

Anna Łasińska  
Krystyna Barszcz

### Ilościowa i jakościowa analiza mieszanin pirotechnicznych – SEM/EDS

Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscope*, SEM) w ciągu ostatnich kilkunastu lat stała się niezbędnym narzędziem do badań kryminalistycznych, pozwalającym na analizowanie słabo widocznych lub niewidocznych mikroskopijnych śladów dowodowych przez ich obrazowanie, porównywanie obrazów i mikroanalizę rentgenowską. Dostarczane do laboratoriów kryminalistycznych próbki pochodzą z różnych miejsc wypadków i przestępstw, stanowiąc dużą różnorodność mikromateriałów.

Istotnym elementem w badaniach kryminalistycznych jest określenie składników chemicznych badanych materiałów. Wśród metod analitycznych powszechnie stosowanych w powyższych badaniach wymienia się metody chromatograficzne: chromatografię gazową (ang. *gas chromatography*, GC), wysokosprawną chromatografię cieczową (ang. *high-performance liquid chromatography*, HPLC), chromatografię cienkowarstwową (ang. *thin layer chromatography*, TLC), chromatografię jonową (ang. *ion chromatography*, IC), sprzężone z różnorodnymi metodami detekcji: detekcją płomieniowo-jonizacyjną (ang. *flame ionization detector*, FID), spektrometrią mas (ang. *mass spectrometry*, MS), spektrofotometrią w zakresie promieniowania nadfioletowego (ang. *ultra-violet*, UV), spektrometrią jonów mobilnych (ang. *ion-mobility spectrometry*, IMS), a także metody spektroskopowe: spektroskopię w podczerwieni (ang. *infrared spectroscopy*, IR), spektroskopię Ramana<sup>1</sup>. Zastosowanie konkretnej metody zależy od typu badanego materiału i jego ilości. W przypadku badania materiałów pirotechnicznych i pozostałości po ich spalaniu, w znacznym procencie składających się z komponentów nieorganicznych (węgiel, siarka, sole nieorganiczne, pyły metali), najprostszym i najtańszym sposobem badania jest klasyczna analiza chemiczna anionów i kationów. Analiza pierwiastkowa złożonych mieszanin, szczególnie na poziomie śladowym, może być identyfikowana także innymi metodami instrumentalnymi, w tym spektrometrią mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. *inductively coupled plasma – mass spectrometry*, ICP-MS)<sup>2</sup>. Identyfikacja anionów i kationów nieorganicznych może być przeprowadzana metodą chromatografii jonowej<sup>3</sup>. Chromatografia gazowa z detekcją mas (ang. *gas chromatography – mass spectrometry*, GC-MS), po uprzednim procesie derywatywacji<sup>4</sup> anionów za pomocą bromków perfluorobenzylowych, może być zastosowana do identyfikacji wybranych anionów organicznych i nieorganicznych w mieszaninach pirotechnicznych oraz w śladach powstałych po ich spalaniu<sup>5</sup>. Zwyczajowo przeprowadzana klasyczna analiza chemiczna dla pozosta-

<sup>1</sup> T. Tamiri, *Explosives/Analysis*, w: *Encyclopedia of forensic sciences*, London 2000, s. 729.

<sup>2</sup> J.M. Gallo, J.R. Almirall, *Elemental analysis of white cotton fiber evidence using solution ICP-MS and laser ablation ICP-MS (LA-ICP-MS)*, „Forensic. Sci. Int.” 2009, nr 190, s. 52.

<sup>3</sup> R. Michalski, *Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowanie*, Warszawa, 2005.

<sup>4</sup> Derywatywacja – proces przekształcenia związku badanego w pochodną, za: [www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM.../rozdzial\\_023.pdf](http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM.../rozdzial_023.pdf), s. 1 (przyp. red.).

<sup>5</sup> Ł. Matyjasek, *Derywatywacja wybranych anionów bromkiem pentofluorobenzylu w aspekcie badań materiałów wybuchowych techniką chromatografii gazowej*, „Problemy kryminalistyki” 2011, nr 273, s. 11; M. Sakayanagi, i in., *Identification of inorganic anions by gas chromatography/mass spectrometry*, „Forensic.

łości pirotechnicznych nie daje możliwości uzyskania pełnej informacji o badanej próbce pozwalającej na odtworzenie przebiegu incydentu z udziałem materiału pirotechnicznego. Klasyczna analiza chemiczna może nie być w stanie odróżnić w badanym materiale składników mieszaniny pirotechnicznej od innych substancji stanowiących zanieczyszczenie materiału badawczego<sup>6</sup>. Preferowaną obecnie metodą analizy cząstek pozostałości po reakcji pirotechnicznej jest skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscope*, SEM), która w pierwszej fazie badań ma na celu ich zlokalizowanie. Analizowane cząstki są następnie badane za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej (ang. *energy dispersive spectroscopy*, EDS) w celu określenia ich składu pierwiastkowego.

Mikroskop elektronowy w połączeniu z mikroanalizą rentgenowską staje się więc potężnym narzędziem pozwalającym określić skład pierwiastkowy próbek o rozmiarze kilku mikrometrów lub utworzyć mapę rozkładu pierwiastków w większym obszarze próbki z mikrometryczną rozdzielczością przestrzenną.

W przypadku cząsteczek pozostałości pirotechnicznych PRRP (ang. *pyrotechnic reaction residue particle*) rozkład wielkości cząstek zależy od natury kompozycji pirotechnicznej i warunków, w jakich została wytworzona. W każdym przypadku reakcje pirotechniczne „produkują” wystarczającą ilość energii cieplnej do wytworzenia stopionych produktów reakcji. Sam wybuch prowadzi do tworzenia tylko stosunkowo małych cząsteczek zawartych w dymie. Podczas spalania natomiast rozkład wielkości cząsteczek jest zróżnicowany i obserwuje się powstawanie struktur o znacznie szerszym przedziale wielkości<sup>7</sup>. Pozostałości pirotechniczne często zawierają cząstki, które nie mają kulistego kształtu. Mogą to być nieprzereagowane składniki mieszanin pirotechnicznych lub pozostałości procesu ciągłego topienia się już po zetknięciu się z powierzchnią i powolnego schładzania się. Innym problemem w określeniu prawidłowości morfologicznej cząstek PRRP jest to, że nieprzereagowane cząstki mieszaniny pirotechnicznej mogą mieć kulisty kształt. Powodem tego może być obecność w mieszaninie pirotechnicznej aluminium (Al) lub azotanu potasu ( $\text{KNO}_3$ ). Aluminium może tworzyć wokół cząstki PRRP otoczkę, co wpływa na jej kształt do złudzenia przypominający kulę. Innym rodzajem niepirotechnicznych cząstek mających kulisty kształt są cząstki gleby (rozproszone i zmieszane z cząstkami pozostałości PRRP na skutek wybuchu) oraz cząstki pochodzenia biologicznego (komórki krwi, pyłki traw). Natężenie sygnałów dostarczających informacji o próbce w mikroskopie SEM zależy od takich cech badanej powierzchni, jak: topografia, skład chemiczny, orientacja krystaliczna. Każdy z sygnałów (w trybie *secondary electrons*, SE i w trybie *backscattered electrons*, BSE) jest generowany w innej strefie obszaru rozpraszania wiązki elektronowej. W związku z tym sygnały te przekazują informacje z różnych głębokości przedmiotu i z różną zdolnością rozdzielczą<sup>8</sup>. W przypadku badań związanych z pozostałościami PRRP istotne jest, w którym trybie sygnałów jest przeprowadzany pomiar. Ponieważ wydajność elektronów wtórnych praktycznie nie zależy od liczby atomowej  $Z$ , wydajność elektronów wstecznie rozproszonych zależy natomiast od liczby atomowej  $Z$ , to użycie trybu BSE jest przydatne w odróżnianiu pod względem morfologicznym cząstek pochodzenia organicznego (niskie  $Z$ ) od cząstek PRRP i geologicznych (odpowiednio wysokie  $Z$ ). W swojej publikacji S.A. Philips za pomocą mi-

Sci. Int.” 2006, nr 157, s. 134.

<sup>6</sup> K.L. Kosanke, R.C. Dujay, B.J. Kosanke, *Forensic Accident Investigation Using Pyrotechnic Reaction Residue Particle Analysis*, Selected Pyrotechnic Publications of K.L. and B. J. Kosanke, part 8 (2005–2007), „Pyrotechnic Literature”, nr 12, s. 896.

<sup>7</sup> K.L. and B.J. Kosanke, *Pyrotechnic Reaction Residue Particle Identification by SEM/EDS*, „Journal of Pyrotechnics” 2001, nr 13, s. 12.

<sup>8</sup> J. Goldstein, i in., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York 1981.

kroskopu SEM z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej EDS przeprowadziła badania morfologiczne składu pierwiastkowego mieszanin pirotechnicznych<sup>9</sup>. Analiza EDS wykazała między innymi obecność magnezu (Mg), żelaza (Fe), chloru (Cl), potasu (K), strontu (Sr) i siarki (S). Praktyka pokazuje jednak, że nie wszystkie pierwiastki obecne w pierwotnych mieszaninach są identyfikowane w produktach reakcji. Przykładem może być tutaj siarka używana jako wysokoenergetyczny składnik prochu, która może być niekiedy identyfikowana w produktach w postaci soli – siarczanów. Należy zaznaczyć, że w wielu przypadkach zawartość siarki w produktach po spaleniu może być obniżona na skutek jej utraty przez emisję dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>)<sup>10</sup>.

Na temat badań za pomocą techniki SEM/EDS cząstek PRRP w literaturze pojawiło się stosunkowo niewiele informacji, a sama literatura na ten temat jest dość przestarzała<sup>11</sup>. Zdecydowanie więcej publikacji jest poświęconych analizie cząstek po wystrzale z broni palnej GSR. A szkoda, bo metodyka wykrywania, charakteryzacji i identyfikacji cząstek pozostałości PRRP jest podobna do identyfikacji cząstek GSR. Oba typy pozostałości pochodzą z egzotermicznych reakcji chemicznych wytwarzających produkty, które ulegają stopieniu i częściowemu odparowaniu. Zjawisku temu towarzyszy intensywne rozpraszanie stopionego i odparowanego materiału, które jest efektem gwałtownego rozprężania się powstających gazowych produktów reakcji. Następnie, podczas schładzania się materiału, osadza się on w postaci małych kulistych cząstek na powierzchni obiektów znajdujących się w okolicy wybuchu.

Technika SEM/EDS jest potężnym dochodzeniowym narzędziem, którego możliwości zbyt mało osób jest świadomych. Prawdopodobnie żadna inna technika nie daje tyle porównawczych wyników. W związku z powyższym artykuł ten powstał w celu ukazania zaledwie kilku możliwości wykorzystania urządzenia SEM/EDS do analizy mieszanin pirotechnicznych. Należy jednak zauważyć, że publikacja nie zawiera informacji i wielu subtelnosci na temat wykorzystania tej techniki oraz możliwości analizy pozostałości poreakcyjnych PRRP. Jest to poza zakresem niniejszego artykułu.

### Metoda badawcza

Analizę ilościową oraz jakościową mieszanin pirotechnicznych wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM – Tescan Mira 3XMU), model (...) wyposażonego w spektrometr mierzący energię promieniowania rentgenowskiego (EDS – Oxford Instruments XMax) firmy (...).

<sup>9</sup> S.A. Phillips, *Pyrotechnic residues analysis – detection and analysis of characteristic particles by scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy*, „Science & Justice”, 2001, nr 41, s. 73; S.A. Phillips, *Pyrotechnic residues analysis – detection and analysis of characteristic particles by SEM-EDS*, „Problems of Forensic Sciences” 2001, nr 46, s. 311.

<sup>10</sup> K.L. Kosanke, *Identification of Pyrotechnic Reaction Residue Particles*, IAMA- Newsletter 2002, nr 3, s. 2.

<sup>11</sup> T. Tamiri, *Explosives/Analysis, Encyclopedia of forensic sciences*, „Academic Press”, 2000, s. 729; J.M. Gallo, J.R. Almirall, *Elemental analysis of white cotton fiber...*, „Forensic. Sci. Int.” 2009, 190, s. 52; L. Matyjasek, *Derywatywacja wybranych anionów bromkiem pento fluorobenzylu...*, „Problemy kryminalistyki” 2011, 273, s. 11; M. Sakayanagi, Y. Yamada, C. Sakabe, K. Watanabe, Y. Harigaya, *Identification of inorganic anions...*, „Forensic. Sci. Int.” 2006, 157, s. 134; K.L. Kosanke, R.C. Dujay, B.J. Kosanke, *Forensic Accident Investigation...*, *Selected Pyrotechnic Publications of K. L. and B. J. Kosanke, Part 8 (2005-2007)*, „Pyrotechnic Literature”, nr 12, s. 896.

