

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

METODY DETEKCE ENERGETICKÝCH MATERIÁLŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

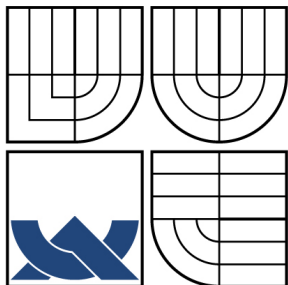
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

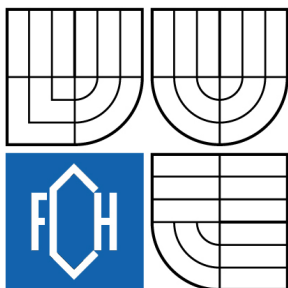
MICHAL PROCHÁZKA

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

METODY DETEKCE ENERGETICKÝCH MATERIÁLŮ

DETECTION METHODS OF ENERGETIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

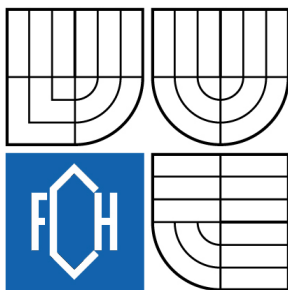
MICHAL PROCHÁZKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. ZDENĚK FRIEDL, CSc.

BRNO 2008



Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce

FCH-BAK0216/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Student(ka)

Procházka Michal

Studijní program

Chemie a chemické technologie (B2801)

Studijní obor

Technická chemie (2802R007)

Vedoucí bakalářské práce

prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.

Konzultanti bakalářské práce

Název bakalářské práce:

Metody detekce energetických materiálů

Zadání bakalářské práce:

Rešeršní zpracování (SciFinder) soudobých analytických metod pro detekci energetických materiálů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Michal Procházka
student(ka)

prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Byla zpracována rešerše současných metod detekce výbušnin a příbuzných materiálů. Práce se nejprve zabývá metodami detekce a analýzy výbušnin, mezi něž patří metody chromatografické (TLC, GC, HPLC, IC), hmotnostní spektrometrie a její varianty, spektrometrie iontové mobility a infračervená spektroskopie. Dále je pozornost zaměřena na detekci výbušnin v pevném stavu pomocí rentgenového záření, nukleární magnetické a kvadrupólové rezonance a aktivace termálními neutrony. Důraz je kladen na praktické aplikace metod a jejich použití při boji proti terorismu.

ABSTRACT

A research on current methods of detection of explosives and related materials was made. At first the thesis studies methods of detection and analysis of explosives including chromatographic methods (TLC, GC, HPLC, IC), mass spectrometry and its variations, ion mobility spectrometry and infra-red spectroscopy. Next the attention is placed on detection of explosives in solid phase by X-ray detection, nuclear magnetic and quadrupole resonance and thermal neutron activation. Practical applications of these methods are of great importance in this thesis as well as their usage in the counterterrorist fight.

KLÍČOVÁ SLOVA

výbušniny, detekce, stanovení, terorismus, TLC, GC, HPLC, IC, IMS, MS, rentgen, NMR, NQR, TNA

KEYWORDS

explosives, detection, determination, terrorism, TLC, GC, HPLC, IC, IMS, MS, X-ray, NMR, NQR, TNA

PROCHÁZKA, M. *Metody detekce energetických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 41 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	PŘEHLED NEJVÝZNAMNĚJŠÍCH VÝBUŠNIN.....	8
2.1	2,4,6-trinitrotoluen (TNT)	8
2.2	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan (RDX)	9
2.3	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan (HMX)	10
2.4	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> ,2,4,6-tetranitroanilin (tetryl).....	11
2.5	Pentaerythritol tetranitrát (PETN)	12
2.6	Propan-1,2,3-triol trinitrát (NG, nitroglycerin)	13
2.7	Ethylenglykol dinitrát (EGDN).....	14
3	METODY DETEKCE A ANALÝZY VÝBUŠNIN.....	15
3.1	Chromatografické metody	15
3.1.1	Chromatografie na tenké vrstvě	15
3.1.2	Plynová chromatografie.....	16
3.1.2.1	<i>Detektor plamenové ionizace (FID)</i>	17
3.1.2.2	<i>Detektor elektronového záchyty (ECD)</i>	17
3.1.2.3	<i>Detektor analýzy termální energie (TEA)</i>	19
3.1.2.4	<i>Detektor povrchové akustické vlny (SAW)</i>	19
3.1.3	Kapalinová chromatografie.....	20
3.1.3.1	<i>UV detektor</i>	20
3.1.3.2	<i>Elektrochemický detektor (EC)</i>	21
3.1.3.3	<i>Detektor analýzy termální energie</i>	21
3.1.4	Iontová chromatografie	22
3.1.4.1	<i>Měření vodivosti s chemickým tlumením</i>	22
3.1.4.2	<i>Měření vodivosti s elektronickým tlumením</i>	22
3.1.4.3	<i>Přímé měření krátkovlnného UV záření</i>	23
3.1.4.4	<i>Nepřímé měření UV záření</i>	23
3.1.4.5	<i>IC v detekci výbušnin</i>	23
3.2	Hmotnostní spektrometrie	24
3.2.1	Metody ionizace	24
3.2.1.1	<i>Ionizace nárazem iontů (EI)</i>	24
3.2.1.2	<i>Chemická ionizace (CI)</i>	24

