można podejrzewać, że zaszło przekształcenie części mezoporów uformowanych w matrycy polimerowej w mikropory w karbonizatych. Takie efekty obserwowano w niedawno opublikowanej pracy [52] dotyczącej żywic fenolowych, w których podczas karbonizacji pory cylindryczne przekształcały się w pory szczelinowe. Z obserwacji metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wynika (Rys. 5), że nanorurki węglowe są równomiernie rozłożone zarówno na powierzchni kompozytu polimerowego (RFR-43), jak i węglowego (RFC-43). Natomiast drugi nanowypełniacz nie jest rozłożony równomiernie, występuje głównie w formie aglomeratów na powierzchni obu kompozytów (RFR-44 i RFC-44). Wyniki spektroskopii Ramanowskiej wskazują, że powierzchnia kompozytu węglowego z nanorurkami wykazuje większy stopień grafityzacji w stosunku do kompozytu z eksfoliowanym grafitem (Tab.2 w H6). Powyższe obserwacje korelują z większą mezoporowatością tego adsorbentu (Tab.3 w H6).

Najwyższe wydajności adsorpcji, podobne dla obu kompozytów polimerowych (RFR-43 i RFR-44), otrzymano dla trotylu i dinitrotoluenu (prawie 100%), najniższe natomiast dla nitroliceryny (50%) (Rys.5 w H6). Wynik ten jest w zgodzie z często podawanymi przeze mnie argumentami, tj. silnymi oddziaływaniami  $\pi$ - $\pi$  dla nitrozwiązków lub możliwością tworzenia się słabiej adsorbujących się dimerów NG [H5]. Dla wszystkich nitramin uzyskano wysokie wydajności adsorpcji na poziomie 75%. Podstawową zaletą kompozytów polimerowych są

wysokie wydajności desorpcji acetonitrylem, wynoszące prawie 100% (oprócz TEX). Taki wynik wskazuje, że adsorpcja wszystkich zateżanych substancji odbywa się wyłącznie na łatwo dostępnych powierzchniach grafenowych nanowypełniaczy lub w szerszych mezoporach (Rys.3b w H6), z których cząsteczki acetonitrylu łatwo desorbują zateżone substancje. Podsumowując uzyskane wydajności odzysku dla kompozytów polimerowych można je jednoznacznie określić jako doskonałe [47]. Wydajności odzysku dla nitrozwiązków sięgają 95%, dla pozostałych substancji są do siebie podobne i mieszczą się w zakresie 70-80%.

Na oddzielną uwagę zasługują zjawiska adsorpcji/desorpcji substancji wybuchowych na kompozytach karbonizowanych RFC-43 (z nanorurkami) i RFC-44 (z eksfoliowanym grafitem), których przebieg silnie zależy od ich struktury porowatej. Oba kompozyty węglowe są to materiały mikroporowate, o wyraźnie większej mikroporowatości kompozytu RFC-44. W szczególności w jego strukturze porowatej większy jest udział najwęższych mikroporów o  $R < 0,6$  nm (Rys.3d w H6). Dostęp do tak małych porów w karbonizacie otrzymanym z podobnej żywicy RFR [53], w szczególności dla substancji organicznych, może być ograniczony poprzez klasterki wody. Dlatego też, mimo podobnych wielkości  $S_{BET}$  i całkowitej objętości porów (Tab.3 w H6) otrzymano niższe wydajności adsorpcji na kompozycie RFC-44 (Rys.5 w H6), co w szczególności było widoczne dla niearomatycznych substancji wybuchowych. Dla substancji aromatycznych – nitrozwiązków  $R_{ads}$  również były niższe dla złoża RFC-44, jednak różnice w porównaniu do RFC-43 były dużo mniejsze. Bardziej efektywna adsorpcja nitrozwiązków wynika prawdopodobnie z tego, że w dużej części zachodzi ona poprzez silne oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  (donor-akceptor). W przypadku drugiego etapu eksperymentów SPE – desorpcji przy użyciu acetonitrylu również dla niearomatycznych związków na kompozycie RFC-44 otrzymano gorsze wyniki. Łącząc wyniki etapu adsorpcji i desorpcji w końcową wydajność odzysku, zrozumiałym jest, że dla substancji niearomatycznych na adsorbencie RFC-44 przyjmuje ona małe wartości - najczęściej poniżej 50%. Prawdopodobnie, gdyby zastosowano do elucji dimetyloformamid wydajności odzysku mogłyby się zwiększyć, w szczególności dla próbki RFC-44. Jednak w tej serii badań celowo zrezygnowałem ze stosowania DMF jako ekstrahenta, gdyż jak wspominałem powyżej powoduje on utrudnienia w analizie HPLC alifatycznych substancji wybuchowych.

#### **4.6.8 Podsumowanie**

Węgłe aktywne otrzymane na bazie pestek śliwek okazały się obiecującymi adsorbentami w przygotowaniu próbek amfetamin metodą SPE. W szczególności węgiel utleniany okazał się

efektywnym złożem do analizy tej grupy związków. Stosując proste przygotowanie próbek (dodatek amoniaku) i wymywanie dimetyloformamidem można było uzyskać wydajności odzysku na poziomie 80-100%. Podobne rezultaty uzyskiwano na komercyjnych adsorbentach typu mix-mode (fazy mieszane), jednak należy pamiętać, że są to adsorbenty wielokrotnie droższe a zastosowana procedura SPE jest wieloetapowa.

W podsumowaniu wyników dla dwóch serii karbosili niedomieszkowanych solami niklu (niesilanizowanych i silanizowanych) należy podkreślić, że udało się spreparować trzy efektywne adsorbenty do SPE dla dwóch grup substancji wybuchowych tj. estrów kwasu azotowego oraz substancji nitroaromatycznych; są to adsorbenty CS3, CS4s i CS5s, charakteryzujące się wydajnościami odzysku na poziomie 80-90%. Adsorbenty te zawierają powyżej 18% wag. depozytu węglowego a dwa z nich, tj. CS4s i CS5s dodatkowo były silanizowane.