### **Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)**

Istotą mikroskopii skaningowej SEM jest skanowanie powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez układ elektronoptyczny mikroskopu. Wiązkę taką formuje układ magnetycznych soczewek elektronowych. Próbkę są skanowane wiązką elektronów odchyloną przez cewki. Odchylenie wiązki tworzącej obraz na monitorze jest zsynchronizowane z odchyleniem wiązki skanującej próbkę. Sygnał z powierzchni próbki (najczęściej elektrony wtórne lub odbite) dociera do detektora. Sygnał wychodzący z detektora steruje jasnością obrazu wyświetlanego na monitorze. Powiększenie mikroskopu skaningowego wynika z relacji wielkości obszarów skanowanych na próbce i na monitorze.

#### *Mikroanaliza rentgenowska*

Metoda mikroanalizy rentgenowskiej polega na wzbudzaniu przez silnie zogniskowaną wiązkę elektronów, o średnicy zazwyczaj rzędu 1  $\mu\text{m}$ , charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. W przypadku mikroanalizatora rentgenowskiego, zwanego też mikrosondą elektronową, przeprowadzana jest analiza promieniowania charakterystycznego, co pozwala na określenie składu chemicznego w danym mikroobszarze. Do detekcji promieniowania w mikroanalizie rentgenowskiej zastosowano spektrometr mierzący energię promieniowania rentgenowskiego (EDS). Analiza składu chemicznego EDS pozwala wykrywać pierwiastki przy zawartości około 0,1% wagowych oraz uzyskiwać wyniki ilościowe przy zastosowaniu odpowiedniej kalibracji. Każde uzyskane widmo odzwierciedla dwa podstawowe typy promieniowania rentgenowskiego, tj. promieniowanie charakterystyczne i promieniowanie tła. W analizie ilościowej promieniowanie tła jest odejmowane od widma. Widmo jest wyskalowane na osi odciętych w keV<sup>12</sup>, a na osi rzędnych w liczbie impulsów lub liczbie impulsów na sekundę. Linie spektralne są widoczne jako piki przewyższające tło. Mikroanaliza jakościowa polega na uzyskaniu czytelnego spektrum promieniowania rentgenowskiego z wybranego fragmentu próbki. W analizie ilościowej stężenie pierwiastków oblicza się na podstawie proporcjonalnej zależności natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego od zawartości pierwiastków w analizowanej objętości. Przeliczenia intensywności pików na zawartość procentową pierwiastków dokonywane przez oprogramowanie mikroanalizatora należy jednak traktować jedynie jako przybliżoną ocenę, jeśli nie przeprowadza się dokładnej kalibracji za pomocą odpowiednich wzorców. W stosowanej bezwzorcowej analizie ilościowej wykorzystuje się korekcję macierzową ZAF i normalizację do 100% koncentracji pierwiastków zidentyfikowanych. W praktyce obserwuje się duży rozrzut wyników mikroanalizy<sup>13</sup>.

W celu uzyskania rozkładu stężenia pierwiastka w danym obszarze skanowania przeprowadza się tzw. *mapping*. Obszar próbki jest skanowany podobnie jak przy tworzeniu obrazu SEM. Do tworzenia mapki wykorzystuje się charakterystyczne promieniowanie pierwiastka, którego przypowierzchniowy rozkład zamierza się uzyskać. Mapka jest zbiorem plamek odpowiadających impulsom promieniowania rentgenowskiego. Stopień zagęszczenia plamek odpowiada stężeniu pierwiastka. Istotny wpływ na ocenę

<sup>12</sup> Kiloelektronowolt. Elektronowolt (eV) – jednostka energii stosowana w fizyce. Jeden elektronowolt jest to energia, jaką uzyskuje bądź traci elektron, który przemieścił się w polu elektrycznym o różnicy potencjałów równej jednemu voltowi, za : <http://pl.wikipedia.org/wiki/Elektronowolt> (przyj. red.).

<sup>13</sup> A. Szummer, *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, Warszawa, 1994.

rozkładu stężenia pierwiastka ma czas zbierania impulsów. Mapki nie pozwalają jednak na wychwycenie małych różnic w stężeniach oraz niskich stężeń (ze względu na obecność plamek pochodzących od tła – promieniowanie ciągłe).

#### Część eksperymentalna<sup>14</sup>

Morfologia powierzchni ziaren mieszanin pirotechnicznych była analizowana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Niewielkie ilości mieszanin pirotechnicznych były przyklejane na powierzchni okrągłych podstawek aluminiowych za pomocą przewodzących węglowych adhezyjnych plasterków (zdj. 1).



Zdj. 1. Stolik mikroskopowy z próbką mieszaniny pirotechnicznej przyklejonej za pomocą węglowego plasterka przewodzącego.

Źródło: Zdjęcie autorów.

Próbki umieszczane były w komorze próżniowej mikroskopu elektronowego na stoliku goniometrycznym. Jednorazowo na stoliku goniometrycznym umieszczano siedem aluminiowych podstawek z przyklejonymi próbkami mieszanin pirotechnicznych. Dla każdej z próbek wykonano zdjęcia przy podobnych małych powiększeniach (300–500x). Odległość robocza wynosiła 15 mm, przy napięciu pracy mikroskopu 10 kV. Dla każdej próbki wybrano pięć obszarów skanowania. Dla każdej mieszaniny pirotechnicznej wykonano trzy powtórzenia.

Za pomocą mikroanalizatora EDS uzyskano mapy rozkładu stężenia pierwiastków w pięciu różnych obszarach badanych mieszanin pirotechnicznych, trzykrotnie powtórzonych. Na podstawie map podjęto próbę określenia związków chemicznych wchodzących w skład mieszanin oraz określenia udziału procentowego tych związków, opierając się na wartości obserwowanego udziału wagowego danego pierwiastka w mieszaninie (tab. 1). Należy wziąć pod uwagę znaczną ilość węgla, który pochodzi zarówno z badanej mieszaniny pirotechnicznej, jak i z węglowej taśmy przewodzącej, na której były osadzone próbki. W takim przypadku nie brano pod uwagę ilości zawartego węgla wskazywanego przez sondę EDS. Uwzględnienie węgla dawałoby niezgodny wynik w stosunku do rzeczywistej jego zawartości. Widma zapisywane w postaci graficznej, mapy rozkładu stężenia pierwiastków oraz wyniki analizy ilościowej były generowane za pomocą dedykowanego programu Aztec.

<sup>14</sup> Badania zostały przeprowadzone w ramach projektu badawczego Nr 0023/RID3/2012/02 30 VII 2012 r., finansowanego ze środków NCBiR.

Tab. 1 Zestawienie przygotowanych mieszanin pirotechnicznych (mp)<sup>15</sup>.

Mieszanina pirotechniczna	Związek chemiczny	% wagowy	Mieszanina pirotechniczna	Związek chemiczny	% wagowy
1, 1B	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60	10	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	66
	Mg	10		Mg+Al	20
	Al	10		Red gum	8
	S	10		Dekstryna	6
	Dekstryna	10	11	KClO <sub>4</sub>	34
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	67	SrCl <sub>2</sub>		29	
Mg	11	Mg+Al		13	
Al	11	Red gum		7	
S	11	Parlon		12	
3	KNO <sub>3</sub>	44	12	Dekstryna	5
	S	15,5		Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	31
	Al	19,4		KClO <sub>4</sub>	46
	C	9,7		Red gum	14
	NaHCO <sub>3</sub>	3,8		C	4
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8		Dekstryna	5
Dekstryna	3,8	13	KNO <sub>3</sub>	55	
4	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		57	C	33
	KClO <sub>4</sub>		9	S	7
	Mg		7	Dekstryna	5
	Al	7	14	KNO <sub>3</sub>	35
	C	6		C	45
	S	6		S	12
	Red gum	2		Dekstryna	8
	Dekstryna	6	15	KClO <sub>4</sub>	41
5	KNO <sub>3</sub>	44		SrCl <sub>2</sub>	11
	Al	33		Mg+Al	10
	S	11		Red gum	15
	C	2		Parlon	16
	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	1		Dekstryna	7
	Dekstryna	9	16	KClO <sub>4</sub>	42
6	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	65,6		Ti	42
	Al	22		Dekstryna	16
	S	9	17	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52,4
	Dekstryna	3,4		Mg+Al	26,6
7	KNO <sub>3</sub>	55		PCV	6,7
	Al	9		Parlon	9,5
	C	9		Ti	4,8
	S	20	18	KClO <sub>4</sub>	75,0
	Mg+Al	3		Al	15,0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4		Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	10,0

<sup>15</sup> Mieszaniny podzielono na pięć grup (oznaczone jednym kolorem), w zależności od użytego utleniacza (przyj. red).

8	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82	19	KClO <sub>4</sub>	68,3
	CuO	1		PCV	8,9
	Mg	8		CuO	14,9
	Al	9		Red gum	7,9
9	KNO <sub>3</sub>	55	20	KClO <sub>4</sub>	32,8
	Al	5		Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19,8
	C	11		Parlon	32,9
	S	17		Red gum	9,6
	NaHCO <sub>3</sub>	7		Dekstryna	3,5
	Dekstryna	5		Al	1,4

Źródło: Opracowanie własne.

### Wyniki i dyskusja

Badaniom z wykorzystaniem metody SEM/EDS zostały poddane próbki 20 mieszanin pirotechnicznych o różnym składzie chemicznym. Porównywane były grupy mieszanin pirotechnicznych przed spaleniem. Każda mieszanina pirotechniczna deponowana była trzykrotnie na oddzielnych stolikach mikroskopowych. Badano morfologię ziaren danej mieszaniny, określono średnią zawartość procentową każdego pierwiastka mieszaniny na podstawie średniej wartości % wagowego uzyskanej z 15 pomiarów przeprowadzonych za pomocą sondy EDS dla każdej mieszaniny pirotechnicznej (tab. 2). Wartości średnie % wagowego dla identyfikowanego pierwiastka uzyskane z analizy EDS porównywano z wartościami nominalnymi % wagowego, zgodnymi ze składem badanej mieszaniny pirotechnicznej. Przedstawione w tabeli wartości % wagowego pierwiastków były przeliczane metodą ZAF, przy uwzględnieniu napięcia przyspieszającego 10 kV. Dla każdej próbki mieszaniny pirotechnicznej zdeponowanej na stoliku mikroskopowym wyznaczano pięć obszarów skanowania. Wykonano kilkukrotne skanowanie dla każdego z pięciu wyznaczonych obszarów, uzyskując w ten sposób 15 map rozkładu stężenia dla każdego identyfikowanego pierwiastka, dla każdej mieszaniny pirotechnicznej. Na podstawie rozmieszczenia zagęszczeń obserwowanych na mapach rozkładu stężenia poszczególnych pierwiastków podjęto również próbę zidentyfikowania konkretnych związków chemicznych użytych do sporządzenia takiej mieszaniny pirotechnicznej.

**Tabela. 2 Procent wagowy analizowanych pierwiastków wchodzących w skład mieszanin pirotechnicznych (mp). Wartości nominalne zgodne ze składem mieszaniny oraz wartości średnie otrzymane z 15 pomiarów z analizy linii Ka w widmach EDS.**

mp	Ba	N	O	Mg	Al	S	K	Cl	C	Na	Fe	B	Sb	Sr	Ti	Bi	Cu
1	31,0 45,2 (1,4)	6,0 5,6 (0,2)	22,0 26,9 (0,8)	10,0 2,8 (1,5)	10,0 6,4 (0,3)	10,0 10,6 (1,4)											
1B	31,0 40,3 (2,1)	6,0 6,3 (0,4)	22,0 19,3 (0,6)	10,0 15,8 (2,1)	10,0 10,5 (1,4)	10,0 7,5 (0,7)											
2	34,0 33,9 (3,6)	7,0 7,2 (1,1)	24,0 20,6 (2,3)	11,0 4,9 (3,8)	11,0 23,7 (3,9)	11,0 9,7 (4,0)											
6	34,0 34,3 (5,3)	2,0 5,9 (0,8)	24,0 17,8 (1,3)		22,0 38,9 (8,5)	9,0 3,2 (2,1)											
10	35,0 35,7 (2,4)	7,0 5,7 (0,4)	24,0 21,5 (0,9)	10,0 4,1 (2,9)	10,0 22,1 (2,1)												
12	17,0 26,6 (5,1)	3,0 6,04 (0,4)	33,0 35,4 (6,9)				13,0 9,1 (0,9)	12,0 8,7 (1,2)	4,0 ?								
3		6,0 4,6 (1,4)	24,0 25,4 (1,9)		20,0 33,4 (2,9)	16,0 9,6 (1,6)	17,0 16,9 (1,7)		10,1 ?	1,0 0,3 (0,1)	3,0 9,2 (1,9)						
5		6,0 4,0 (1,2)	21,0 19,5 (1,5)		33,0 55,0 (4,5)	11,0 6,8 (2,8)	17,0 14,7 (1,8)		2,0 ?			0,2 -					
7		8,0 9,2 (0,4)	26,5 30,5 (1,6)	1,0 2,6 (1,7)	9,0 16,6 (2,5)	19,0 12,7 (3,5)	21,0 29,0 (1,0)		8,0 ?				2,0 0,9 (0,4)				
9		8,0 8,6 (1,2)	30,0 33,0 (3,4)		5,0 12,7 (3,9)	17,0 18,5 (6,8)	21,0 25,5 (3,4)		12,0 ?	2,0 1,1 (1,0)							
13		8,0 3,3 (3,2)	26,0 55,2 (5,1)			7,0 6,4 (6,3)	21,0 37,3 (3,4)		33,0 ?								
14		5,0 3,7 (3,2)	17,0 53,0 (11,6)			12,0 17,6 (15,0)	14,0 27,6 (6,0)		45,0 ?								