3.2.1.3	<i>Elektrosprej (ESI)</i>	25
3.2.2	Typy analyzátorů.....	25
3.2.2.1	<i>Magnetický hmotnostní analyzátor</i>	25
3.2.2.2	<i>Analyzátor doby letu (TOF)</i>	25
3.2.2.3	<i>Kvadrupolový analyzátor</i>	25
3.2.2.4	<i>Iontová past</i>	26
3.2.3	Metody GC/MS a LC/MS	26
3.2.4	Tandemová spektrometrie MS/MS.....	26
3.3	Spektrometrie iontové mobility	27
3.4	Infračervená spektroskopie.....	28
4	METODY DETEKCE VÝBUŠNIN V PEVNÉM STAVU	30
4.1	Detekce rentgenovým zářením.....	30
4.2	Nukleární magnetická rezonance	30
4.3	Nukleární kvadrupólová rezonance	31
4.4	Aktivace termálními neutrony	32
5	ZÁVĚR	34
6	LITERATURA	35
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	40

1 ÚVOD

Čas, kdy se k vyhazování bankovních trezorů do vzduchu používal pouze dynamit, je dávno pryč. Během let lidé objevili množství jiných, mnohdy účinnějších výbušnin a stále se vyvíjí nové. Od té doby, kdy se začaly používat výbušniny zejména nelegálně, vznikla potřeba určit, jaký druh nebezpečné látky byl použit k atentátu, průniku do trezoru či sabotáži. Tato stopa pak dovedla vyšetřovatele až k pachateli. S novými výbušninami bylo nutné zavést nové způsoby jejich identifikace, upravit a zpřesnit metody již známé a zvýšit jejich citlivost. Při boji proti kriminalitě však nestačilo pouze zkoumat vzorky po explozi. Bylo nutné vyvinout metody, díky nimž bude možné objevit i skryté, dosud nevybuchlé nálože.

Rozvoj metod detekce výbušnin se ubíral několika směry. Zprvu bylo nutné samotné metody učinit použitelné v praxi, teprve později na ně byly kladeny podmínky rychlé odezvy a vysoké citlivosti. Stejně rychle, jak se ve světě objevili nové fyzikální či chemické metody určené zejména k analytickému použití, našly tyto postupy uplatnění i v oblasti technologie identifikace výbušnin, dokonce i lékařská věda přispěla svým rentgenovým zářením k boji proti terorismu. Porovnávání infračervených spekter, kapalná a plynová chromatografie, hmotnostní a iontově mobilní spektrometrie a jejich vzájemné kombinace a úpravy našly široké použití v oblasti identifikace nebezpečných látek. Do popředí se také tlačí zcela nové metody na principu luminiscence, neutronové techniky a nanotechnologie, vedoucí ke snížení nákladů, potřebného času a detekčních limitů, zvýšení citlivosti a selektivity. Byla vyvinuta řada detektorů použitelných v široké škále případů i speciální vysoce selektivní detektory s nízkými detekčními limity.

Vývoj na poli detekce výbušnin jde tedy vpřed mílovými kroky. Pokrok je tak znatelný, že deset let v tomto odvětví znamená dvojnásobné zlepšení. Také ovšem deset let staré metody mohou být dávno překonané. Účelem této práce je průzkum současných metod detekce energetických materiálů, shrnutí nových poznatků při aplikaci vylepšení v osvědčených metodách i uvedení nově se rozvíjejících detekčních metod pro prevenci před nelegálním použitím výbušnin.