Natomiast w przypadku dwóch serii karbosili domieszkowanych niklem uzyskano efektywne adsorbenty do zastosowań jako złoża w SPE wszystkich grup substancji wybuchowych, w szczególności dla nitramin. Przykładowo karbosile otrzymane poprzez wstępną obróbkę mechanochemiczną prekursorów, o średniej zawartości niklu (5% wag.), charakteryzują się wydajnościami odzysku na poziomie 90% dla związków nitrowych, 85% dla nitramin oraz 75% dla azotanów alifatycznych. Wstępne badania dla karbosili wykazały, że można uzyskać na nich bardzo dobre oczyszczenie ekstraktów z próbek gleby pobranych z miejsca wybuchu.

Jeszcze inną zaletą karbosili są ich właściwości fizyczne gwarantujące prawidłowy przebieg kolejnych etapów SPE (przemywania, zatężania, desorpcji). Średnia wielkość ich ziaren i regularny kształt, zbliżone do wyjściowej krzemionki oraz duża trwałość mechaniczna powodują, że przygotowane złoża SPE są jednorodne, nie zawierają pustych przestrzeni pomiędzy ziarnami a jednocześnie warunkują małe opory przepływu, które nie zmieniają się w czasie użytkowania kolumnienek. Pozwala to uzyskiwać odpowiednie natężenia przepływu przez złoża, typowe dla SPE to 1 – 5 ml/min.

Rezultaty uzyskane dla kompozytów typu core-shell zwróciły moją uwagę na możliwość nowatorskiego ich zastosowania. A mianowicie używając kompozyt nikłowy można rozdzielić wyekstrahowane z próbki wodnej substancje wybuchowe na dwie frakcje, tj. pierwszą (w acetonitrylu) zawierającą substancje niearomatyczne oraz drugą (w dimetyloformamidzie) zawierającą głównie substancje nitroaromatyczne. Jest to szczególnie istotne dla dalszych

analiz substancji wybuchowych metodą HPLC, gdyż dimetyloformamid jako rozpuszczalnik próbki nie przeszkadza w analizach z detekcją UV nitrozwiązków (np. przy długości fali 254 nm), które w dalszej kolejności mogą być analizowane w tym samym rozpuszczalniku (DMF) metodą GCMS. Należy przypomnieć, że z powodu dużej labilności termicznej substancji obecnych we frakcji acetonitrylowej – nitramin i estrów kwasu azotowego, ich analiza z zastosowaniem chromatografii gazowej jest niemożliwa, a najprostszą metodą identyfikacji tych substancji jest chromatografia cieczowa, jednak z detekcją UV w zakresie krótszych fal. W tym przypadku acetonitryl, w odróżnieniu od DMF, nie przeszkadza jako pik rozpuszczalnika w analizie niearomatycznych związków wybuchowych tą metodą.

W przypadku adsorbentów domieszkowanych nanowęglami należy podkreślić, że przygotowane kompozyty polimerowe z wielościennymi nanorurkami węglowymi oraz eksfoliowanym grafitem, okazały się doskonałymi adsorbentami w ekstrakcji do ciała stałego substancji wybuchowych z próbek wodnych. Są to adsorbenty uniwersalne, które pozwalają na uzyskiwanie bardzo dobrych wydajności odzysku dla wszystkich grup badanych substancji, tj. dla nitramin i estrów kwasu azotowego ok. 75% a dla nitrozwiązków ponad 90%. Najistotniejsze jest to, że spośród opisanych powyżej adsorbentów wyróżniają się one dość prostą preparatyką i umiarkowanymi kosztami wytwarzania. Stwarza to korzystne warunki do wykorzystania ich w większej skali, w szczególności na etapie oczyszczania ścieków w zakładach wytwarzających materiały wybuchowe.

#### 4.6.9 Dodatkowe tabele i rysunki wykorzystane w opisie osiągnięcia

Tabela 1. Wyniki obliczeń kwantowo chemicznych dla badanych amin.  $\mu$  -moment dipolowy,  $\Delta E_{solv}$  – swobodna energia solwatacji,  $pK_a$  – stała dysocjacji kwasowej.

Lp.	Amina	$\mu$ [D]		$\Delta E_{solv}$ [kJ/mol]		$pK_a$
		Woda	DMF	Woda	DMF	
Amfetamina i pochodne (podstawienie alkilowe na azocie) [lit. H1]						
1	A	2,28	2,12	-20,15	-31,68	9,77*
2	MA	1,90	1,73	-15,38	-29,22	9,87*
3	EA	1,87	1,70	-13,25	-30,35	-
4	PA	1,86	1,67	-12,41	-32,10	9,98*
5	BA	1,88	1,70	-11,50	-33,98	-
6	DMA	1,39	1,34	-10,49	-27,96	-
7	MEA	1,37	1,27	-9,32	-28,76	9,80*
8	MPA	1,34	1,23	-7,82	-30,05	-
9	MBA	1,40	1,27	-6,73	-31,85	-
Pochodne amfetaminy (podstawienie w pierścieniu m,in, metoksy, metylenedioksy) [lit. H3]						
1	4-OHA	2,41	2,51	-24,3	-23,7	9,70*
2	2-MxA	1,68	1,98	-19,6	-19,0	-
3	2-MxMA	1,44	1,74	-15,7	-15,2	-
4	3-MxA	1,35	1,97	-17,7	-17,3	9,86*
5	3-MxMA	2,67	3,09	-15,5	-15,1	-
6	4-MxA	1,79	1,96	-18,4	-17,9	9,53*
7	4-MxMA	1,67	1,81	-16,2	-15,7	-
8	4-MxEA	1,69	1,93	-16,1	-15,6	-
9	4-MxPA	1,66	1,91	-16,2	-15,7	-
10	3,4-DMxA	2,48	2,40	-25,1	-24,4	9,60*
11	5-Br,3,4-DMxA	5,35	6,01	-25,5	-24,3	-
12	MDxA	6,16	7,48	-25,6	-25,2	9,67*
13	MDxMA	5,81	7,07	-22,7	-22,2	-
14	MDxEA	5,77	7,06	-22,6	-22,1	-
15	5-BrMDxA	6,60	7,90	-25,5	-24,9	-

\* R.J. Prankerd Critical Compilation of pKa Values for Pharmaceutical Substances in Profiles of Drug Substances, Excipients, And Related Methodology Volume 33, Ed. H. G. Brittain, Academic Press, New York, 2007.



Tabela 2. Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych dla badanych substancji wybuchowych.