mp	Ba	N	O	Mg	Al	S	K	Cl	C	Na	Fe	B	Sb	Sr	Ti	Bi	Cu
4		8,0 5,6 (3,4)	30,0 28,4 (2,6)	7,0 4,2 (2,8)	7,0 10,4 (2,8)	6,0 2,1(0,5)	3,0 3,1(0,4)	2,0 23,6 (2,9)	6,0 ?					24,0 20,3 (3,2)			
17		7,0 2,2 (1,1)	23,7 16,3 (2,4)	13,3 -	13,3 53,2 (4,9)	- 0,2 (0,2)		- 19,0 (3,5)						21,7 10,1(1,8)	4,8 0,6 (-)		
8			8,0 10,9 (0,7)	8,0 4,8 (3,6)	9,0 13,6 (3,1)											74,0 55,9 (2,7)	1,0 18,6 (0,8)
11			16,0 19,8 (1,8)	7,0 2,4 (1,2)	7,0 16,9 (3,1)		10,0 4,2(0,9)	22,0 33,6 (3,4)						16,0 11,0 (4,3)			
15			19,0 18,0 (2,7)	5,0 4,3 (3,1)	5,0 23,7 (4,7)		12,0 2,6 (1,7)	15,0 31,7 (2,7)						7,0 1,8 (1,7)			
16			22,0 60,4 (6,5)				13,4 16,6 (3,2)	6,0 16,3 (3,1)							42,0 8,8 (-)		
18			34,8 11,8 (3,1)		15,0 56,0 (2,7)	6,2 6,6 (0,8)	21,2 2,8 (1,1)	19,0 4,3 (1,1)					7,0 18,4 (2,6)				
19			34,7 30,5 (2,2)				19,3 8,9 (1,1)	17,3 9,4 (1,1)									3,0 50,1(4,1)
20	10,4 13,4 (1,7)	2,1 3,9 (0,9)	15,6 30,6 (3,7)		1,4 19,9 (2,1)		9,3 5,1(0,9)	8,3 22,6 (0,9)									

**Legenda:**

Xx – wartość nominalna % wagowego, zgodna ze składem mieszaniny pirotechnicznej

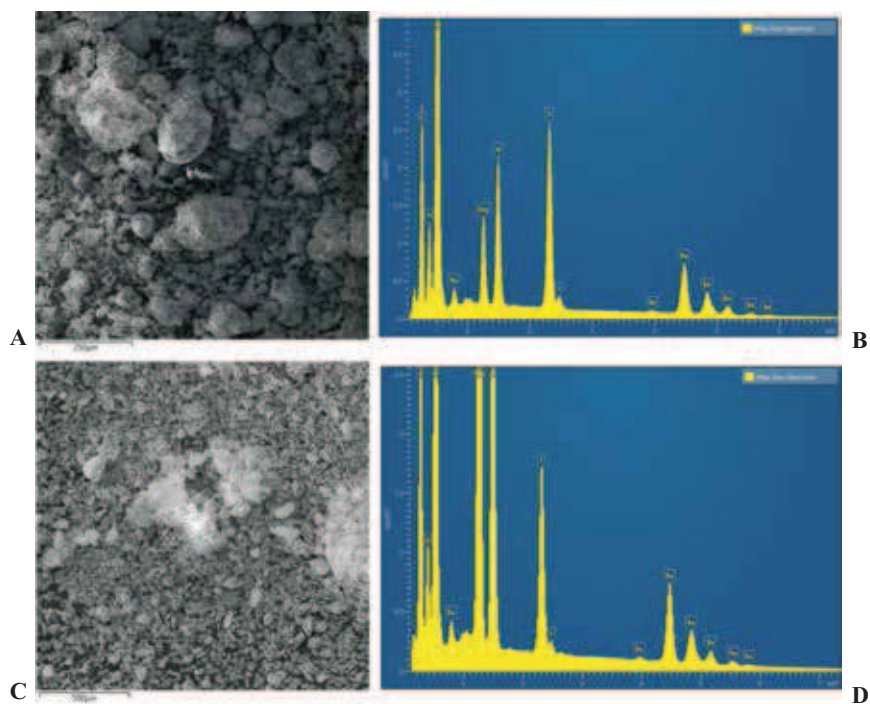
Xx – wartość średnia % wagowego uzyskanego z analizy EDS dla 15 pomiarów

() – wartość odchylenia standardowego obliczona dla wartości uzyskanych z analizy EDS

Źródło: Opracowanie własne.

Wszystkie mieszaniny podzielono na pięć grup, w zależności od użytego utleniacza. Pierwsza grupa zawierała jako utleniacz azotan baru [ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ]. Do grupy tej zaliczono pięć próbek mieszanin pirotechnicznych o numerach: 1, 2, 6, 10, 12 (zob. tab. 1).

Mieszanina pirotechniczna „1” zawiera następujące składniki:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  / S / Al / Mg / dekstryna. Na obrazie mikroskopowym SEM mieszaniny pirotechnicznej „1” (zdj. 2A) obserwujemy ziarna o nieregularnym kształcie i różnych wielkościach (2–500  $\mu\text{m}$ ). Obraz morfologiczny mieszaniny ukazuje więc jej niejednorodność. Prawdopodobnie związane jest to ze zbyt krótkim czasem ucierania składników mieszaniny pirotechnicznej. Mimo że każdy ze składników na początku był ucierany osobno, a następnie wszystkie ponownie ucierane razem i wymieszane, widać, że niektóre ziarna nie do końca zostały rozdrobnione. Stanowią one indywidualne, niewymieszane składniki mieszaniny, co w rezultacie powoduje jej niejednorodność. Niejednorodność ta może wpływać na wynik analizy EDS. Dodatkowo na zdj. 2A zobrazowano sumaryczny rozkład wszystkich pierwiastków mieszaniny w obszarze skanowania. Każdemu pierwiastkowi przyporządkowano odpowiedni kolor. Obraz powstał w wyniku nałożenia na siebie wszystkich kolorów, tworzących mapę rozkładu stężenia pierwiastków w zaznaczonym wcześniej, w jednym z pięciu obszarów skanowania



Zdj. 2. Obraz mikroskopowy SEM mieszaniny pirotechnicznej „1” (A); widmo EDS mieszaniny pirotechnicznej „1” (B); obraz mikroskopowy SEM mieszaniny pirotechnicznej „1B” (C); widmo EDS mieszaniny pirotechnicznej „1B” (D).

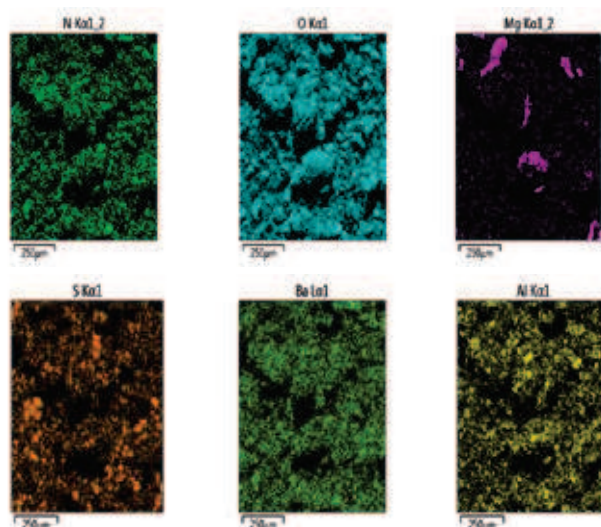
Źródło: Zdjęcia autorów.

Zgodnie z przewidywaniami pomiar sondą EDS próbki mieszaniny pirotechnicznej „1” wykazał obecność następujących pierwiastków: węgiel (C), azot (N), tlen (O), bar (Ba), magnez (Mg), glin (Al) oraz siarka (S) (zdj. 2B). Na podstawie widma EDS nie była możliwa identyfikacja dekstryny (wyprażona mąka ziemniaczana), która jest związkiem organicznym. Sonda w tym przypadku może wykazywać jedynie obecność węgla.

Mikroanaliza rentgenowska EDS wykazała różnice w wartościach % wagowego między uzyskanymi z mikroanalizy a nominalnymi, zgodnymi ze składem mieszaniny pirotechnicznej. Szczególnie odnosi się to do zastosowanego proszku magnezowego. Z analizy EDS wynika, że ilość magnezu (procent wagowy) jest znacznie niższa w stosunku do nominalnego składu mieszaniny (patrz tab. 2). Ziarna magnezu nie były obecne we wszystkich analizowanych obszarach skanowania. Występowały w postaci pojedynczych dużych kryształów, co bezpośrednio wpływało na ogólny wynik analizy. Niższą wartość uzyskano również dla glinu (Al). Glin tworzy skupiska o większej lub mniejszej zawartości procentowej, co wpływa na wynik analizy EDS. W przypadku pozostałych składników mieszaniny pirotechnicznej „1” uzyskano porównywalne wartości % wagowego. Ogólnie można stwierdzić, że nie został zbyt zakłócony stosunek wzajemnego udziału pierwiastków w mieszaninie. Analiza EDS może więc być dobrym wstępem do podstawowej analizy ilościowej tego typu materiałów.

W kolejnym etapie badań w celu określenia konkretnego związku chemicznego, który wchodzi w skład mieszaniny pirotechnicznej, wykorzystano mapy rozkładu stężenia pierwiastków w obszarze skanowania badanej mieszaniny pirotechnicznej (zdj. 3A). Porównano z sobą mapy przyporządkowane odpowiednim pierwiastkom. Z obserwacji wynika, że kształty i wielkości zagęszczeń na niektórych mapach są podobne lub wyraźnie różnią się od pozostałych. Na podstawie takiej obserwacji możemy wstępnie wnioskować o tym, jaki związek chemiczny jest obecny w mieszaninie pirotechnicznej. I tak, jeśli przyjrzymy się mapom uzyskanym dla azotu (N), tlenu (O) oraz baru (Ba) na podstawie kształtu rozkładu zabarwienia i kształtu zagęszczeń możemy wnioskować, że ze względu na ich podobieństwo jednym ze związków chemicznych może być azotan baru ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ).

W przypadku mapy dla magnezu (Mg) rozkład zagęszczeń świadczy o tym, że do wytworzenia mieszaniny wykorzystano proszek magnezowy o grubych ziarnach, a jednocześnie obraz ten świadczy o tym, że związek ten trudno rozciera się w mieszaninie. Również kształt zagęszczeń obserwowany na mapach dla glinu (Al) oraz dla siarki (S), świadczy o tym, że do mieszaniny zostały użyte składniki paliwa w postaci pyłu glinowego i elementarnej siarki (zdj. 3). Rozkład intensywności barw dla siarki i glinu świadczy o rozmieszczeniu i ilości konkretnego pierwiastka w odpowiednim punkcie skanowanego obszaru. Należy wziąć pod uwagę również fakt, że zarówno glin, jak i siarka nie zostały dokładnie roztarte, i być może oba związki nie tworzą pyłu, lecz drobne kryształy, które nierównomiernie rozłożyły się w mieszaninie.



Zdj. 3. Mapy rozkładu stężenia pierwiastków mieszaniny pirotechnicznej „1”.

Źródło: Zdjęcia autorów.

Następnie podjęto próbę stworzenia mieszaniny pirotechnicznej o tym samym składzie, w której jedyną różnicą było użycie drobnego pyłu magnezowego zamiast magnezu gruboziarnistego oraz zwiększenie czasu ucierania z dwóch do dziesięciu minut. Mieszanina pirotechniczna „1B” wykazała większą jednorodność w stosunku do mieszaniny pirotechnicznej „1” (zdj. 2C). Porównując wartości % wagowego uzyskane z analizy EDS dla obu mieszanin, widoczne są różnice w zawartościach poszczególnych pierwiastków (zdj. 2D; tab. 2). Przede wszystkim dla mieszaniny pirotechnicznej „1B” uzyskano znacznie większą wartość udziału procentowego magnezu (Mg). Wartość ta jest bardziej zbliżona do wartości nominalnej zgodnej ze składem, w odróżnieniu od wartości % wagowego uzyskanej dla mieszaniny pirotechnicznej „1”. W przypadku pozostałych pierwiastków w mieszaninie pirotechnicznej „1B” również uzyskano bardziej zbliżone wartości do nominalnych. Na przykład dla azotu (N) oraz glinu (Al) wartości % wagowego uzyskane z analizy EDS są niemal takie same, jak w założeniu. W przypadku tlenu (O) oraz baru (Ba) różnice między pomiarem a wartością obliczoną są mniejsze, niż to miało miejsce w mieszaninie pirotechnicznej „1”. W mieszaninie pirotechnicznej „1B” jedynie w przypadku siarki (S) z analizy EDS uzyskano nieznacznie niższą wartość % wagowego w stosunku do nominalnej, w odróżnieniu od mieszaniny pirotechnicznej „1”, gdzie ta wartość była niemal identyczna z nominalną, zgodną ze składem (zob. tab. 2).