2 PŘEHLED NEJVÝZNAMNĚJŠÍCH VÝBUŠNIN

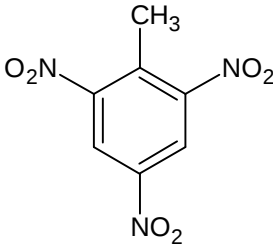
Tato kapitola obsahuje výčet nejběžnějších sloučenin používaných jak ve vojenství, tak i jako základ pro výrobu výbušnin průmyslových. Jsou zde uvedeny základní fyzikální a chemické vlastnosti, stručný popis výroby a nebezpečí pro člověka manipulujícího s těmito látkami.

2.1 2,4,6-trinitrotoluen (TNT)

2,4,6-trinitrotoluen (TNT, tritol) je jednou z nejvíce používaných výbušnin ve vojenství.

Dobře se s ním manipuluje díky dobré stabilitě a relativní necitlivosti na náraz, tření, třas a elektrostatický výboj. Není hygroskopický, ve vodě se téměř nerozpouští (0,01 g/100 g vody při 25 °C). Vhodná rozpouštědla pro TNT jsou aceton (132,0 g/100 g acetonu, 25 °C), benzen (88,0 g/100 g benzenu, 25 °C) a toluen (67,0 g/100 g toluenu, 25 °C) [1]. V pevném stavu tvoří bezbarvé kosočtverečné nebo žluté jednoklonné krystaly [2].

Tabulka 2.1 Fyzikální a chemické vlastnosti TNT [1,2]

Systematický název	2,4,6-trinitrotoluen
Molekulový vzorec	$C_7H_5N_3O_6$
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost	227,13 g/mol
Hustota	1,65 g/cm ³
Teplota tání	80,65 °C
Teplota varu	240 °C
Teplota vznícení	295 °C

Jako jiné nitroaromatické sloučeniny, trinitrotoluen je odolný vůči kyselinám. Pouze koncentrovaná kyselina dusičná při teplotě přes 110 °C jej může oxidovat na 2,4,6-trinitrobenzoovou kyselinu a při 200 °C vzniká trinitrobenzen jako výsledek dekarboxylace. Ovšem s alkáliemi TNT reaguje na organokovové sloučeniny [1].

K trinitrotolueni mohou být přidány i jiné sloučeniny, se kterými TNT tvoří binární výbušniny. Zejména přidavkem sloučenin bohatých na kyslík vzroste síla výbuchu směsi. K TNT se však přidávají i jiné složky (stabilizátory, flegmatizátory, aj.) ke snížení citlivosti výbušniny a zvýšení mechanické síly výbuchu.

Trinitrotoluen se vyrábí postupnou nitrací toluenu kyselinou dusičnou za přítomnosti kyseliny sírové. Během výroby se vytváří i malé množství pěti dalších izomerů. Izomery mají podobné fyzikální a chemické vlastnosti jako 2,4,6-trinitrotoluen. Podle podílu izomerů jsou ovlivněny i fyzikální a chemické vlastnosti 2,4,6-trinitrotolueni.

TNT patří mezi nebezpečné látky i co se týká zdraví. Vdechování, pozření i kontakt s kůží mohou způsobit vážné poškození zdraví. Následkem působení TNT lze onemocnět aplastickou anémií, toxickou žloutenkou, gastritidou, dermatitidou, cyanózou a je možno očekávat poškození nervové soustavy.

2.2 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan (RDX)

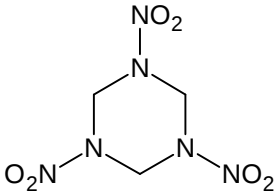
1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan (RDX, hexogen) je důležitou vojenskou výbušninou často užívanou jako podpurná nálož munice, zvláště u dělostřelectva. Podobně jako TNT i RDX je relativně necitlivý s poměrně velkou chemickou stabilitou. RDX navíc disponuje větší výbušnou silou než trinitrotoluen.

RDX tvoří kosočtverečné krystaly bílé barvy. Dobře se rozpouští v dimethylsulfoxidu (41,0 g/100 g dimethylsulfoxidu, 25 °C) a dimethylformamidu (37,0 g/100 g dimethylformamidu, 25 °C), ve vodě je nerozpustný [3].

Na rozdíl od TNT, RDX již tak dobře neodolává vlivu kyselin a zásad. Rozkládá se koncentrovanou kyselinou sírovou, kyselina dusičná s obsahem SO₃ ovšem rozklad RDX nezpůsobuje. Hydroxid sodný rozkládá RDX už při velice nízkých koncentracích (4% roztok NaOH). Rovněž i další alkálie způsobují dekompozici RDX.