Lp.	Substancja wybuchowa	log $K_{ow}^a$	$\mu$ [D] <sup>b</sup> woda	$E_{solv}$ [kJ/mol] <sup>c</sup>			Odkośnik lit. $\mu$ i $E_{solv}$	Wymiary cząsteczek [nm] <sup>d</sup>		Odkośnik lit.
				Woda	ACN	DMF		$D_{min}$	$D_{maks}$	
Estry kwasu azotowego i alifatycznych alkoholi wielowodorotlenowych										
1	DEGDN	0,98 <sup>e</sup>	0,89	-8,1	-32,4	-	H5	0,35	1,26	HW 3
2	NG	1,62 <sup>f</sup>	4,79	-10,2	-40,6	-		0,50	1,15	
3	PETN	3,71 <sup>g</sup>	5,39	-12,4	-50,6	-		0,68	0,95	
4	TEGDN (DNTG)	-	0,003	-12,8	-38,8	-		0,35	1,61	
Nitraminy										
5	CL-20	1,92 <sup>h</sup>	0,58	-60,9	-78,3	-79,7	H4	0,50	0,90	Praca 18 zał.4 cz. II
6	DINA	-	3,90	-27,4	-51,0	-	Praca 18 zał.4 cz. II	0,40	1,13	
7	HMX	0,17 <sup>h</sup>	0,00	-66,3	-82,7	-	H4	0,81	1,07	
8	RDX	0,90 <sup>h</sup>	10,24	-63,2	-68,1	-68,3		0,50	0,80	
9	TEX	-	2,20	-53,9	-52,2	-56,6		0,49	0,78	
Substancje nitroaromatyczne										
10	DNT	1,98 <sup>f</sup>	6,31	-11,5	-35,8	-	H5	0,35	0,96	HW 3
11	HNDPA	3,35 <sup>i</sup>	1,20	-21,6	-64,5	-		0,93	1,32	
12	TNB	1,18 <sup>j</sup>	0,00	-12,2	-38,6	-		0,35	0,95	
13	TNT	1,60 <sup>f</sup>	1,74	-13,8	-41,8	-		0,35	0,98	
14	TNMA	2,04 <sup>k</sup>	5,03	-25,3	-58,5	-		0,58	1,09	

a) Współczynnik podziału oktanol/woda,

b) Moment dipolowy, D – Debaj,

c) Energia solwatacji,

d) Wymiary cząsteczek – minimalny i maksymalny,

e) HSDB Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine, Bethesda, MD, <http://toxnet.nlm.nih.gov/>,

f) Haag W.R. et al., Chemosphere 23 (1991) 215-30,

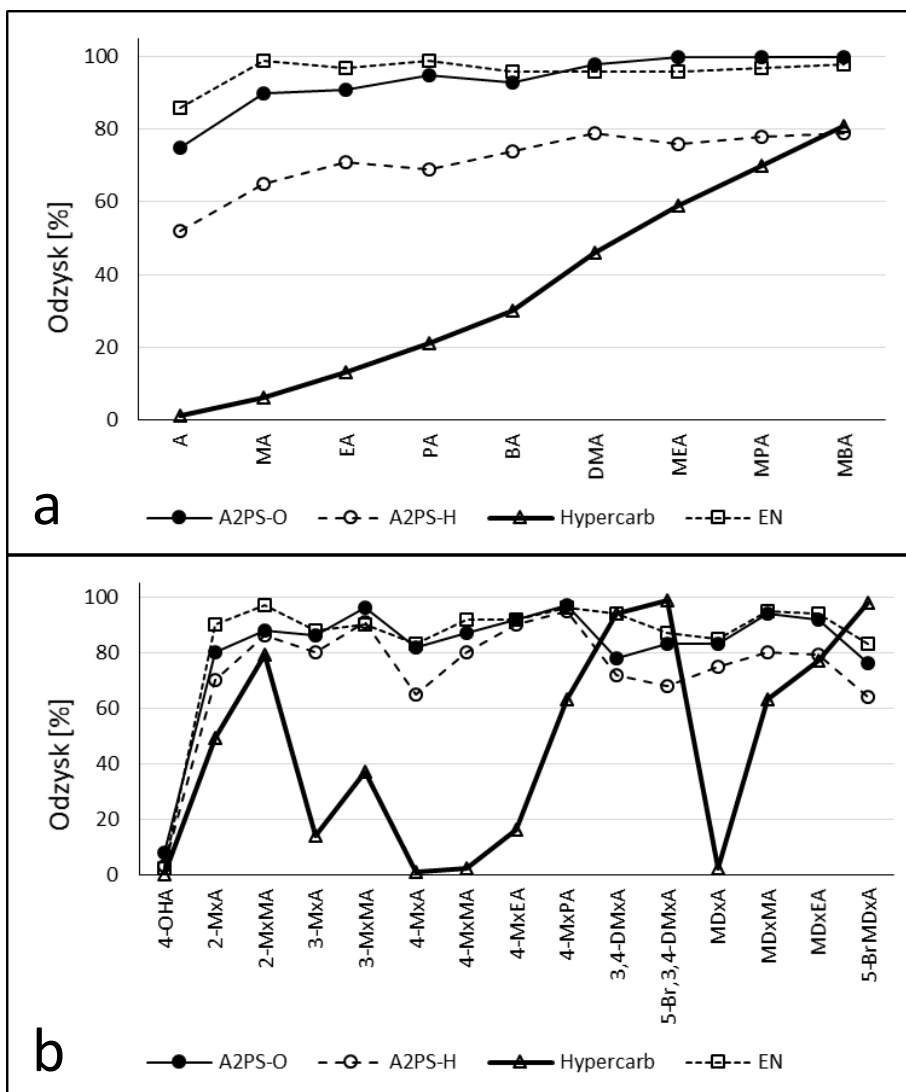
g) Rosenblatt D.H. et al., The Handbook of Environmental Chemistry, tom, 3, część G, Hutzinger O., Ed., Springer-Verlag, Heidelberg, 1991, str. 195,

h) Monteil-Rivera F. et al., Physico-chemical measurements of CL-20 for environmental applications, Comparison with RDX and HMX, J. Chromatogr. A 1025 (2004) 125