Obraz mikroskopowy SEM dla mieszaniny pirotechnicznej „1B” również znacznie różni się od obrazu uzyskanego dla mieszaniny pirotechnicznej „1” (zdj. 2C). Wyraźnie mniejsze ziarna, wielkości od 2 do 100 µm, charakteryzują się również zróżnicowanym kształtem. Jedne mają nieregularny kształt i ostre krawędzie, inne przypominają kształtem kulę o gładkich krawędziach. W przypadku uzyskanych map rozkładu stężenia poszczególnych pierwiastków widoczna jest znacznie większa jednorodność rozłożenia się tych składników mieszaniny pirotechnicznej „1B”, niż to obserwowano w mieszaninie

pirotechnicznej „1”. Podobnie jak dla mieszaniny pirotechnicznej „1”, w tym przypadku również można określić konkretny związek, który został użyty do wytworzenia mieszaniny. Mapy uzyskane dla azotu (N), tlenu (O) oraz baru (Ba) wykazują podobieństwa w kształcie rozkładu zagęszczeń oraz intensywności zabarwienia. Różnica między wynikami uzyskanymi dla obu mieszanin polega na tym, że w mieszaninie pirotechnicznej „1B” rozkład stężenia omawianych pierwiastków jest bardziej jednorodny i bardziej równomierny w całym obszarze skanowania, niż to obserwowano w przypadku mieszaniny pirotechnicznej „1”. Podobnie jest z mapami rozkładu dla pozostałych pierwiastków (siarka (S), glin (Al) oraz magnez (Mg)), gdzie wyraźnie widoczne było równomierne rozłożenie zagęszczeń w obszarze skanowania). Jednocześnie mapy dla magnezu (Mg) oraz glinu (Al) wykazały podobieństwa w rozkładzie zagęszczeń, a ich kształty oraz wielkości się niemal pokrywają. Świadczyć to może nie tylko o jednorodności mieszaniny. Takie cechy można interpretować podobną zawartością procentową obu składników, co jest jednocześnie zgodne z założeniem podczas przygotowywania mieszaniny pirotechnicznej.

Tak jak dla mieszaniny pirotechnicznej „1”, przeprowadzono również analizę dla pozostałych próbek z pierwszej grupy. Mieszanina pirotechniczna „2” została przygotowana z podobnych do mieszaniny pirotechnicznej „1” składników:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  / Mg / Al / S. Różnica polega na zawartości procentowej poszczególnych składników i braku dekstryny, która w tym przypadku jako związek organiczny nie wpływa na ogólny wynik przeprowadzonej identyfikacji przez sondę EDS. Morfologicznie obie mieszaniny pirotechniczne są do siebie podobne. Również obserwujemy nierównomiernie rozdrobnione ziarna o niekulistym kształcie i dużym rozrzucie rozmiarów (10  $\mu\text{m}$ –2 mm). W przypadku takich pierwiastków, jak bar (Ba), tlen (O), azot (N) i siarka (S) wynik analizy EDS jest zbliżony do wartości nominalnej udziału % składników mieszaniny. Dla glinu (Al) obserwujemy wyraźny nadmiar ilościowy w stosunku do przyjętego podczas przygotowywania. Prawdopodobnie jest to związane z miejscowym skomasowaniem się pyłu glinowego, co automatycznie wpływa na wynik analizy EDS. Mniejsza natomiast wartość udziału procentowego magnezu (Mg), uzyskana z analizy EDS w stosunku do wartości przyjętej podczas przygotowywania mieszaniny, wynika z obecności nierozdrobnionych ziaren magnezu (tab. 2). Należy zwrócić uwagę również na wyliczoną wartość odchylenia standardowego, która jest bliska wartości średniej. Wynika to z dużego rozrzutu wartości % wagowego uzyskanych z 15 pomiarów, co wskazuje na zróżnicowanie ilościowe magnezu (Mg) w danych obszarach skanowania – magnez był obecny w mniejszych lub większych ilościach bądź też nie występował w ogóle. Powstaje pytanie: czy można na podstawie analizy EDS określić rzeczywiste różnice w proporcjach między obiema mieszaninami pirotechnicznymi? Otóż nie jesteśmy w stanie na podstawie analizy EDS tych różnic zidentyfikować. Być może różnice te są na tyle niewielkie, aby za pomocą analizy EDS można było je zaobserwować. Z powodu niejednorodności mieszaniny mylące może być rozmieszczenie zagęszczeń na mapach rozkładu stężeń pierwiastków mieszanin. W każdym skanowanym obszarze zagęszczenia będą w mniejszym lub większym stopniu tworzyły aglomeraty rozdrobnionych cząstek składników mieszaniny. Dlatego też wartości procentowego udziału poszczególnych pierwiastków mieszanin zostały uśrednione z kilku obszarów skanowania. I mimo takiego zabiegu, nie uzyskano zdecydowanych różnic między obiema mieszaninami.

W odróżnieniu od poprzednich w mieszaninie pirotechnicznej „6” brakuje magnezu (Mg). Morfologia mieszaniny stanowi bardziej zbitą masę cząstek o niekulistym

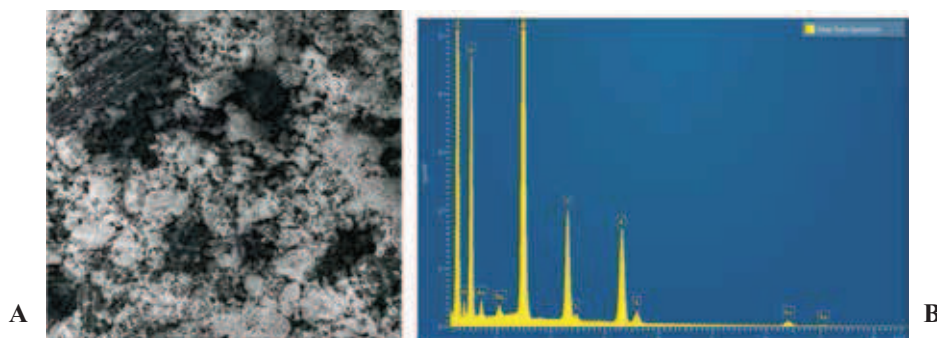
kształcie i różnym rozmiarze ziaren (10–200  $\mu\text{m}$ ). Rozrzut wielkości ziaren wydaje się jednak być mniejszy w porównaniu z mieszaninami pirotechnicznymi „1” i „2”. Obserwowano różnice w wartościach udziałów procentowych poszczególnych pierwiastków między wygenerowanymi przez analizator EDS a tymi wyznaczonymi według składu przyjętego podczas przygotowywania mieszaniny pirotechnicznej. W przypadku pierwiastków baru (Ba) i tlenu (O) wartości udziału procentowego są zbliżone. Obserwuje się niewielką nadwyżkę azotu (N) w stosunku do przyjętej wartości nominalnej podczas przygotowywania oraz znacznie mniejszy udział procentowy siarki (S) i dwukrotnie większy udział procentowy glinu (Al).

Mieszanina pirotechniczna „10”, tak jak poprzednie mieszaniny, zawierała jako utleniacz azotan baru [ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ] oraz paliwo w postaci mieszaniny Mg i Al, a także dodatki – *red gum* (czerwona guma – żywica eukaliptusa) oraz dekstrynę. W przypadku obu dodatków, ze względu na to, że są one związkami organicznymi, nie było możliwe określenie ich udziału procentowego w mieszaninie przy użyciu sondy EDS. Ziarna o niekulistym kształcie miały zróżnicowane wielkości (5–150  $\mu\text{m}$ ). Oprócz pierwiastków spodziewanych analiza EDS wykazała śladowe ilości (poniżej jednego procenta wagowego) takich pierwiastków, jak: krzem (Si), wapń (Ca), potas (K) oraz siarka (S). Przepuszczalnie obecność tych pierwiastków świadczy o zanieczyszczeniu próbek podczas ich przygotowywania. Dodatkowo zaobserwowano obecność żelaza (Fe) w ilości powyżej 10% wagowych. Pierwiastek ten występuje w przypadku zastosowania w mieszaninie jako dodatku substancji o nazwie *red gum*, która prawdopodobnie zawiera tlenek żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Dla takich pierwiastków, jak bar (Ba), tlen (O) oraz azot (N), uzyskano z analizy EDS zbliżone wartości % wagowego w stosunku do wartości % wagowego przyjętego podczas przygotowywania mieszaniny pirotechnicznej. Udział procentowy magnezu (Mg) uzyskany z analizy EDS jest mniejszy, niż to przyjęto podczas przygotowywania. Magnez (Mg) rozkłada się nierównomiernie w mieszaninie, na obrazie mikroskopowym obserwowano jedynie jego pojedyncze ziarna. Podobnie jak w mieszaninie pirotechnicznej „2” wartość odchylenia standardowego jest bliska wartości średniej % wagowego (tab. 2). Natomiast drobny pył glinowy tworzy liczne skupiska, co jednocześnie wpływa na wyniki analizy EDS, dając dwukrotnie większą wartość % wagowego, niż to przyjęto podczas przygotowywania.

Kolejną próbkę, ostatnią z tej grupy, stanowi mieszanina pirotechniczna „12”, której składnikami są:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  /  $\text{KClO}_4$  / C / *red gum* / dekstryna. Jako drugi utleniacz zastosowano nadchloran potasu ( $\text{KClO}_4$ ). W przeciwieństwie do poprzednich mieszanin zawierających ten sam utleniacz, tutaj jako paliwo zastosowano węgiel, a jako dodatki zastosowano dwa wypełniacze: *red gum* oraz dekstrynę. Podobnie do poprzednich mieszanin ziarna miały niekulisty kształt i zróżnicowane wielkości (5–100  $\mu\text{m}$ ). W tym wypadku rozdrobnieniu nie uległ nadchloran potasu ( $\text{KClO}_4$ ). Podczas przygotowywania mieszaniny pirotechnicznej założono, że węgiel stanowi około 4% wagowych w całej mieszaninie. Na podstawie uzyskanych map można jednak przypuszczać, że pierwiastek ten ma znacznie większy udział w obszarze skanowania. Może to wynikać z nierównomiernego rozłożenia się węgla w całej mieszaninie lub zupełnie innymi względami, których na tym etapie badań nie można było określić.

Badaniom ilościowym oraz jakościowym za pomocą SEM/EDS poddano kolejną grupę mieszanin pirotechnicznych, w których jednym ze stałych składników jest azotan potasu ( $\text{KNO}_3$ ), pełniący tutaj rolę utleniacza. Przygotowano sześć mieszanin o różnym udziale procentowym azotanu potasu oraz różnym składzie chemicznym (tab. 1).

Mieszanina pirotechniczna „3” składa się z następujących związków:  $\text{KNO}_3$  / S / Al / C /  $\text{NaHCO}_3$  /  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / dekstryna. W mieszaninie zastosowano dwa rodzaje utleniaczy w postaci azotanu potasu ( $\text{KNO}_3$ ) oraz tlenku żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Do mieszaniny dodano również wodorowęglan sodu ( $\text{NaHCO}_3$ ), który w mieszaninach pirotechnicznych jest wykorzystywany w celu uzyskania zabarwienia żółtego podczas reakcji spalania. W obrazie mikroskopowym SEM zaobserwowano nierównomiernie rozdrobione ziarna o nieregularnych kształtach i różnych wielkościach (15–380  $\mu\text{m}$ ). Widoczne są nierozdrobione duże fragmenty kryształów lub ziaren (zdj. 4A).



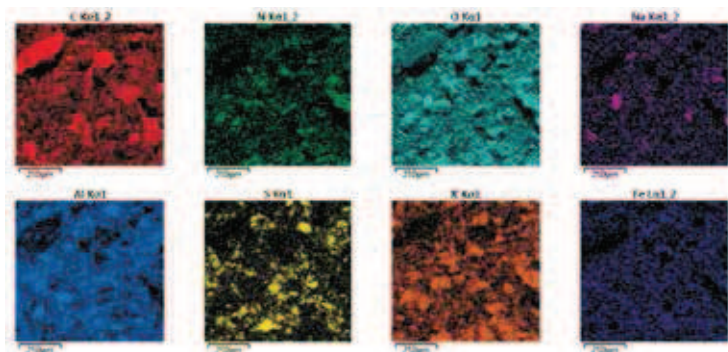
Zdj. 4. Obraz mikroskopowy SEM wraz z nałożoną mapą rozkładu stężeń poszczególnych pierwiastków (A) oraz widmo EDS (B) mieszaniny pirotechnicznej „3”.

Źródło: Zdjęcia autorów.