RDX se vyrábí v zásadě dvěma způsoby: buď přímou reakcí hexaminu s kyselinou dusičnou, také známou jako Woolwichův proces, nebo nitrací hexaminu dusičnanem amonným a kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny octové a jejího anhydridu – Bachmannovým procesem. Produkt Bachmannova procesu obsahuje 6-9 % HMX, Woolwichovým procesem vznikne RDX pouze se stopovým množstvím HMX.

Tabulka 2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti RDX [2,3]

Systematický název	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan
Molekulový vzorec	$C_3H_6N_6O_6$
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost	222,26 g/mol
Hustota	1,83 g/cm ³
Teplota tání	204 °C
Teplota vznícení	295 °C
Teplo výbuchu	2,26 kcal/g

Poškození zdraví je opět možné. Křeče následované nevolností, zvracením, bolestí hlavy, závratěmi a ztrátou vědomí mohou být následky požití či vdechování par.

2.3 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan (HMX)

1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan (HMX, oktogen) se používá jako složka do pevných palivových směsí do raket a jako trhací nálož v dělostřelecké munici.

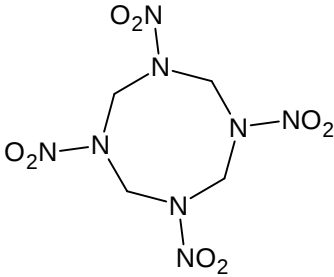
HMX tvoří čtyři modifikace (α – kosočtverečná, β – jednoklonná, γ – jednoklonná, δ – šesterečná), z nichž nejstabilnější a nejméně citlivá je β . Všechny modifikace jsou bezbarvé krystaly.

Ve vodě je HMX prakticky nerozpustný, dobře se rozpouští v dimethylsulfoxidu (57,0 g/100 g dimethylsulfoxidu, 25 °C) [4].

Po chemické stránce je HMX svými vlastnostmi velmi podobný RDX. Ovšem na rozdíl od RDX lépe odolává působení hydroxidu sodného a disponuje trochu nižší výbušnou silou.

O vlivu HMX na živý organismus toho není moc známo. Při požití či vdechnutí par je možné poškození centrální nervové soustavy, záchvaty, křeče a ataxie.

Tabulka 2.3 Fyzikální a chemické vlastnosti HMX [2,4]

Systematický název	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan
Molekulový vzorec	$C_4H_8N_8O_8$
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost	296,16 g/mol
Hustota	1,96 g/cm ³
Teplota tání	276-280 °C
Teplota vznícení	335 °C
Teplo výbuchu	2,25-2,36 kcal/g

2.4 N-methyl-N,2,4,6-tetranitroanilin (tetryl)

N-methyl-N,2,4,6-tetranitroanilin (tetryl) se používá nejčastěji jako podpurná výbušnina a náplň rozbušek.

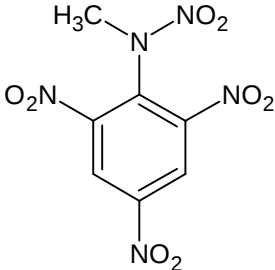
Tetryl je tvořen jednoklonnými žlutými krystaly. Čistá látka je bezbarvá, ale vlivem světla brzy žloutne.

Je mnohem více citlivý na tlak a tření než TNT, má i vyšší detonační rychlost a sílu výbuchu. Je trochu hygroskopický a velmi stabilní. Ve vodě se nerozpouští, k rozpuštění lze však použít dimethylformamid (114,0 g/100 g dimethylformamidu, 25 °C) nebo aceton (68,0 g/100 g acetonu, 25 °C) [5].

Výroba tetrylu spočívá v reakci kyseliny sírové a dimethylanilinu za vzniku dimethylanilinsulfonové kyseliny a pak v nitraci směsí kyseliny dusičné a sírové na tetryl.

Účinky tetrylu se nejčastěji projevují podrážděním kůže, při požití pak střevními potížemi, bolestmi hlavy, únavou a žloutnutím vlasů a kůže na rukou a obličeji.