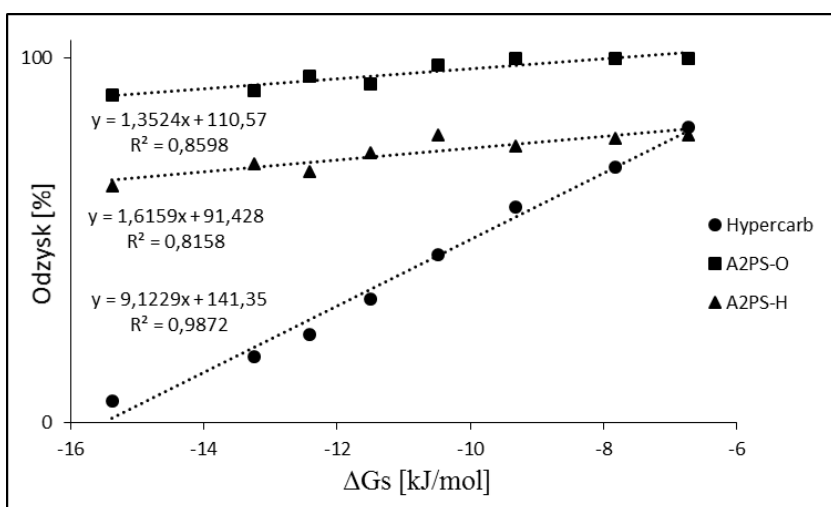
i) US EPA, Estimation Program Interface (EPI) Suite, Ver. 4.0, Jan. 2009, <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.html>,

j) Hansch, C., Leo. A., Hoekman D., Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, Washington, DC, American Chemical Society, 1995, str. 16,

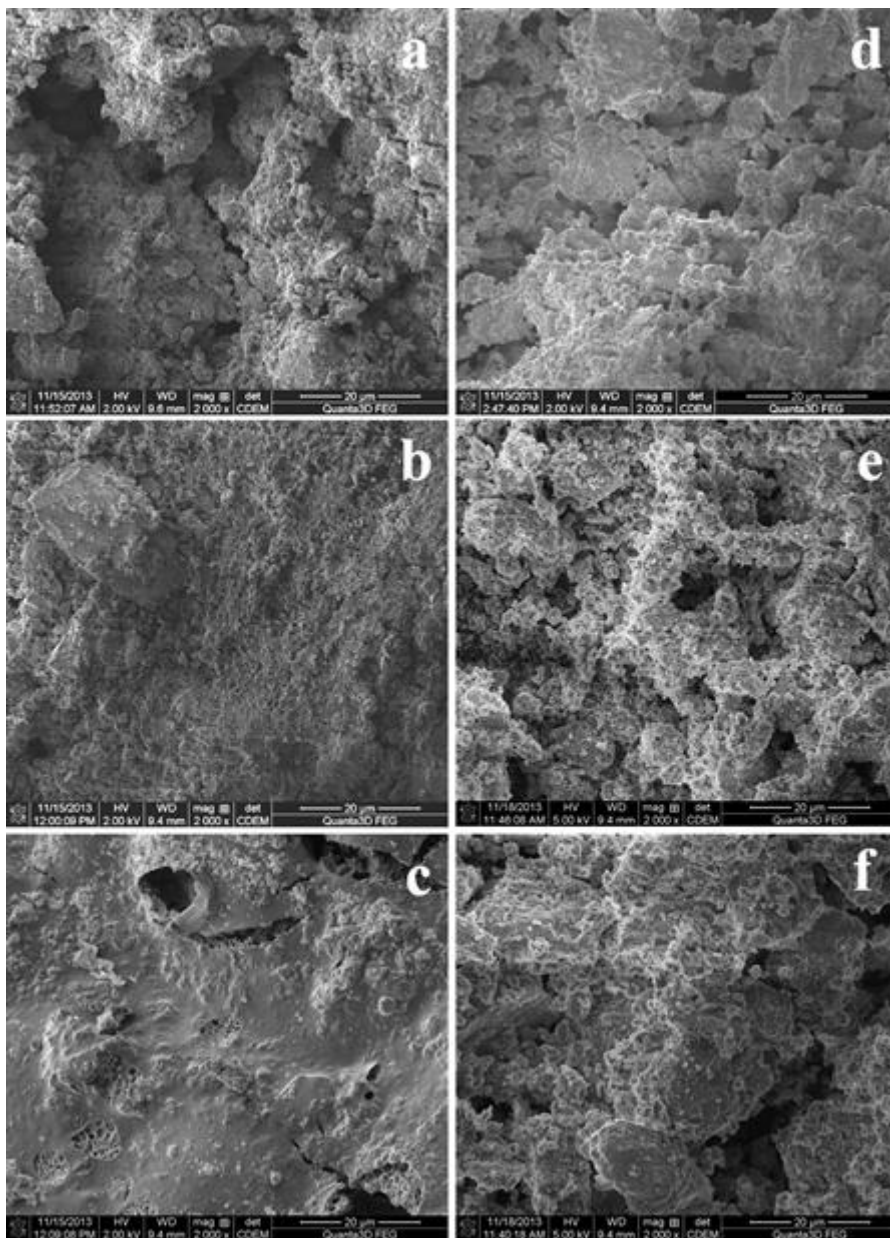
k) Chemical Properties Database, Groundwater Services, Inc., <http://www.gsi-net.com/UsefulTools/ChemPropDatabaseHome.asp>.