Analiza widmowa EDS mieszaniny pirotechnicznej „3” wykazała obecność następujących pierwiastków: węgiel (C), azot (N), tlen (O), siarka (S), glin (Al), potas (K), sód (Na), żelazo (Fe) (zdj. 4B). Wartości % wagowego uzyskane z analizy EDS dla pierwiastków takich, jak potas (K), tlen (O) i azot (N), są zbliżone do wartości nominalnych udziału procentowego składników mieszaniny przyjętych podczas przygotowywania (tab. 2). W przypadku sodu (Na) wartość średnia % wagowego uzyskana z analizy EDS była znacznie niższa niż nominalna. Sód (Na) nie był rejestrowany we wszystkich obszarach skanowania, co jednocześnie wpłynęło na wartość średnią % wagowego. Wartość odchylenia standardowego wyliczona jedynie z pięciu obszarów jest bliska wartości średniej % wagowego. Wywołane jest to niehomogenicznością mieszaniny. W przypadku siarki (S) oraz glinu (Al) różnica w zawartościach waha się w granicach od 6% dla siarki (S), do 13% dla glinu (Al). Z analizy EDS uzyskano również znacznie większą ilość żelaza (Fe), niż wynikałoby to z założenia.

Mapy rozkładu stężenia pierwiastków w mieszaninie pirotechnicznej „3”, uzyskane z przeprowadzonych badań mikroanalizatorem EDS (zdj. 5A), sugerują zróżnicowane rozmieszczenie pierwiastków w próbce. Obrazują to kształty i rozmieszczenie zagęszczeń na mapach dla odpowiednich pierwiastków. Na podstawie podobieństw kształtu zagęszczeń obserwowano, zgodnie z założeniem, że jednym ze składników mieszaniny jest właśnie azotan potasu ( $\text{KNO}_3$ ). Mapy dla siarki (S), glinu (Al) oraz żelaza (Fe) wykazały indywidualne, całkowicie inne i niepokrywające się obrazy kształtów i rozmieszczenia zagęszczeń. Siarka (S) w analizowanych obszarach tworzy skupiska, nierównomiernie rozłożone w mieszaninie.

Glin (Al) natomiast tworzy znacznie większe obszary o różnym zagęszczeniu, mniejsze lub większe skupiska wraz z miejscami, prawdopodobnie, pokrytymi cienką warstwą drobnego pyłu. W przypadku żelaza (Fe) obserwujemy nieliczne niewielkie skupiska (zagęszczenia) lub ich brak. Również mapa dla sodu (Na) stanowi zupełnie inny obraz, gdzie wyraźnie widoczne są nieliczne i niewielkie skupiska. Zarejestrowano również mapę rozkładu stężenia węgla.



Zdj. 5. Mapy rozkładu stężenia pierwiastków mieszaniny pirotechnicznej „3”.

Źródło: Zdjęcia autorów.

Podczas przygotowywania mieszaniny pirotechnicznej założono, że węgiel (C) stanowi około 10% wagowych w całej mieszaninie. Jednak z kształtu i ilości zagęszczeń na przedstawionej mapie można przypuszczać, że pierwiastek ten ma znacznie większy udział w obszarze skanowania. Poza tym widoczne są liczne nierozdrobnione kawałki węgla (obraz mapy dla węgla pokrywa się z obrazem elektronowym obszaru skanowania), co automatycznie wpływa na wynik analizy. Taki układ wraz z założeniem, że część węgla pochodzi z warstwy adhezyjnej stolika, może zawyżać całkowity udział procentowy węgla (C) w mieszaninie, nie dając jednocześnie wiarygodnych i jednoznacznych wyników.

W mieszaninie pirotechnicznej „5” jako paliwo wykorzystano glin (Al), siarkę (S) oraz węgiel (C). Dodatkowo do mieszaniny dodano dekstrynę jako wypełniacz oraz kwas borowy ( $H_3BO_4$ ), który jest stosowany głównie jako dodatek do mieszanin iskrzących. Ziarna miały zróżnicowaną wielkość (20–120  $\mu m$ ) oraz zróżnicowany kształt – od przypominającego kulisty do bardziej nieregularnego, o ostrych krawędziach. Mimo wcześniejszego założenia, podczas przygotowywania mieszaniny pirotechnicznej bor (B) nie został wykryty przez detektor EDS prawdopodobnie ze względu na bardzo małą jego zawartość (0,2%). Istnieje również prawdopodobieństwo zagłuszenia sygnału pochodzącego od boru (B) przez inne pierwiastki występujące w znacznej ilości, takie jak węgiel (C), siarka (S) czy pył glinowy. Z analizy EDS widać, że wartości % wagowego dla pierwiastków takich, jak potas (K), tlen (O) i azot (N), są zbliżone do wartości nominalnych, zgodnych ze składem mieszaniny (tab. 2). W przypadku siarki (S) uzyskano z analizy EDS około 4% mniejszy jej udział, niż zakładano podczas przygotowywania mieszaniny. Zawartość procentowa glinu (Al) jest natomiast znacznie wyższa od zakładanej.



Następną zbadaną próbką była mieszanina pirotechniczna „7”, zawierająca:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Al} / \text{C} / \text{S} / \text{Mg} + \text{Al} / \text{Sb}_2\text{O}_3$ . Jako środka dymotwórczego użyto tlenku antymonu ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), dającego podczas spalania dym koloru czarnego. W przypadku potasu (K) oraz glinu (Al) analiza dała wyższy wynik wartości % wagowego w stosunku do wartości nominalnej zgodnej ze składem mieszaniny. Dla siarki (S) i antymonu (Sb) analiza EDS wykazała natomiast niższy udział procentowy tych pierwiastków, niż wynikałoby to z założenia.

Na podstawie map rozkładu stężenia pierwiastków w danym obszarze skanowania nie zawsze można w łatwy sposób określić, jaki związek użyto do przygotowania mieszaniny pirotechnicznej. Szczególnie gdy w mieszaninie są obecne związki o podobnym składzie pierwiastkowym. I tak było w tym przypadku, kiedy do sporządzenia mieszaniny użyto  $\text{KNO}_3$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . W przypadku antymonu (Sb) można mieć wątpliwości co do tego, jaki związek tworzy, gdyż rozkład zagęszczeń na mapach pierwiastków przypomina rozkłady dla azotanu potasu ( $\text{KNO}_3$ ). Z założenia wiadomo, że do mieszaniny dodano tlenek antymonu ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Informacja ta może wyjaśniać, dlaczego na mapie tlenu (O) obserwuje się wzmożoną intensywność barw. Czyli w tym wypadku tlen pochodzi z dwóch różnych związków chemicznych. Znacznie mniejsza intensywność barw na mapie dla azotu (N) może z kolei sugerować, że pierwiastek ten może być jedynie przyporządkowany jednemu związkowi chemicznemu. Dlatego najbardziej logiczne wydaje się, że w skład mieszaniny wchodzi azotan potasu i tlenek antymonu, co jest zgodne z założeniem. Na podstawie analizy EDS nie można jednak stwierdzić, czy podczas przygotowywania mieszaniny pirotechnicznej użyto proszku stopu magnezowo-glinowego, czy też każdego z osobna: proszku magnezowego i proszku glinowego. W przypadku węgla (C) użytego jako składnika mieszaniny nie określono co prawda jego zawartości procentowej ze względu na obecność warstwy węglowej, do której przyklejone są ziarna mieszaniny, ale na podstawie mapy rozkładu stężenia pierwiastka można wnioskować o jego istnieniu.

Mieszanina pirotechniczna „9” została przygotowana podobnie jak mieszaniny pirotechniczne „3”, „5” i „7”, z wykorzystaniem azotanu potasu ( $\text{KNO}_3$ ) jako utleniacza. Do mieszaniny dodano również wodorowęglan sodu ( $\text{NaHCO}_3$ ), dający zabarwienie żółte podczas reakcji spalania, oraz wypełniacz w postaci dekstryny. Jednak na podstawie jedynie map rozkładu stężenia pierwiastków nie można stwierdzić obecności tego związku ( $\text{NaHCO}_3$ ) ze względu na brak lub niejednoznaczny wygląd map dla pozostałych jego składników. W tym przypadku określenie konkretnych związków zawartych w mieszaninie może być zbyt skomplikowane. Z analizy EDS uzyskano dla większości pierwiastków zbliżone wartości % wagowego, w porównaniu do wartości % wagowego wyznaczonych zgodnie ze składem mieszaniny pirotechnicznej podczas przygotowywania (tab. 2). Jedynie dla glinu (Al) analiza EDS wykazała wartość udziału procentowego większą, a dla sodu (Na) mniejszą niż przyjęta. Mimo tych różnic mieszanina wydaje się być bardziej jednorodna niż mieszaniny wcześniej opisane. W przypadku węgla (C) użytego jako składnika mieszaniny na podstawie mapy rozkładu stężenia pierwiastka możemy wnioskować o jego istnieniu. Na mapie wyraźnie były widoczne nierównomiernie rozmieszczone intensywne zabarwienia w konkretnym obszarze skanowania – w miejscach, gdzie na obrazie mikroskopowym były widoczne duże kawałki ziaren. Z mapy rozkładu stężenia wynikało, że węgiel (C) występuje również w miejscach, gdzie niewidoczne są jego ziarna. Prawdopodobnie węgiel (C) uległ rozpyleniu w całej mieszaninie. Dodatkowo należy wziąć pod uwagę, że węgiel (C) pochodzi również

z dodatków, takich jak wodorowęglan sodu ( $\text{NaHCO}_3$ ) oraz dekstryna, co zwiększa automatycznie poziom jego wykrywalności i zawyża wartości % wagowego analizy ilościowej badanej mieszaniny pirotechnicznej.

Analizie poddano jeszcze dwie mieszaniny pirotechniczne o numerach „13” oraz „14” o podobnym składzie, zawierające:  $\text{KNO}_3$  / C / S / dekstrynę. Różnica polega na zawartości węgla w obu próbkach. Należy zwrócić uwagę na to, że w mieszaninach tych, w odróżnieniu od pozostałych, użyto znacznie większej ilości węgla – 33% i 45% wagowych (tab. 2), co, jak się okazuje, w istotny sposób wpływa na wyniki analizy EDS. W obu mieszaninach analiza EDS wykazała znaczne różnice w wartościach % wagowego w stosunku do wartości nominalnych, wyznaczonych zgodnie ze składem mieszaniny. W przypadku potasu (K) oraz tlenu (O) z analizy EDS uzyskano dwukrotnie większe wartości % wagowego, niż zakładano podczas przygotowywania. Natomiast w przypadku azotu (N) uzyskano poniżej 1 % wagowego, czyli znacznie mniejszą wartość, niż zakładano.

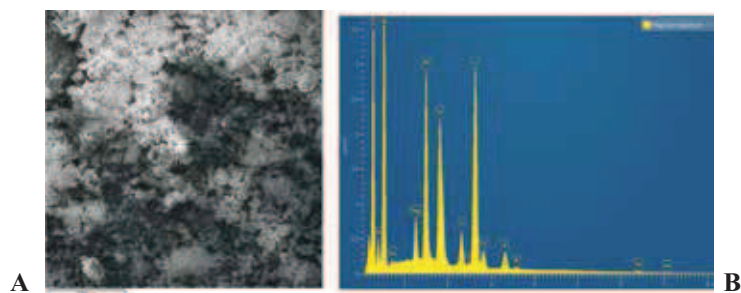
Przeprowadzono w związku z tym dodatkowe badania z próbkami zawierającymi różne ilości węgla. Zbadano cztery próbki o tym samym składzie  $\text{KNO}_3$  / C / S, bez dodatku dekstryny. Pierwsza próbka zawierała 15% wagowych węgla, druga 10% wagowych, trzecia 20% wagowych, a czwarta 25% wagowych (tab. 3). Z badań wynika, że wraz ze wzrostem zawartości węgla w próbce wykrywalność azotu jest mniejsza. Obserwowano pod tym względem pewną niestabilność. Prawdopodobnie węgiel (C) rozpylony po całej próbce „zagłusza” wykrywalność tego pierwiastka, powodując jednocześnie zakłócenie całkowitego stosunku wagowego pozostałych składników mieszaniny. Z badań wynika, że w próbkach zawierających powyżej 15% wagowych węgla (C) wykrywalność azotu (N) zaczyna spadać. Odznacza się to tym, że np. w próbkach zawierających około 20% wagowych węgla w jednym obszarze skanowania obserwowano znacznie niższą ilość azotu w stosunku do założenia, w innym natomiast całkowicie jego brak. W próbce zawierającej około 10% wagowych węgla wartość uzyskana z analizy była bliska wartości nominalnej, zgodnej ze składem, niezależnie od miejsca skanowania.