Tabulka 2.4 Fyzikální a chemické vlastnosti tetrylu [2,5]

Systematický název	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> ,2,4,6-tetranitroanilin
Molekulový vzorec	C ₇ H ₅ N ₅ O ₈
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost	287,15 g/mol
Hustota	1,73 g/cm ³
Teplota tání	129,5 °C
Teplo výbuchu	2,92 kcal/g

2.5 Pentaerythritol tetranitrát (PETN)

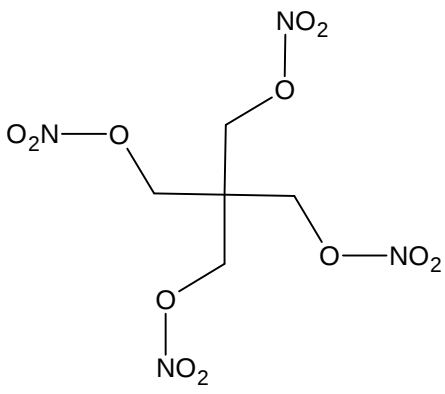
Pentaerythritol tetranitrát je typickou náloží užívanou v rozbuškách, v plastických výbušninách a jako podpurná nálož. Je tvořen čtverečnými bílými krystaly.

PETN vykazuje velmi vysokou chemickou stabilitu. Navzdory chemické stabilitě a necitlivosti k tření je PETN velmi citlivý na tlak. Proto se používá buď ve směsích nebo s flegmatizujícími aditivy. Není hygroskopický. Dobře se rozpouští v acetonu (20,3 g/100 g acetonu, 20 °C) [6]. Poměrně rychle podléhá hydrolýze ve vodě nebo v roztocích zředěné kyseliny dusičné ale až při 90-125 °C.

PETN se vyrábí nitrací pentaerythritolu koncentrovanou kyselinou dusičnou při 15-25 °C. Výtěžek procesu je velmi vysoký – 95 % [2].

Vdechování a požití PETN může způsobit dýchací potíže, pokles krevního tlaku a vzestup míšního tlaku trvající několik hodin.

Tabulka 2.5 Fyzikální a chemické vlastnosti PETN [2,6]

Systematický název	Pentaerythritol tetranitrát
Molekulový vzorec	$C_5H_8N_4O_{12}$
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost	316,2 g/mol
Hustota	1,78 g/cm ³
Teplota tání	141,3 °C
Teplo výbuchu	1,96 kcal/g

2.6 Propan-1,2,3-triol trinitrát (NG, nitroglycerin)

Nitroglycerin se proslavil zejména jako hlavní složka dynamitů.

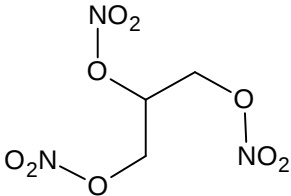
Jedná se o viskózní kapalinu bez barvy a zápachu palčivě nasládlé chuti. Technický se vyrábí bledě žlutý. Krystalizuje v kosočtverečné soustavě.

NG je velmi citlivý na tlak, tření i otřesy. Z toho důvodu jej lze používat pouze flegmatizovaný jinými kapalinami, pevnými adsorbenty nebo ve směsi s nitrocelulózou. NG je neomezeně mísitelný s většinou organických rozpouštědel, jako benzen, toluen, xyleny, fenol, nitrobenzen, nitrotolueny, pyridin, diethyléter, chloroform, dichlorethan, aceton, ethylacetát, methanol, bezvodá kyselina octová, aj. [7].

Nitroglycerin se vyrábí nitrací glycerolu směsí kyseliny dusičné a sírové.

Poškození zdraví může vzniknout v důsledku vdechování par, požití či styku s kůží. NG snižuje krevní tlak, způsobuje pulsování v hlavě, bušení srdce, nevolnost a zvracení. Ve vážných případech může být srdeční sval zasažen přímo. Dlouhodobá expozice může vyústit v bolesti na hrudi případně i ve smrt.

Tabulka 2.6 Fyzikální a chemické vlastnosti NG [2,7]

Systematický název	Propan-1,2,3-triol-trinitrát
Molekulový vzorec	$C_3H_5N_3O_9$
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost	227,09 g/mol
Hustota	1,59 g/cm ³
Teplota tání	13,2 °C
Teplo výbuchu	1,58 kcal/g

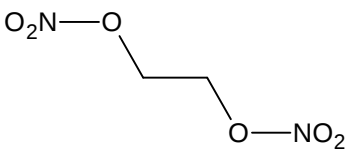
2.7 Ethylenglykol dinitrát (EGDN)

Ethylenglykol-dinitrát (ethan-1,2-diol-dinitrát, EGDN) je průhledná bezbarvá kapalina, používaná ve směsích s nitroglycerinem pro nízkoteplotní dynamity.

Je dobrým rozpouštědlem pro nitrocelulózu. Vlastnostmi se velmi podobá NG, podobně se projevují i následky kontaktu s touto látkou.

Vyrábí se nitrací ethylenglykolu s čistotou okolo 93 %.