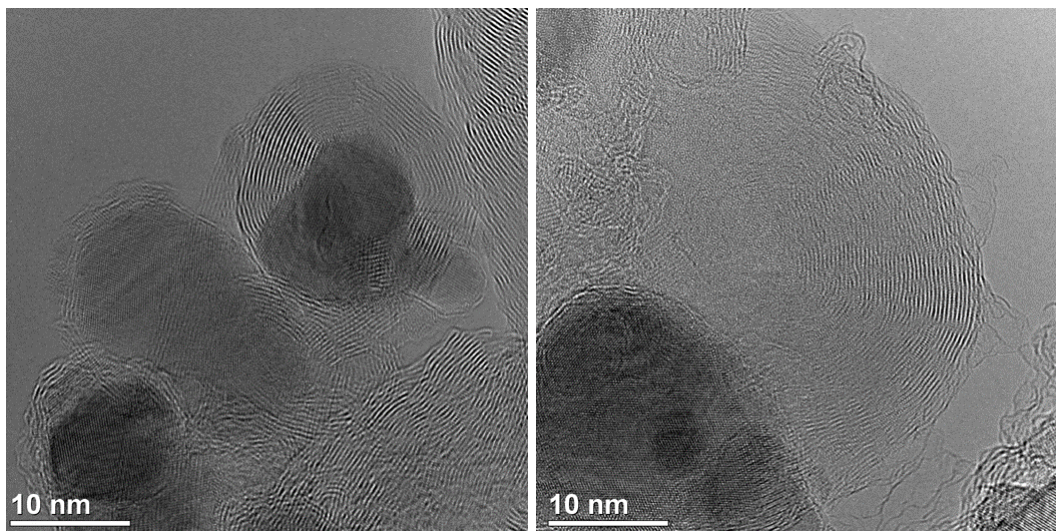
**Rysunek 1** . Wydajności odzysku dla amfetamin podstawionych na azocie (a) oraz w pierścieniu benzenowym (b).



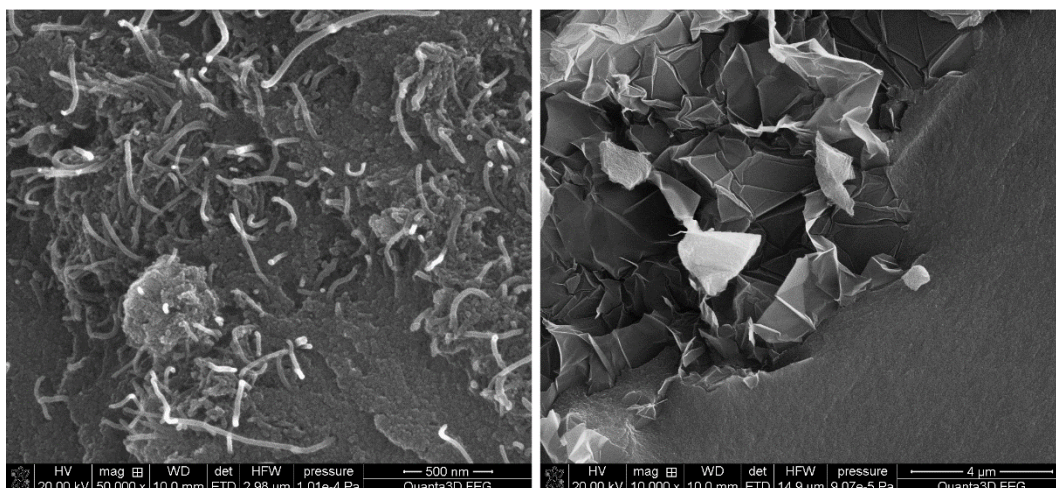
**Rysunek 2** Zależność wydajności odzysku amfetamin podstawionych na azocie od ich energii solwatacji w wodzie



**Rysunek 3.** Obrazy SEM uzyskane dla karbosili domieszkowanych niklem uzyskanych poprzez mechaniczne mieszanie prekursorów (lewa strona ozn. a-c) oraz mieszanie mechanochemiczne (prawa strona ozn. d-f). Próbkki a i d nie zawierają niklu, natomiast w próbkach b i e względna zawartość niklu wynosi 0,1, a w próbkach c i f 0,5 [H7].



**Rysunek 4** Obraz kompozytów typu core-shell uzyskany przez pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Lewa strona kompozyt Ni/C, prawa kompozyt Co/C [H8].



**Rysunek 5** Obraz kompozytów nanowęglowych uzyskany przez pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej. Lewa strona kompozyt polimerowy RFC-43 z nanorurkami węglowymi, prawa kompozyt polimerowy RFR-44 z eksfoliowany grafitem [H4]

#### 4.6.10 Bibliografia autotreferat

1. Manahan S.E., Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne, wyd. 1, PWN, Warszawa, 2017, s. 55-60, 123-144.
2. Hormones and Pharmaceuticals Generated by Concentrated Animal Feeding Operations. Transport in Water and Soil, Shore L.S., Pruden A. ed., Springer, New York, 2009, s. 23-27, 125-135.
3. Kostich M.S., Batt A.L., Lazorchak J.M., Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation, *Environmental Pollution*, 2014, 184, 2014, 354-35.
4. Ort C., van Nuijs A.L.N., Berset J.D., Bijlsma L., Castiglioni S., Covaci A., de Voogt P., Emke E., Fatta-Kassinos D., Griffiths P., Hernandez F., Gonzalez-Marino I, Grabic R., Kasprzyk-Hordern B., Mastroianni N., Meierjohann A., Nefau T., Ostman M., Pico Y., Racamonde I., Reid M., Slobodnik J., Terzic S., Thomaidis N., Thomas K.V., Spatial differences and temporal changes in illicit drug use in Europe quantified by wastewater analysis, *Addiction* 2014, 109, 1338–1352.
5. [http://feem.info/?page\\_id=316](http://feem.info/?page_id=316).
6. Craig H.D., Sisk W.E., Nelson M.D., Dana W.H., Bioremediation of explosives contaminated soils: a status review, *Proceedings of the 10<sup>th</sup> Annual Conference on Hazardous Waste Research*, 23-24 maja 1995, Kansas State University, Manhattan, USA, s. 164-179.
7. Dyrektywa Rady Unii Europejskiej 86/280/EEC z 12 czerwca 1986 pt: Limit Values and Quality Objectives for Discharges of Certain Dangerous Substances Included in List I of the Annex to Directive 76/464/EEC.
8. Richardson S.D., Ternes T.A., *Anal. Chem.* 2014, 86, 2813–2848.
9. Richardson S.D., Kimura S.Y., *Anal. Chem.* 2016, 88, 546–582.
10. Załącznik 4 publikacje z lat 2001-3 poz.1, 5, 6.
11. Hill H.M., Dehelean L., Bailey B.A. (1988) Application of Solid-Phase Extraction Techniques to the Analysis of Basic and Acidic Drugs in Biological Fluids, in: Reid E., Robinson J.D., Wilson I.D. (eds) *Bioanalysis of Drugs and Metabolites, Especially Anti-Inflammatory and Cardiovascular. Methodological Surveys in Biochemistry and Analysis*, vol. 18 A. Springer, Boston, USA., s. 299-300.
12. Franke J.P., de Zeeuw R.A., Solid-phase extraction procedures in systematic toxicological analysis, *J. Chromatogr. B* 1998, 713, 51 –59.