**Tab. 3. Procent wagowy analizowanych pierwiastków wchodzących w skład mieszanin pirotechnicznych. Mieszaniny pirotechniczne mają ten sam skład pierwiastkowy:  $\text{KNO}_3/\text{C}/\text{S}$ . Porównanie mieszanin o różnym udziale procentowym węgla. Wartości nominalne zgodne ze składem mieszaniny oraz otrzymane z analizy linii Ka w widmach EDS.**

pierwiastek	% wagowy wg składu mieszaniny	% wagowy według EDS (węgiel C stanowi ~10% wagowych)				% wagowy wg składu mieszaniny	% wagowy według EDS (węgiel C stanowi 15% wagowych)			
O	37,5	34,0	35,5	39,3	43,7	35,6	40,9	33,9	36,3	40,1
S	10,5	22,4	23,5	12,3	15,2	10,0	33,2	24,7	29,9	26,6
K	30,5	30,7	32,5	36,0	38,2	29,0	25,6	29,0	27,9	27,7
N	11,0	8,5	8,6	10,4	7,0	10,4	?	7,8	?	?
C	10,5	?	?	?	?	15	?	?	?	?
pierwiastek	% wagowy wg składu mieszaniny	% wagowy według EDS (węgiel C stanowi ~19% wagowych)				% wagowy wg składu mieszaniny	% wagowy według EDS (węgiel C stanowi 23% wagowych)			
O	34,0	46,3	41,0	39,3	45,4	32,4	43,4	35,4	31,3	33,5
S	9,5	22,1	20,0	16,5	16,1	9,1	25,3	37,7	34,6	30,7
K	27,6	31,3	39,0	34,3	33,5	26,4	27,6	24,2	24,1	25,9
N	9,9	?	?	6,8	4,7	9,4	3,3	2,6	?	?
C	19	?	?	?	?	22,7	?	?	?	?

Źródło: Opracowanie własne.

Kolejną grupę mieszanin spośród przygotowywanych i porównywanych stanowią dwie mieszaniny pirotechniczne „4” i „17”, w których jako utleniacza użyto azotanu strontu  $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ . Mieszanina pirotechniczna „4” zawiera następujące składniki:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{KClO}_4/\text{Mg}/\text{Al}/\text{C}/\text{S}/\text{red gum}/\text{dekstryna}$ . W mieszaninie użyto dwóch rodzajów utleniaczy: azotanu strontu  $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$  oraz nadchloranu potasu ( $\text{KClO}_4$ ). Na obrazie mikroskopowym SEM (zdj. 6A) widoczne są ziarna o różnej wielkości (20–200  $\mu\text{m}$ ). Ziarna mają zróżnicowany, nieregularny kształt o ostrych krawędziach. Nieliczne mają kształty bardziej zaokrąglone, obłe. Wyraźnie widoczne są większe kawałki nierozdrobnionych ziaren.

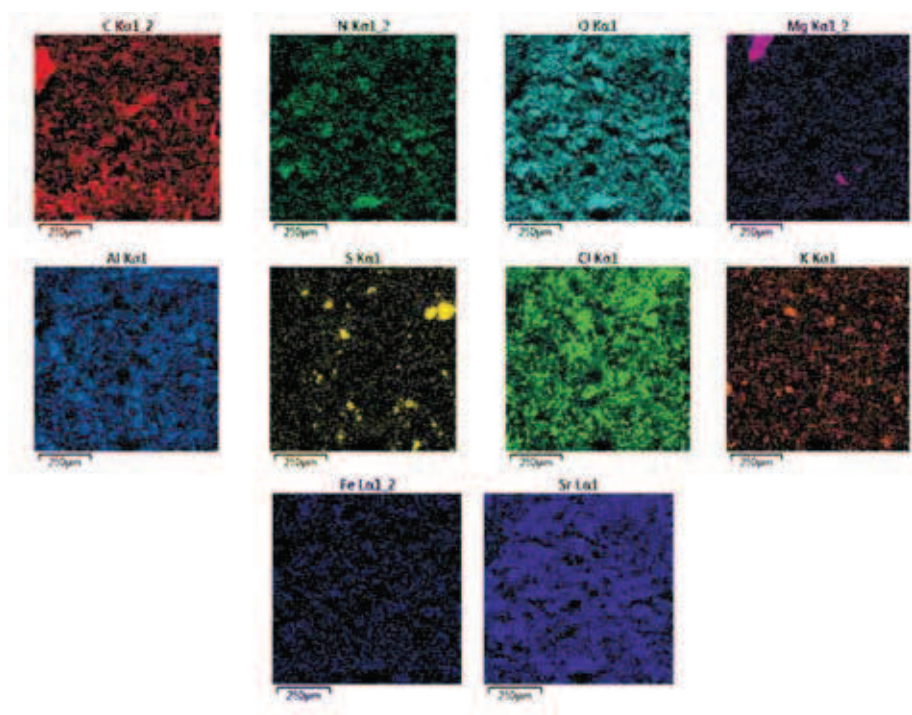


Zdj. 6. Obraz mikroskopowy SEM wraz z nałożoną mapą rozkładu stężeń poszczególnych pierwiastków (A) oraz widmo EDS (B) mieszaniny pirotechnicznej „4”.

Źródło: Zdjęcia autorów.

Analiza widmowa EDS mieszaniny pirotechnicznej „4” wykazała obecność następujących pierwiastków: węgiel (C), azot (N), tlen (O), siarka (S), glin (Al), potas (K), magnez (Mg), stront (Sr), żelazo (Fe) oraz chlor (Cl) (zdj. 6B; tab. 2). Z analizy EDS dla pierwiastków takich, jak stront (Sr), potas (K), tlen (O), azot (N) oraz glin (Al), uzyskano podobne wartości % wagowego w stosunku do wartości nominalnych przyjętych podczas przygotowywania. Wyjątek stanowi tutaj chlor (Cl), dla którego analiza EDS wykazała znacznie większy udział procentowy, niż przyjęto podczas przygotowywania mieszaniny pirotechnicznej. Obecnie na etapie tych badań nie znaleziono wyjaśnienia na pytanie, czym spowodowana jest tak duża różnica między obiema wartościami i dlatego uzyskano tak zawyżoną wartość z analizy EDS. W przypadku siarki (S) uzyskano z analizy EDS znacznie mniejszą wartość % wagowego, niż to założono podczas przygotowywania. Podobną sytuację zaobserwowano dla magnezu (Mg). Uzyskane wyniki dla magnezu i siarki mogą świadczyć o nierównomiernym rozłożeniu się składników mieszaniny oraz o niedokładnym ich rozdrobieniu podczas procesu przygotowywania.

Mapy rozkładu stężenia pierwiastków (zdj. 7) dla mieszaniny pirotechnicznej „4” obrazują rozkład zagęszczeń dla każdego z wyżej wymienionych pierwiastków (tab. 2). W przypadku map przedstawiających rozkłady stężeń dla tlenu (O) oraz strontu (Sr) i azotu (N) (zdj. 7) jest widoczne pewne podobieństwo między nimi. Kształty, rozmieszczenie oraz wielkość zagęszczeń o większej intensywności zabarwienia pokrywają się z sobą. Szczególnie jeżeli spojrzeć się na mapy dla azotu i strontu. Należy zwrócić uwagę na to, że mapa strontu (Sr) przedstawia również pewien gradient rozkładu intensywności barw. W jednym miejscu zagęszczenia charakteryzują się dużą intensywnością barwy, w innym zaś wykazują znacznie mniejszą intensywnością lub jej brak. Prawdopodobnie jest to spowodowane zróżnicowaniem zawartości strontu w skanowanym obszarze próbki. W przypadku mapy dla tlenu (O) (zdj 7C) obserwuje się również pewien gradient intensywności barw, co może wynikać z tego, że tlen (O) pochodzi z różnych związków zawartych w mieszaninie – w tym wypadku z azotanu strontu [ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ], nadchloranu potasu ( $\text{KClO}_4$ ) oraz z wypełniaczy. Mapa tlenu zawiera pewne cechy podobieństwa również dla mapy potasu (K). Rozkład oraz kształt zagęszczeń na mapie potasu (K) trudno jest dopasować do innych map. Z założenia wiadomo, że do przygotowania mieszaniny użyto nadchloranu potasu ( $\text{KClO}_4$ ). Jednak na podstawie uzyskanej mapy dla chloru (Cl) nie można określić podobieństw, które wskazywałyby jednoznacznie na to, że do mieszaniny został użyty właśnie nadchloran potasu ( $\text{KClO}_4$ ). Spowodowane jest to, jak widać, zbyt dużym zagęszczeniem miejsc o dużej intensywności barw, co wskazuje na nadmiar chloru (Cl) w skanowanym obszarze. Potwierdzają to również wyniki % wagowego uzyskane z analizy ilościowej EDS. Wątpliwości nie budzi mapa dla magnezu (Mg) obrazująca jego pojedyncze obszary o dużej intensywności barwy, które mogą wskazywać na obecność w mieszaninie ziaren pochodzących z gruboziarnistego proszku magnezowego. Obecność żelaza (Fe) jest efektem zanieczyszczenia mieszaniny. Jak wcześniej wspomniano, żelazo obecne było w dodatkach.



Zdj. 7. Mapy rozkładu stężenia pierwiastków mieszaniny pirotechnicznej „4”.

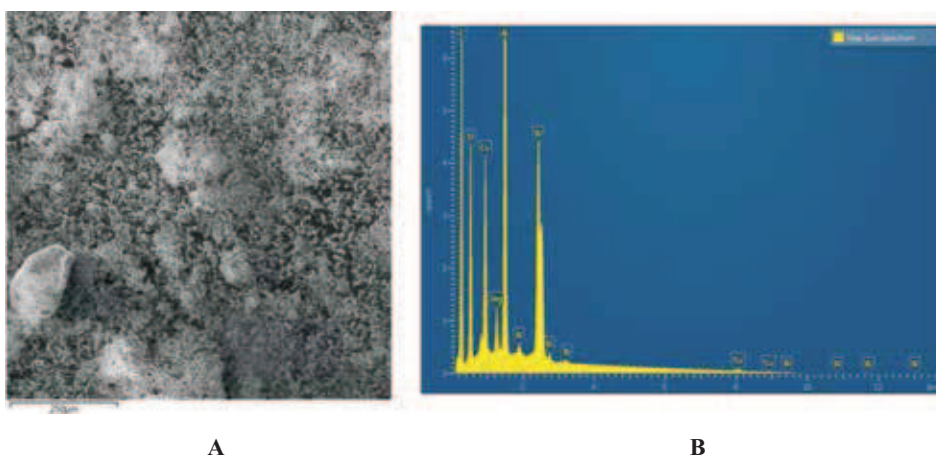
Źródło: Zdjęcia autorów.

Otrzymane wyniki potwierdzają niejednorodność mieszaniny pirotechnicznej. Uzyskano również mapę dla węgla (C) wyraźnie wskazującą na znaczną ilość tego pierwiastka w mieszaninie. Można zaobserwować również pewien gradient intensywności barwy w skanowanym obszarze. Węgiel występuje w postaci nierozdrobnionych dużych ziaren nierównomiernie rozłożonych w całej mieszaninie oraz w postaci pyłu osadzonego na powierzchniach pozostałych składników mieszaniny. Dodatkowo została zarejestrowana mapa stężenia żelaza (Fe), którego źródłem, jak wcześniej wspomniano, jest *red gum* użyty do sporządzenia powyższej mieszaniny pirotechnicznej.

Mieszanina pirotechniczna „17” ma trochę inny skład. Oprócz azotanu strontu jako utleniacza dodano mieszaninę magnezu i glinu (Mg+Al) oraz tytan (Ti) jako paliwo. Dodatki w postaci wypełniaczy stanowiły parlon oraz PCV. Ziarna tej mieszaniny pirotechnicznej w najmniejszym stopniu w porównaniu do innych mieszanin różniły się między sobą kształtem oraz wielkością (20–50 µm). Analiza EDS wykazała obecność w próbce pierwiastków takich, jak: tlen (O), glin (Al), chlor (Cl), stront (Sr), azot (N), niewielką ilość tytanu (Ti) oraz śladowe ilości siarki (S) (tab. 2). Nie wykazała natomiast obecności magnezu (Mg), czego na tym etapie badań nie można wyjaśnić. W przypadku glinu (Al) analiza dała znacznie wyższy wynik wartości % wagowego w stosunku do wartości nominalnej, zgodnej ze składem mieszaniny. Z analizy uzyskano również znacznie niższą wartość % wagowego dla azotu (N). Prawdopodobnie glin (Al) rozproszony w całej objętości próbki zakłóca detekcję azotu, podobnie jak w opisywanych przypadkach mieszanin zawierających podwyższoną zawartość węgla.

Analiza EDS wykazała niższy udział procentowy również dla strontu (Sr), tytanu (Ti) i tlenu (O), niż wynikałoby to z założenia. W przypadku tytanu ilość, jaką dodano do mieszaniny podczas jej przygotowywania, była stosunkowo niewielka (poniżej 5% – patrz tab. 2). Użyty do wytworzenia proszek tytanowy charakteryzował się dużą objętością ziarna (100 mesh). Jeżeli był obecny w danym obszarze skanowania, to jedynie w postaci 1–3 niewielkich kryształków, co wpłynęło automatycznie na wynik analizy ilościowej, która wykazała jedynie 0,6% wagowych zawartości z 15 pomiarów, w trzech pobranych próbkach. Dodatkowo zarejestrowano 19% wagowych chloru (Cl), który jest zawarty w takich wypełniaczach, jak PCV oraz parlon.