Tabulka 2.7 Fyzikální a chemické vlastnosti EGDN [2,8]

Systematický název	Ethan-1,2-diol dinitrát
Molekulový vzorec	$C_2H_4N_2O_6$
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost	152,1 g/mol
Hustota	1,49 g/cm ³
Bod tání	-22,8 °C
Teplo výbuchu	1,76 kcal/g

3 METODY DETEKCE A ANALÝZY VÝBUŠNIN

3.1 Chromatografické metody

3.1.1 Chromatografie na tenké vrstvě

Chromatografie na tenké vrstvě (TLC) se řadí mezi velmi rychlé avšak nepřiliš přesné metody. Během relativně krátkého časového úseku jsme schopni získat orientační výsledky, které přestože nejsou přesné, mohou nám pomoci rozhodnout, kterou další analytickou metodu využít. Ovšem na prvotní testování vzorku [9] se právě kvůli rychlému průběhu tenkovrstvá chromatografie hodí.

Hnací silou metody je adsorpce. Separace složek je založena na rozdílných hodnotách absorpčních koeficientů. K diferencované adsorpci dochází díky interakcím vznikajícím mezi povrchem pevné fáze, která tvoří tenkou vrstvu, a složkami ve směsi. Vytváří se tak chemické vazby mezi složkami a tenkou vrstvou. Důležitá je i polarita rozpouštědel. Rozpouštědla se vždy testují v pořadí se vzrůstající polaritou. Voda v nepolárních rozpouštědlech může způsobit anomálie při separaci.

Metoda se provádí na tenké vrstvě (250-2 000 μm) silikagelu, polyamidu, mikrocelulózy nebo oxidu hlinitého. Často je adsorbent provázán pojivem, např. škrobem nebo bezvodým síranem vápenatým. Vrstva se nanáší na skleněné destičky nebo hliníkové fólie. Destička či fólie s tenkou vrstvou se zpravidla umísťuje do svislé polohy, separace složek je pak díky zemské gravitaci účinnější [10].

Vyhodnocení se provádí několika způsoby. Buď se vzorek porovnává se známými testovacími látkami, které jsou vyhodnocovány souběžně se vzorkem, nebo je možné měřit absorbanci nebo fluorescenci. Další způsob je založen na postřiku chromatogramu analytickým činidlem a vyhodnocení dle barev nebo např. měřením fluorescence.

Určující veličinou při vyhodnocení je většinou retenční faktor R_F , definovaný jako podíl vzdálenosti středu skvrny složky vzorku od počátku a vzdálenosti čela pohyblivé fáze od počátku.

V analýze výbušnin se TLC využívá na zběžné vyhodnocení vzorku. Používá se jak mikrocelulóza, tak silikagel. Detekční limity se sice pohybují okolo 1 μg , zato ale čas je kratší. Pomocí TLC lze detekovat většinu nejběžnějších výbušnin, jako EGDN, NG, TNT, PETN, RDX, tetryl, HMX, nitrocelulózu a kyselinu pikrovou. [10] Bylo vyvinuto mnoho souprav pro stanovení vzorků v terénu. Na principu TLC a rozpustnosti je s nimi možné určit přítomnost přibližně 30 druhů výbušnin a energetických materiálů přímo v místě odběru vzorku [11].

3.1.2 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (GC) je dnes velice používanou metodou v oblasti analytické a organické chemie. Vývoj nových nástřikových technik, kapilární kolony a nových citlivých detektorů zaručilo plynové chromatografii široké použití hlavně v kombinaci s jinými metodami, např. s hmotnostní spektrometrií (GC/MS), nebo s infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (GC/FTIR). Nejen díky těmto kombinacím se plynová chromatografie rozšířila do nejrozličnějších oborů. Používá se zejména k analýze, identifikaci neznámých vzorků a dělení směsí. Používá se k analýze znečištěné půdy, vzduchu a vody, dokonce i ke stanovení pesticidů v potravě. Stejně důležitou se stala plynová chromatografie pro klinickou a soudní toxikologii, zvláště při identifikaci drog v lidském těle. Další použití si našla v průmyslu farmaceutickém, zpracování ropy a přírodních zdrojů a soudní analýze.

První výzkumy v analýze výbušnin pomocí plynové chromatografie začaly už během 60.let 20.století. Od té doby byl učiněn značný pokrok. Přesto nelze některá omezení odstranit, kvůli nimž není v určitých případech plynová chromatografie použitelná. Některé chemikálie jsou příliš málo těkavé nebo tepelně labilní, takže se při zahřívání na testovací teplotu rozloží. Stejně tak nečistoty působí potíže při stanovování vzorku.