13. Lee M.R., Yu S.C., Lin C.L., Yeh Y.C., Chen Y.L., Hu S.H. (1997), Solid-phase extraction in amphetamine and methamphetamine analysis of urine, *J. Anal. Toxicol.* 1997, 21, 278-282.
14. Senta I., Krizman I., Ahel M., Terzic S., Multiresidual analysis of emerging amphetamine-like psychoactive substances in wastewater and river water, *J. Chromatogr. A* 2015, 1425, 204-212.
15. Bansal R.C., Goyal M., *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, 2005, Boca Raton, USA, s. 297-371.
16. El-Eswed B., Effect of basicity and hydrophobicity of amines on their adsorption onto charcoal, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 19227-19238.
17. Tachon R. , Pichon V., Le Borgne M.B., Minet J.J., Comparison of solid-phase extraction sorbents for sample clean-up in the analysis of organic explosives, *J. Chromatogr. A* 1185 (2008) 1-8.
18. Pignatello J.J., Mitch W.A., Xu W., Activity and Reactivity of Pyrogenic Carbonaceous Matter toward Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 8893–8908.
19. Witanowski M., Biedrzycka Z., Sicinska W., Grabowski Z., A study of solvent polarity and hydrogen bonding effects on the nitrogen NMR shieldings of N-nitramines and ab initio calculations of the nitrogen shieldings of C-nitro, N-nitro and O-nitro systems, *J. Mol. Struct.* 2002. 602-603, 199-207.
20. Pichtel J., Distribution and Fate of Military Explosives and Propellants in Soil: A Review, *Applied and Environmental Soil Science*, vol. 2012, Article ID 617236, doi:10.1155/2012/617236.
21. Anastas P., Warner J., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
22. Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Grzegorzczak W., Effect of calcium catalyst loading procedure on the porous structure of active carbon from plum stones modified in the steam gasification process, *Carbon* 36 (1998) 417-425.
23. Thurman E.M., Mills M.S., *Solid-Phase Extraction Principles and Practice*, A Wiley-Interscience, New York, 1998, s. 92-99.
24. Jackson P.T., Schure M.R., Weber T.P., Carr P.W., Intermolecular Interactions Involved in Solute Retention on Carbon Media in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *Anal. Chem.* 69 (1997), 416–425.

25. M. Kosmulski ed., Surface charging and points of zero charge, CRC Press, Boca Raton, 2006.
26. Olivares-Marín M., Fernández-González C., Macías-García A., Gómez-Serrano V., Adsorption of mercury from single and multicomponent metal systems on activated carbon developed from cherry stones, *Adsorption* 14 (2008) 601–610.
27. Renner T., Baumgarten D., Unger K. K., Analysis of Organic Pollutants in Water at Trace Levels using Fully Automated Solid-Phase Extraction Coupled to High-Performance Liquid Chromatography, *Chromatographia* 45 (1997) 199-205.
28. Optimizing solid phase extraction methods, in *Forensic and Clinical Applications of Solid Phase Extraction*, ed. Telepchak M. J., August T. F., Chaney G., Humana Press Inc., Totowa, 2004, str. 109–128.
29. Tomaszewski W., Gwara J., Leboda R., Use of Modified Microporous Carbons for Extraction of Benzodiazepines from Alcohol Based Beverages, *Forensic Sci. Int.* 136 Suppl.1 (2003) 97.
30. Chothia C., Pauling P., On the Conformations of Hallucinogenic Molecules and Their Correlation, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 63 (1969) 1063-1070.
31. Bruckner R., *Advanced Organic Chemistry, Reaction Mechanisms*, 1st Ed., Harcourt/Academic Press, San Diego, USA, 2002. Pp. 178-180.
32. Kamlet M.J., Glover D.J., Absorption Spectra of Some Nitrostyrenes, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 5696–5698.
33. Knox J.H., Ross P., Interaction of polarisable or polarised groups in the analyte with the polarisable surface of the graphite, *Adv. Chromatogr.* 37 (1997) 73-119.
34. Polyakova Y., Row K.H., HPLC of Some Polar Compounds on a Porous Graphitized Carbon Hypercarb Column, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 28 (2005) 3157–3168.
35. Griffiths D.J., *Introduction to Electrodynamics* 3rd Edition, Pearson Education, Dorling Kindersley, London, 2007.
36. Saifutdinov B.R., Pimerzin A.A., Emel'yanova N. S., Kurbatova S. V., Features of the Adsorption of Aryl- and Hetaryl-Substituted 1,3,4-Oxadiazoles from Solutions on the Surface of Porous Graphitic Carbon in Henry's Range, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 86 (2012) 289–297.

37. Fraser J., Williams R., Handbook of Forensic Science, Routledge, New York, 2013, str. 133-138.
38. Stojanovska N., Fu S., Tahtouh M., Kelly T., Beavis A., Kirkbride K.P., A review of impurity profiling and synthetic route of manufacture of methylamphetamine, 3,4-methylenedioxyamphetamine, amphetamine, dimethylamphetamine and p-methoxyamphetamine, Forensic Sci Int. 224 (2013) 8-26.
39. Colin H., Guiochon G., Development and use of carbon adsorbents in high-performance liquid-solid chromatography: I. Carbon-coated silica particles, J. Chromatogr. A. 126 (1976) 43–62; Leboda R., Carbon-mineral adsorbents — new type of sorbents? Part I. The methods of preparation, Materials Chemistry and Physics, 31 (1992) 243-255; Leboda R., Carbon-mineral adsorbents — new type of sorbents? part II. Surface properties and methods of their modification, Materials Chemistry and Physics, 34 (1993) 123-141.
40. Kamegawa K., Yoshida H., A method for measuring surface area of carbon of carbon-coated silica gel, Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 (1990) 3683–3685.
41. Ōya A., Marsh H., Phenomena of catalytic graphitization, J. Mater. Sci. 17 (1982) 309–322.
42. Mechanochemical synthesis of nanoparticles, Tsuzuki T., McCormick P.G., J. Mater. Sci. 39 (2004) 5143 – 5146.
43. Do J.L., Friščić T., Mechanochemistry: A Force of Synthesis, ACS Cent.Sci. 3 (2017) 13–19.
44. Sevilla M., Sanchís C., Valdés- Solís T., Morallón E., Fuertes A.B., Direct synthesis of graphitic carbon nanostructures from saccharides and their use as electrocatalytic supports, Carbon 46 (2008) 931-939.
45. Lenart M., Praca dyplomowa inżynierska: Zastosowanie węgla uzyskanych w wyniku karbonizacji żywic fenolowych domieszkowanych metalami (Fe, Ni i Co) jako adsorbentów do wydzielenia nitroaromatycznych substancji wybuchowych z próbek wodnych metodą magnetycznego SPE, Wydział Chemiczny PW, 2017.
46. Kaczorek K., Praca dyplomowa inżynierska: Zastosowanie węgla uzyskanych w wyniku karbonizacji żywic fenolowych domieszkowanych metalami (Fe, Ni i Co) jako adsorbentów do wydzielenia substancji wybuchowych z grupy nitramin i azotanów alifatycznych z próbek wodnych metodą magnetycznego SPE, Wydział Chemiczny PW, 2017.