Inna badaną mieszaniną pirotechniczną, stanowiącą odrębną grupę mieszanin spośród przygotowywanych, jest mieszanina pirotechniczna „8”, zawierająca:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  /  $\text{CuO}$  /  $\text{Al}$  /  $\text{Mg}$ . W mieszaninie jako utleniacz zastosowano tlenek bizmutu ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), jako paliwo natomiast glin (Al) oraz magnez (Mg). Do mieszaniny dodano również tlenek miedzi ( $\text{CuO}$ ) dający zabarwienie niebieskie podczas reakcji spalania. Na obrazie mikroskopowym SEM obserwowano ziarna o zróżnicowanej wielkości (20–200  $\mu\text{m}$ ) i różnym kształcie (od nieregularnych o ostrych krawędziach do przypominających sferyczne). Wyraźnie widoczne są nierozdrobnione, znacznie większe ziarna (zdj. 8A).

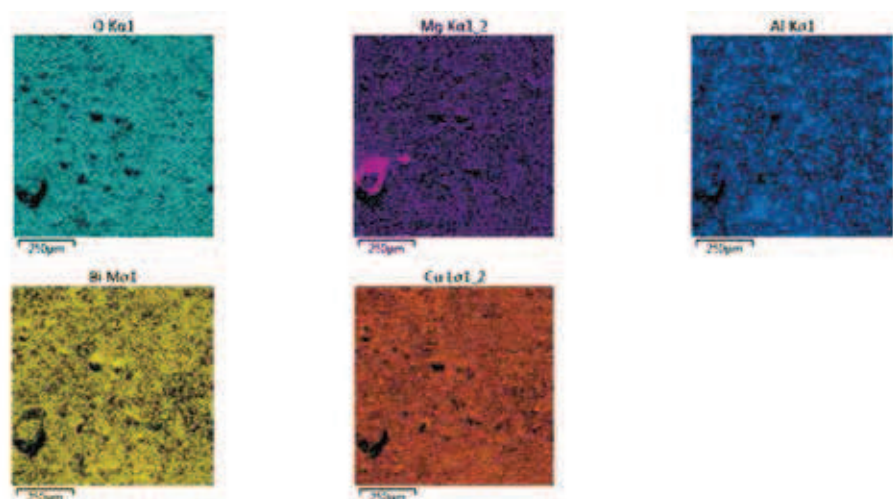


Zdj. 8. Obraz mikroskopowy SEM (A) oraz widmo EDS (B) mieszaniny pirotechnicznej „8”.

Źródło: Zdjęcia autorów.

Analiza widmowa EDS mieszaniny pirotechnicznej „8” wykazała obecność następujących pierwiastków: bizmut (Bi), tlen (O), miedź (Cu), glin (Al) oraz magnez (Mg) (zdj. 8B). Z analizy ilościowej EDS dla tlenu (O), bizmutu (Bi) oraz glinu (Al) uzyskano zbliżone wartości % wagowego w stosunku do wartości nominalnych przyjętych podczas przygotowywania mieszanin pirotechnicznych. Analiza EDS wykazała równocześnie dużo większy udział % miedzi (Cu) oraz znacznie mniejszy udział % magnezu (Mg) w stosunku do wartości nominalnych (tab. 2). Zwiększona ilość miedzi (Cu) była spowodowana znacznym nagromadzeniem się tlenku miedzi ( $\text{CuO}$ ) w obszarach skanowania, co może świadczyć o nierównomiernym jej rozłożeniu. Rozkład badanych pierwiastków w obszarze skanowania jest ukazany

na mapach rozkładu stężenia pierwiastków (zdj. 9), który powinien potwierdzić powyższe rozważania. Mapa rozkładu bizmutu (Bi) obrazuje, że pierwiastek ten praktycznie jest obecny w całym obszarze skanowania w znacznej ilości. Liczne, gęsto rozłożone niewielkie skupiska są widoczne jako obszary o większej intensywności barw. Wygląda na to, że cząsteczki bizmutu w postaci pyłu lub drobnych ziaren są rozłożone w miarę jednorodnie w całym obszarze skanowania mieszaniny pirotechnicznej, tworząc dość równomierną mapę.



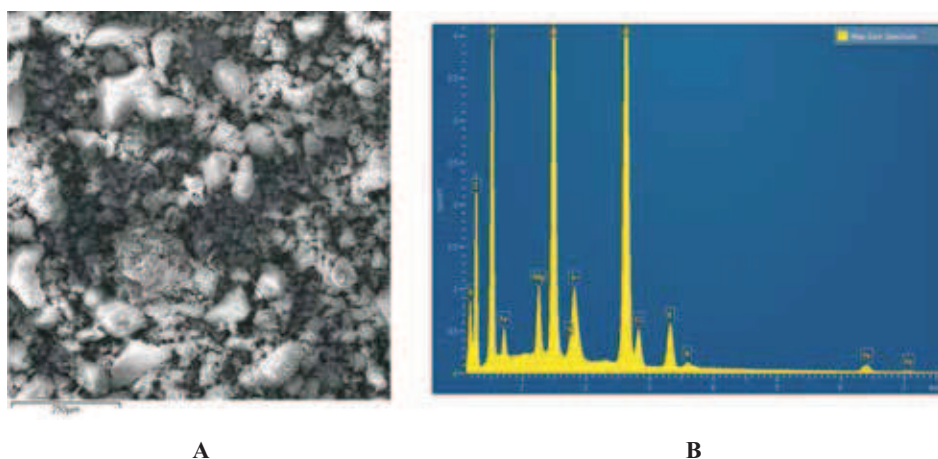
Zdj. 9. Mapy rozkładu stężenia pierwiastków mieszaniny pirotechnicznej „8”.

Źródło: Zdjęcia autorów.

Podobne rozkłady obserwujemy na mapach dla miedzi (Cu) oraz dla tlenu (O). Na podstawie niewielkich podobieństw między mapami dla bizmutu (Bi), miedzi (Cu) i tlenu (O), ze względu na gęstość i w miarę jednorodną intensywność barw w całym obszarze skanowania, można jedynie domyślać się, że w skład badanej mieszaniny pirotechnicznej wchodzi tlenek bizmutu ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) oraz tlenek miedzi (CuO), co jest zgodne ze stanem faktycznym. W przypadku map rozkładu stężenia magnezu (Mg) oraz glinu (Al) w obszarze skanowania wyraźnie widoczne są między nimi istotne różnice. Glin (Al) rozkłada się nierównomiernie w postaci drobnych skupisk (zagęszczeń) o większej lub mniejszej intensywności barwy lub widoczny jest wyraźny ich brak. Wątpliwości nie budzi mapa dla magnezu (Mg) obrazująca pojedyncze, większe lub mniejsze obszary o dużej intensywności barwy. Obszary te mogą wskazywać na obecność w mieszaninie ziaren pochodzących z gruboziarnistego proszku magnezowego.

Ostatnią grupę mieszanin pirotechnicznych stanowi 11 mieszanin zawierających nadchloran potasu ( $\text{KClO}_4$ ) jako utleniacz. Są to mieszaniny pirotechniczne: „11”, „15”, „16”, „18”, „19” i „20”. Skład dwóch pierwszych, „11” i „15”, jest podobny, różnią się one jedynie zawartością procentową poszczególnych składników, pozostałe zaś zawierają oprócz użytego utleniacza różne inne związki chemiczne.

Mieszanka pirotechniczna „11” zawiera następujące składniki:  $\text{KClO}_4$  /  $\text{SrCl}_2$  / Mg+Al / *red gum* / parlon / dekstryna. Chlorek strontu ( $\text{SrCl}_2$ ) jest substancją nadającą kolor czerwony mieszaninie podczas reakcji spalania. W obrazie mikroskopowym SEM widać ziarna o zróżnicowanej wielkości (10–300  $\mu\text{m}$ ). Ziarna mają różne kształty – od nieregularnych o ostrych krawędziach do przypominających sferyczny. Wyraźnie widoczne są nierozdrobnione, znacznie większe kawałki ziaren (zdj. 10A).



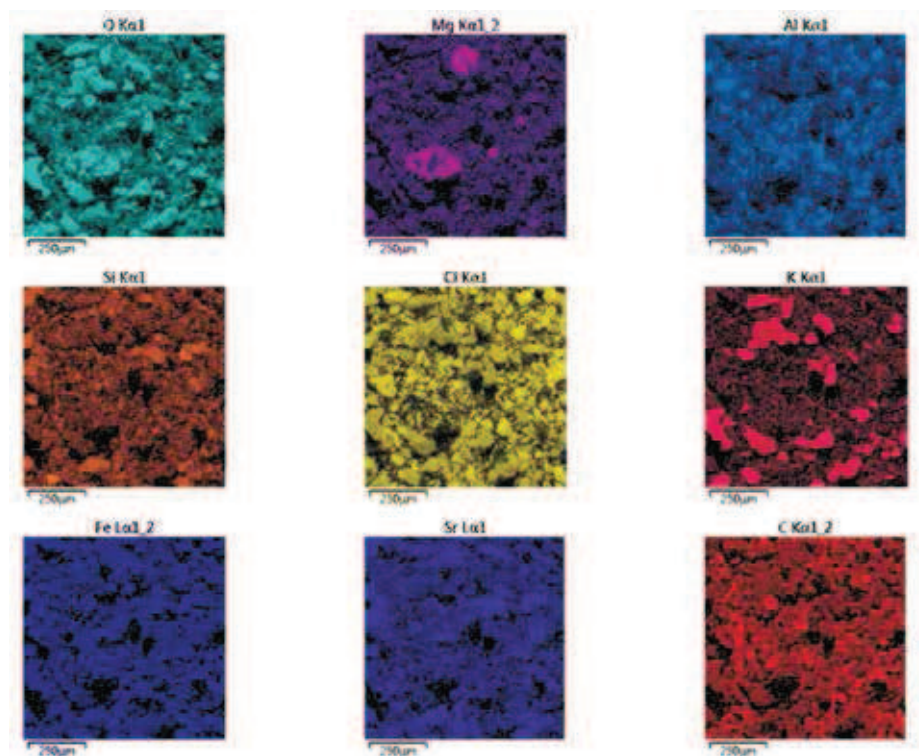
Zdj. 10. Obraz mikroskopowy SEM wraz z nałożoną mapą rozkładu stężenia poszczególnych pierwiastków (A) oraz widmo EDS (B) mieszanki pirotechnicznej „11”.

Źródło: Zdjęcia autorów.

Analiza widmowa EDS mieszanki pirotechnicznej „11” wykazała obecność następujących pierwiastków: węgiel (C), tlen (O), glin (Al), potas (K), magnez (Mg), stront (Sr) oraz chlor (Cl) (zdj. 10B). Widoczne są znaczne różnice w wartościach % wagowego w stosunku do wartości nominalnych wyznaczonych zgodnie ze składem mieszanki (tab. 2). Dla potasu (K), strontu (Sr) oraz magnezu (Mg) z analizy EDS uzyskano o około 40% mniejsze wartości, niż zakładano podczas przygotowywania. Jednocześnie analiza EDS wykazała znacznie większe ilości chloru (Cl) oraz glinu (Al). W przypadku tlenu (O) wartość % wagowego była wyższa o około 11%, niż zakładano. Takie różnice wskazują na niejednorodność oraz nierównomierne rozłożenie się składników w mieszance pirotechnicznej, co ewidentnie widoczne jest w obrazie mikroskopowym SEM (zdj. 10A). Powyższe rozważania potwierdziły mapy rozkładu stężenia pierwiastków (zdj. 11). W przypadku map przedstawiających rozkłady stężeń dla tlenu (O) oraz potasu (K) widoczne są podobieństwa pod względem kształtu, rozmieszczenia oraz wielkości zagęszczeń o większej intensywności zabarwienia. Z założenia wiadomo, że do przygotowania mieszanki pirotechnicznej użyto dwóch związków chemicznych zawierających chlor (Cl): nadchloranu potasu ( $\text{KClO}_4$ ) oraz chlorku strontu ( $\text{SrCl}_2$ ). Na podstawie uzyskanej mapy dla chloru nie można jednak jednoznacznie określić podobieństw między mapą dla chloru a mapami dla potasu oraz strontu,



które wskazywałyby, że do mieszaniny został użyty właśnie nadchloran potasu ( $\text{KClO}_4$ ) i chlorek strontu ( $\text{SrCl}_2$ ). Spowodowane jest to, jak widać, zbyt dużym zagęszczeniem miejsc o różnej intensywności barw, co wskazuje na nadmiar chloru (Cl) w skanowanym obszarze. Potwierdzają to jednocześnie wyniki % wagowego z analizy ilościowej EDS. Należy wziąć również pod uwagę, że chlor (Cl) pochodzi z dwóch związków chemicznych oraz że jest zawarty również w wypełniaczu – parlonie, co dodatkowo utrudnia interpretację.



Zdj. 11. Mapy rozkładu stężenia pierwiastków w mieszaninie pirotechnicznej „11”.

Źródło: Zdjęcia autorów.