Vzorek, v podobě plynu nebo těkavé kapaliny, je dopraven pomocí přehřívajícího injektoru do kolony obsahující stacionární fázi, obvykle netěkavou kapalinu na pevném podloží. Vzorek je tlačěn kolonou „nosným plynem“, který tvoří mobilní fázi. Když je směs, obsahující různé složky, uvedena do kolony, tyto složky se pohybují kolonou různými rychlostmi, záviselými na interakci složek se stacionární fází. Výsledkem je, že každá složka opustí kolonu v jiném „retenčním čase“ (R_t), a tak se dosahuje separace. Složky odcházející z kolony jsou detekovány detekčními zařízeními, která vytvářejí signál, jehož intenzita je úměrná koncentraci složky ve směsi. Jako kolony se používají většinou tavené křemičité kolony s velmi malým průměrem obalené tenkým kapalným filmem.

Důležitým faktorem se stává použití vhodného detektoru. Nejběžněji se setkáme s detektorem elektronového záchytu (ECD), který je vhodný pro detekci NO_2 skupiny, která se vyskytuje ve většině běžných výbušnin, stejně jako detektor analýzy termální energie (TEA). Je možné rovněž použít detektor plamenové ionizace (FID) nebo detektor povrchové akustické vlny (SAW).

3.1.2.1 *Detektor plamenové ionizace (FID)*

FID se dlouho používal jako standardní detektor pro analýzu uhlovodíků. Je vhodný pro složitější molekuly s větším počtem uhlíků. Ovšem přítomnost jiných prvků velmi ovlivňuje citlivost detektoru. Kvůli tomuto nedostatku je FID nepříliš vhodný pro detekci nitroaromátů, nitraminů a esterů kyseliny dusičné. Důležitým faktorem pro tento detektor je poměr obsahu atomů C/O a C/N. Čím vyšší poměr, tím citlivějším se detektor stává. U výše zmíněných skupin výbušnin je tento poměr nízký, a proto detektor vykazoval nízkou citlivost. Mnohem lepších výsledků bylo dosaženo při detekci látek bohatých na uhlíkové atomy, např. plastifikátorů nebo stabilizátorů používaných ve směsných výbušninách.

FID byl úspěšně použit při detekci bezdýmných prachů. Prvně byla plynová chromatografie navržena k tomuto účelu jako jedna z více metod, které se navzájem doplňovaly. Bezdýmné prachy se stanovovaly za pomoci NMR spektroskopie, iontové chromatografie a chromatografie na tenké vrstvě. Vzájemnou kombinací metod však bylo možno rozlišit rozdíly mezi několika podobnými prachy právě díky FID.

Detektor plamenové ionizace našel uplatnění i při analýze komerčních výbušnin. Několik vzorků bylo několikrát podrobeno přezkoumání ohledně složení. Z výsledků vyplývá, že procentové množství nitroaromátů ve sloučenině není dobrým vodítkem k určení typu výbušniny [12].

Další úspěchy byly zaznamenány při analýze vzorků nitrotoluenů, např. v odpadních vodách. Pomocí FID byly separovány následující látky: *o*-MNT, *m*-MNT, *p*-MNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT a 2,4,6-TNT [13].

3.1.2.2 *Detektor elektronového zachytu (ECD)*

Radioaktivní zdroj elektronů (^3H nebo ^{63}Ni) ionizuje nosný plyn (obvykle dusík) a vytváří pozitivní ionty a termální elektrony. Tyto elektrony migrují k anodě a vytvářejí stálý proud. Když je sloučenina zachytávající elektrony (vzorek) uvedena do nosného plynu, zachytí některé z těchto elektronů k vytvoření negativně nabitých iontů, což snižuje standardní proud. Intenzita redukováného proudu je úměrná koncentraci vzorku [14].

ECD je velice vhodný pro detekci sloučenin s atomy s vysokou elektronegativitou jako jsou halogeny nebo dusík. Mezi takové sloučeniny patří nitrovýbušniny, ale také konjugované karbonyly, alkylhalogenidy a organokovové sloučeniny. Na druhou stranu ale ECD vykazuje nízkou citlivost pro uhlovodíky, alkoholy, ketony, apod. Toho se využívá v chemii ochrany životního prostředí. Mnohé pesticidy a látky obsahující halogeny mohou tak být analyzovány i ve stopovém množství. V oblasti výbušnin jsou to právě látky s NO_2 - skupinami, které ECD

snáze zachytí, zvláště pokud jsou ve vzorku obsaženy uhlovodíky nebo látky s většími uhlovodíkovými zbytky (např. plastifikátory). Bohužel vzorky po explozi bývají často znečištěny a právě nečistoty zvyšují detekční limity. Pro kontaminované vzorky byla vyvinuta řada metod k odstranění nečistot. ECD je také citlivý na vodu, proto musí být nosný plyn suchý.