47. High-Throughput Analysis in the Pharmaceutical Industry, Wang P.G. ed., CRC Press, Boca Raton, 2008, s. 287-289.
48. Katalog on-line Sigma-Aldrich 2017, <http://www.sigmaaldrich.com/poland.html>.
49. CNT Multi-Walled Carbon Nanotube Powder, 100 grams, 100 dollars, <https://graphene-supermarket.com/Multi-Walled-Carbon-Nanotube-Powder-100-grams.html>.
50. Kumar M., Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 10 (2010) doi:10.1166/jnn.2010.2939.
51. Matisová E., Skrabáková S., Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples, J. Chromatogr. A 707 (1995) 145–179.
52. Kimura T., Emre A. M., Kato K., Hayashi Y., Phenol resin carbonized films with anisotropic shrinkage driven ordered mesoporous structures. J. Mater. Chem. A 1 (2013) 15135-15141.
53. Gun'ko V.M., Bogatyrov V.M., Turov V.V., Lebeda R., Skubiszewska-Zięba J., Urubkov I.V., Structural features of resorcinol–formaldehyde resin chars and interfacial behavior of water co-adsorbed with low-molecular weight organics, Appl. Surf. Sci., 283 (2013) 683–693.

## **5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych**

### **5.1 Wykaz opublikowanych prac naukowych niewchodzących w skład osiągnięcia naukowego opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych.**

- P1. A. Książczak, T. Gołofit, **W. Tomaszewski**, Binary system nitrocellulose from linters+sym-diethyldiphenylurea: Thermal analysis of phase transition and pore structure, J. Therm. Anal. Calorim. 91 (2008) 375-380. **Autor korespondencyjny.**
- P2. A. Książczak, M. Ostrowski, **W. Tomaszewski**, Thermochemistry of the binary system nitrocellulose+N-nitrodiethanolamine dinitrate, J. Therm. Anal. Calorim. 94 (2008) 275-279. **Autor korespondencyjny.**
- P3. P. Maksimowski, M. Duda, **W. Tomaszewski**, 2-Acetyl-4,6,8,10,12-Pentanitro-Heksaazaisowurtzitane (PNAIW) Preparation and Properties, Propellants Explos. Pyrotech. 36 (2011) 320-326.

- P4. J. Adamiak, **W. Tomaszewski**, W. Skupiński, Interaction of nitromethane with MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and its influence on toluene nitration, *Catal. Commun.* 29 (2012) 92-95.
- P5. P. Witomski, A. Radomski, J. Zawadzki, **W. Tomaszewski**, Variation in cellulose properties in the Common pine (*Pinus sylvestris* L.) wood during white- and brown-rot decay induced by *Coniophora puteana* and *Trametes versicolor* fungi, *Wood Res.* 58 (2013), 165-172.
- P6. A. Zalewska, W. Pawłowski, **W. Tomaszewski**, Limits of detection of explosives as determined with IMS and field asymmetric IMS vapour detectors, *Forensic Sci. Int.* 226 (2013) 168-172. **Autor korespondencyjny.**
- P7. K. Zawada, **W. Tomaszewski**, E. Megiel, A Smart Synthesis of Gold/Polystyrene Core-Shell Nanohybrids using TEMPO Coated Nanoparticles, *RSC Advances* 4 (2014) 23876-23885.
- P8. V.M. Guńko, **W. Tomaszewski**, T.V. Krupska, K.V. Turov, R. Leboda, V.V. Turov, Interfacial behavior of water bound to nitrocellulose containing residual nitric and sulfuric acids, *CEJC* 12 (2014) 509-518.
- P9. **W. Tomaszewski**, K. Cieślak, A. Zygmunt, Influence of processing solvents on decomposition of nitrocellulose in smokeless powders studied by heat flow calorimetry, *Polym. Degrad. Stab.* 111 (2015) 169-175. **Autor korespondencyjny.**
- P10. **W. Tomaszewski**, V.M. Gun'ko, J. Skubiszewska-Zięba, Solid-phase extraction of explosive nitramines on macroreticular polymers modified by freezing with water or acetone, *J. Sep. Sci.* 39 (2016), 1524–1532. **Autor korespondencyjny.**
- P11. E. Dłuska, A. Markowska-Radomska, A. Metera, **W. Tomaszewski**, Drug-core double emulsions for co-release of active ingredients, *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 7 (2016), 428-432. DOI: 10.18178/IJCEA.
- P12. G. Gąbka, P. Bujak, A. Ostrowski, **W. Tomaszewski**, W. Lisowski, J.W. Sobczak, A. Proń, Cu-Fe-S Nanocrystals Exhibiting Tunable Localized Surface Plasmon Resonance in the Visible to NIR Spectral Ranges, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 6660-6669.
- P13. P. Maksimowski, T. Gołofit, **W. Tomaszewski**, Palladium Catalyst in the HBIW Hydrodebenzylation Reaction. Deactivation and Spent Catalyst Regeneration Procedure, *CEJEM* 13 (2016), 333-348.

P14. P. Krystosiak, **W. Tomaszewski**, E. Megiel, High-Density Polystyrene-Grafted Silver Nanoparticles and Their Use in the Preparation of Nanocomposites with Antibacterial Properties, J. Colloid Interface Sci. 498 (2017) 9-21.