Na podstawie pełnej analizy EDS jak widać nie można rozdzielić ilościowego udziału chloru między dwoma badanymi związkami chemicznymi. Można jedynie przypuszczać, na podstawie nie do końca widocznych i pokrywających się miejsc na mapach rozkładu stężenia pierwiastków wchodzących w skład tych związków, że dane związki zostały użyte do przygotowania mieszaniny.

Dla porównania przygotowano mieszaninę pirotechniczną „15” o tym samym składzie chemicznym, różniącą się jedynie udziałem % poszczególnych substancji w stosunku do mieszaniny pirotechnicznej „11”. W mieszaninie pirotechnicznej „15” zaobserwowano nadmiar glinu (Al) oraz chloru (Cl). Nadwyżka tych pierwiastków była znacznie większa niż w mieszaninie pirotechnicznej „11”. Wartość % wagowego magnezu (Mg) uzyskana z analizy EDS w mieszaninie „15” była bardziej zbliżona do wartości nominalnej, zgodnej

ze składem, niż zaobserwowanej w mieszaninie „11”. W obu przypadkach z analizy EDS uzyskano jednak niższą wartość udziału procentowego w stosunku do wartości nominalnej. W mieszaninie pirotechnicznej „15” dla potasu (K) oraz strontu (Sr) z analizy EDS uzyskano również niższe wartości % wagowego w stosunku do wartości nominalnych, zgodnych ze składem. W obu mieszaninach obserwowano podobne różnice między uzyskaną z analizy EDS a tą deklarowaną (tab. 2).

Kolejną mieszaniną pirotechniczną z grupy zawierającej  $\text{KClO}_4$  jako utleniacz jest mieszanina pirotechniczna „16”. Zawiera ona następujące składniki:  $\text{KClO}_4/\text{Ti}$ /dekstryna. Dla tytanu (Ti) z analizy EDS uzyskano znacznie mniejszą wartość % wagowego w porównaniu z wartością nominalną zgodną ze składem mieszaniny (tab. 2). W przypadku mapy rozkładu stężenia dla tytanu (Ti) obserwowano duże obszary pojedynczych zagęszczeń wskazujące na obecność w mieszaninie pirotechnicznej dużych pojedynczych ziaren o różnej wielkości, znacznie większej od ziaren pozostałych składników mieszaniny. Podobną sytuację opisano dla mieszaniny pirotechnicznej „17”, w której tytan (Ti) stanowił niewielki udział w całej mieszaninie.

Mieszanina pirotechniczna „18” zawiera trzy składniki:  $\text{KClO}_4 / \text{Al} / \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Siarczki antymonu ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) pełni tu funkcję substancji dymotwórczej. Należy zwrócić uwagę również na to, że w mieszaninie nie użyto substancji stanowiących wypełniacze, co oznacza, że nie ma dodatkowego źródła nadwyżek związków chemicznych. I tak, dla tlenu (O), potasu (K) oraz chloru (Cl) z analizy EDS uzyskano znacznie niższe wartości udziału procentowego w stosunku do wartości nominalnych (tab. 2). Odnosi się to szczególnie do chloru, który w poprzednich mieszaninach znajdował się w nadmiarze, co było spowodowane obecnością innych związków. Analiza EDS wykazała natomiast znacznie wyższe wartości dla glinu (Al) oraz antymonu (Sb). W przypadku siarki (S) wartości udziału procentowego były podobne, zarówno uzyskane na podstawie analizy EDS, jak i zadeklarowane podczas przygotowywania mieszaniny pirotechnicznej.

Mieszanina pirotechniczna „19”, przygotowana z następujących związków chemicznych:  $\text{KClO}_4 / \text{PCV} / \text{CuO} / \text{red gum}$ , wykazała znaczne różnice w wartościach % wagowego wszystkich składników uzyskanych z analizy EDS w stosunku do wartości nominalnych, zgodnych ze składem. Z analizy ilościowej EDS, w porównaniu z wartościami nominalnymi, uzyskano znacznie niższe wartości % wagowego dla potasu (K) oraz chloru (Cl), natomiast dla miedzi (Cu) wartość % wagowego wykazała znaczny nadmiar (tab. 2). W przypadku udziału procentowego chloru trudno jest interpretować taki wynik, tym bardziej, że nośnikami chloru są zarówno nadchloran potasu ( $\text{KClO}_4$ ), jak i polichlorek winylu (PCV). Tak znaczący nadmiar tlenku miedzi mógł być spowodowany daleko idącą niejednorodnością substancji.

Ostatnia omawiana w grupie oraz w tym artykule mieszanina to mieszanina pirotechniczna „20”. Zawiera ona następujące związki chemiczne:  $\text{KClO}_4 / \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 / \text{Al} / \text{parlon} / \text{red gum} / \text{dekstryna}$ . Analiza ilościowa EDS wykazała znaczny nadmiar udziału procentowego większości pierwiastków zawartych w mieszaninie (tab. 2). Jedynie dla potasu (K) analiza EDS wykazała nieznacznie niższą wartość % wagowego w stosunku do wartości nominalnej, zgodnej ze składem.

## Podsumowanie

Badania morfologii mieszanin pirotechnicznych oraz składu pierwiastkowego zapewniają pewną identyfikację materiału pirotechnicznego. W artykule zaprezentowano

znaną od dawna w świecie nauki metodę analizy cząstek, jaką jest skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), która w pierwszej fazie badań ma na celu ich zidentyfikowanie. Sprzężony z mikroskopem mikroanalizator rentgenowski (EDS) daje natomiast możliwość określenia składu pierwiastkowego analizowanych cząstek.

W niniejszej publikacji wykazano również możliwość identyfikacji konkretnych związków chemicznych użytych do sporządzenia mieszanin pirotechnicznych na podstawie mapy rozkładu stężenia pierwiastków w wybranych obszarach skanowania. Było to możliwe dzięki określeniu pewnych cech wspólnych widocznych na mapach, takich jak rozkład i intensywność zabarwienia. Metoda ta w przypadku bardziej skomplikowanych mieszanin nie zawsze daje jednoznaczne wyniki. Gdy mieszanina zawiera kilka związków chemicznych o podobnym składzie pierwiastkowym (np. dwa utleniacze) i gdy do mieszaniny dodawane są wypełniacze, stężenie niektórych pierwiastków może być znacznie zawyżone, co w istotny sposób wpływa na obraz i powoduje problemy w prawidłowej identyfikacji. Należy zwrócić uwagę również na to, że gdy badaniom poddaje się dwie lub więcej mieszanin pirotechnicznych o tym samym składzie, nie można określić wyraźnych różnic w proporcjach między nimi.

Istotnym elementem w analizie SEM/EDS jest morfologia badanej mieszaniny pirotechnicznej. Wielkości ziaren mieszanin były zróżnicowane w zależności od stopnia wymieszania. W przypadku mieszaniny pirotechnicznej „2” wielkości ziaren określono w granicach 10  $\mu\text{m}$ –2 mm, najmniejszy zaś rozrzut wielkości, w granicach 20–50  $\mu\text{m}$ , określono dla mieszaniny pirotechnicznej „17”. Niehomogeniczność mieszaniny, w tym wielokrotny brak niektórych składników we wszystkich skanowanych obszarach, zdecydowanie wpływała na wynik analizy EDS. Duże zróżnicowanie ilościowego udziału danego pierwiastka w mieszaninie w różnych obszarach skanowania powodowało istotny wzrost wartości odchylenia standardowego, którego wartość w kilku przypadkach wzrastała powyżej wartości średniej. Nie można było wówczas określić rzeczywistego udziału składników chemicznych w mieszaninie pirotechnicznej.

Z badań wynika również, że wraz ze wzrostem zawartości węgla, siarki czy glinu w próbkach wykrywalność azotu była mniejsza. Węgiel, siarka czy glin często tworzyły dość grube warstwy otaczające inne składniki mieszaniny, co ograniczało detekcję azotu. Taki efekt zagłuszania wykrywalności pierwiastków lotnych powodował jednocześnie zakłócenie całkowitego stosunku wagowego pozostałych składników mieszaniny.

Należy jeszcze rozważyć, kiedy i w jakim stopniu analiza SEM/EDS może być pomocna. Mieszaniny pirotechniczne mogą być skontaminowane<sup>16</sup> substancjami, które nie mają związku z ich składem. Źródłem kontaminacji może być zanieczyszczenie mieszaniny podczas jej przygotowywania. Przykładem było użycie wypełniacza w postaci *red gum* nieznanego pochodzenia, który był zanieczyszczony żelazem. Obecność takiego zanieczyszczenia może wpływać na całkowity bilans udziału pierwiastkowego w mieszaninie pirotechnicznej.

Należy również podkreślić, że mimo, iż analiza SEM/EDS wnosi wiele istotnych informacji o badanym materiale, nie zastąpi ona całkowicie klasycznej analizy chemicznej, która jest istotnym analitycznym narzędziem w badaniach kryminalistycznych.

<sup>16</sup> Zanieczyszczenie dodatkowymi składnikami organicznymi lub nieorganicznymi pomieszczenia do preparatyki podczas przygotowywania mieszaniny lub laboratorium analiz (nie odnosi się do zanieczyszczeń już istniejących w substratach mieszaniny).

W pewnych przypadkach analiza SEM/EDS może dostarczyć informacji uzupełniających klasyczną analizę chemiczną, a w innych może nawet być źródłem dodatkowych danych, co z kolei przekracza możliwości diagnostyczne analizy klasycznej.

Na zakończenie należy zaznaczyć, że mieszaniny pirotechniczne są składnikami urządzeń pirotechnicznych zarówno wojskowych, jak i cywilnych. Składniki tych mieszanin są w większości legalne i łatwo dostępne na rynku. Często na różnego typu imprezach jesteśmy świadkami incydentów wywoływanych przez młodych ludzi (często młodocianych przestępców), którzy wykorzystują race świetlne i produkty pochodzenia komercyjnego oraz urządzenia pirotechniczne przygotowywane domowym sposobem, a także materiały palne zawarte i pozyskiwane z komercyjnych urządzeń pirotechnicznych. Stanowi to ogromne zagrożenie dla otoczenia, a przede wszystkim dla zdrowia i życia osób uczestniczących lub przypadkowo znajdujących się w miejscach incydentów. Przeprowadzone badania w ramach projektu naukowego mają na celu wstępną ocenę możliwości oraz skuteczności identyfikacyjnych produktów mieszanin pirotechnicznych. Wyniki tak szczegółowej analizy pozwolą stworzyć w przyszłości bazę materiałów porównawczych do identyfikacji substancji będących pozostałościami po reakcji pirotechnicznej. Należy przypuszczać, że badania morfologii i chemiczna analiza pierwiastków obecnych w cząstkach pozostałości po reakcji pirotechnicznej zapewniają pewną identyfikację oraz odtworzenie składu materiału pirotechnicznego, a zatem również na odtworzenie zaistniałego zdarzenia.

#### Abstrakt

Rozwój techniki pozwala na tworzenie nowszych i doskonalszych sposobów identyfikacji śladów przestępstw. Przez samą naturę różnych przestępstw objętych dochodzeniem kryminalistycznym mikroskop elektronowy SEM/EDS musi zapewnić najwyższą wszechstronność i wydajność. Metoda ta pozwala jednocześnie na obserwację badanego obiektu przy dużych powiększeniach oraz oznaczenie jego składu pierwiastkowego.

W publikacji zaprezentowano analizę powierzchni ziaren mieszanin pirotechnicznych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Na podstawie map rozkładu stężenia pierwiastków w wybranych obszarach skanowania podjęto próbę identyfikacji konkretnych związków chemicznych, które były użyte do sporządzenia mieszanin pirotechnicznych. Było to możliwe dzięki określeniu pewnych cech wspólnych widocznych na mapach, takich jak rozkład i intensywność zabarwienia. Metoda ta w pewnych przypadkach nie zawsze dawała jednoznaczne wyniki. Wyraźne zróżnicowanie ilościowego udziału danego pierwiastka w mieszaninie w istotny sposób wpływało na wynik analizy EDS.

**Słowa kluczowe:** mieszaniny pirotechniczne, skaningowa mikroskopia elektronowa, SEM, mikroanaliza rentgenowska, EDS.

#### Abstract

The development of technology allows to create newer and more improved ways to identify traces of crime. Due to the nature of the various crimes under forensic inve-

stigation, the electron microscope SEM/EDS must provide the very highest flexibility and performance. Our method allows the observation of the object at high magnifications while simultaneously indicating its elemental composition.

We describe using the SEM scanning electron microscope to analyze the morphological surface of grains of pyrotechnic mixtures. Based on mapping the distribution of the concentration of elements in selected areas the scan attempts to identify specific chemical compounds used in the preparation of pyrotechnic mixtures. This was made possible by defining certain common features shown on the maps, such as the distribution and intensity of color. In certain situations, however, our method did not always produce unequivocal results. Significant differences in the proportion of a given element in the mixture significantly affected the outcome of the analysis using EDS.

**Keywords:** pyrotechnic mixtures, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrometry, SEM/EDS.