Wymienione powyżej prace (**P1 – P14**) stanowią odzwierciedlenie moich innych zainteresowań naukowych, nie związanych z tematyką przedstawionego powyżej osiągnięcia naukowego. Tematyka tych prace związana jest m.in. z wytwarzaniem oraz badaniami fizykochemicznymi materiałów wysokoenergetycznych m.in. materiałów miotających i materiałów kruszących. Działalność ta wynikała z badań podstawowych oraz grantów realizowanych w Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych PW. W trakcie prowadzonych przeze mnie badań stosowałem różne techniki badawcze, m.in. termochemiczne (DSC - skaningową kalorymetrię różnicową i kalorymetrię przepływową HFC) oraz metody chromatograficzne (chromatografię gazową z detekcją FID i MS, cieczeniową, w tym żelową, z detekcją DAD i RID). W pięciu z ww. prac występowałem jako autor korespondencyjny. Tematykę tych badań można scharakteryzować następująco:

- badania DSC (**P1 i P2**) określające przemiany fazowe i stabilność układów dwuskładnikowych nitroceluloza/składnik małowcząsteczkowy. Jako składniki małowcząsteczkowe wybierano potencjalne modyfikatory warstwy palnej prochów. Badania HFC (**P9**) dotyczyły wpływu pozostałości poprocesowych lotnych rozpuszczalników w prochach na początkowy etap rozkładu nitrocelulozy;
- badania  $^1\text{H}$  NMR (**P8**) określające wpływ pozostałości kwasów ponitracyjnych na warstewki związanej wody, wpływające na trwałość nitrocelulozy;
- synteza nowych substancji wybuchowych (**P3**) oraz opracowywanie nowych, bardziej wydajnych metod syntezy znanych już substancji wybuchowych (**P4**). Praca z 2016 roku (**P13**) dotyczyła natomiast odzyskiwania katalizatora palladowego używanego w jednym z etapów syntezy najsilniejszego, dotychczas znanego, materiału wybuchowego CI-20.
- badania na optymalną metodykę wykrywania śladowych ilości substancji wysokenergetycznych z wykorzystaniem metody IMS – spektrometrii ruchliwości jonów oraz jej odmiany z asymetrycznym polem elektrycznym – FA-IMS (**P6**).

Również uczestnicząc we współpracy z innymi jednostkami m.in. Wydziału Chemicznego PW oraz innymi uczelniami realizowałem badania stosując różne metody chromatograficzne, oraz następnie brałem udział w przygotowaniu wspólnych publikacji, np.:

- wraz z Wydziałem Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego (**P5**) badałem wpływ rozkładu wywołanego przez grzyby z rodziny gnilicowatych oraz żagwiowatych na zmiany średnich mas cząsteczkowych celulozy w drewnie sosny, oznaczanych metodą chromatografii żelowej;
- współpracując z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (**P7 i P14**) opracowałem nowatorską metodę chromatografii żelowej do oznaczania średnich mas cząsteczkowych organicznych nanokompozytów złota i srebra typu core-shell. M.in. badałem wpływ polarnych modyfikatorów fazy ruchomej np. bromku litu na retencję ww. kompozytów. Z jednej strony obserwowałem redukcję silnych oddziaływań z fazą stacjonarną kolumny (co zmniejszało retencję), z drugiej strony efekt wysalania i ograniczona rozpuszczalność kompozytów skutkowałą zwiększeniem czasu elucji ich pików;
- stosując metodę chromatografii gazowej sprzężonej w detektorze mas (MS) analizowałem organiczne prekursorzy siarkowe wykorzystywane do otrzymywania nanokryształów Cu-Fe-S (**P12**). Nanokryształy te mogą być stosowane w budowie nowoczesnych sensorów, wykorzystujących zjawisko zlokalizowanego rezonansu plazmonów powierzchniowych (LSPR).

## 5.2 Działalność dydaktyczna

W trakcie mojego dotychczasowego zatrudnienia na Politechnice Warszawskiej prowadziłam liczne zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Chemicznego. Szczegółowy ich opis przedstawiłem w Załączniku 4 a poniżej zamieściłem ich zestawienie:

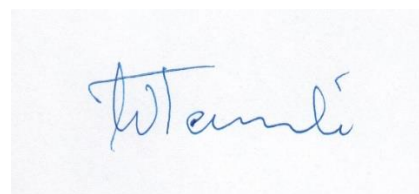
- **Laboratoria** - Technologia informacyjna i Laboratorium materiałów kompozytowych.
- **Wykłady**: Ergonomia i Bezpieczeństwo Pracy, Bezpieczeństwo Techniczne i Zagrożenia Ekologiczne, Nowoczesne metody identyfikacji materiałów wybuchowych (przedmiot połączony z przygotowaniem projektu).
- **Seminaria**: Metody charakteryzacji materiałów wysokoenergetycznych.

W trakcie mojej pracy na Politechnice Warszawskiej byłem promotorem **15 prac magisterskich** (3 w przygotowaniu, planowana obrona rok 2018) oraz promotorem **13 prac inżynierskich** (1 w przygotowaniu, planowana obrona rok 2018). Szczegółowy ich opis przedstawiłem w Załączniku 4. Tematyka tych prace związana jest m.in. z technologią materiałów miotających, głównie prochów nitrocelulozowych oraz z ich badaniami

fizykochemicznymi. Część prac dotyczyła wykrywania śladowych ilości substancji wybuchowych w różnych matrycach.

Oprócz prowadzenia zajęć dydaktycznych objętych pensum w roku akademickim 2015/16 oraz 2016/17 byłem opiekunem wolontariatu naukowego, w którym uczestniczyli studenci 3 roku studiów na Wydziale Chemicznym.

Natomiast w roku akademickim 2017/18 jestem prowadzącym zajęcia dla uczniów szkół średnich w ramach projektu „Ścieżki Kopernika 2.0” POWR.03.01.00-00-C087/16, współfinansowanego przez UE z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach PO – Wiedza Edukacja Rozwój. W sumie w 3 edycjach w moich zajęciach będzie uczestniczyło 48 uczniów z całego kraju.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'W. Kamiński', is centered on a light blue rectangular background.