ECD byl použit k analýze průmyslových a vojenských výbušnin při nízkých detekčních limitech. Byly analyzovány následující látky: EGDN, NG, TNT, RDX, PETN, tetryl, HMX, 2,6-DNT, 2,3-DNT, 3,4-DNT a 2,4-DNT. Minimální množství analytu se pohybovalo od 1 pg (EGDN) po 100 pg (HMX) [14].

Z dalšího výzkumu vyplynulo, že pro stopovou analýzu (méně než 1 ng) je nutné použít ECD, zato pro větší množství je vhodnější FID. Selektivita a senzitivita ECD byla srovnána i s detektorem fotoionizace (PID) a oba detektory byly použity na analýzu některých nitroaromatických a nitroalifatických sloučenin. Větší citlivost k nitroaromátům prokázal ECD, který měl také nižší detekční limity. PID měl ovšem mnohem vyšší selektivitu k různým třídám organických nitrosloučenin. Při analýze nitroalifatických sloučenin si ECD vedl podobně, PID už ale tak selektivní nebyl. V tomto případě bylo vhodnější použití FID, který je stejně citlivý k nitroaromatickým i nitroalifatickým sloučeninám. ECD byl také srovnán s termoionizačním detektorem (TSD). Bylo zjištěno, že TSD dokáže analyzovat nanogramové množství 2,6-DNT, zatímco ECD nikoliv [13].

Plynová chromatografie s ECD byla použita k identifikaci výbušnin v různých prostředích. Kompletní separace všech šesti izomerů DNT byla provedena se vzorky mořské vody a průmyslových odpadních vod.

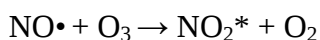
Pro testování vzorků půdy z minových polí a skládek nebezpečného odpadu byla zvolena detekce GC-ECD a souběžně s tím i HPLC-UV. Obě metody poskytovaly srovnatelná data přibližného množství analytu ve vzorcích, řádově v mikrogramech [15].

Pomocí ECD lze také identifikovat stopová množství některých výbušnin v krvi. Jedná se zejména o RDX, TNT, 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazin (TNX), 1,3-dinitroso-5-nitro-1,3,5-triazin (DNX) a hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazin (MNX) [16]. Výbušniny byly detekovány v nanogramech. Podobný výzkum byl proveden pro vzorky z jater. Detekční limity se pohybovaly v rozpětí od 17 ng pro RDX až po 34,6 ng pro DNX [17].

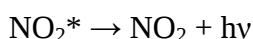
GC s ECD je tedy vhodná pro detekci většiny běžných výbušnin, jako jsou MNT, DNT, TNT, tetryl, PETN. Některé látky jsou však příliš málo těkavé, např. NG, aby mohly být analyzovány. Jiné se termálně rozkládají během detekce, a proto je nutné použít jinou metodu.

3.1.2.3 Detektor analýzy termální energie (TEA)

Detektor analýzy termální energie, rovněž znám jako chemiluminiscenční detektor, je specifickým detektorem pro analýzu dusíkatých látek. V TEA detektoru je vzorek uveden do pyrolyzátoru, kde se rozkládá za vzniku nitrosylového radikálu $\text{NO}\cdot$ buď přímo (u *N*-nitrosoaminů), nebo katalytickou redukcí uvolněného NO_2 na NO (u nitrovýbušnin). $\text{NO}\cdot$ je pak v reakční komoře oxidován ozónem na elektronicky excitovaný oxid uhličitý:



NO_2^* se pak vrací do základního stavu chemiluminiscenčním mechanismem v oblasti blízké infračervené části spektra ($\lambda \approx 0,6\text{--}2,8 \mu\text{m}$):



Intenzita světla detekovaná fotonásobičem je úměrná koncentraci NO a tudíž i koncentraci nitrosloúčenin [14].

TEA je velmi citlivý pro množství detekovaných látek v pikogramech. Toho se využívá při detekci nejen *N*-nitrosoaminů, ale i nitrotoluenů, NG, EGDN, RDX a tetrylu. Detekční limity byly pro TEA nízké: 30-50 pg [13].

Modifikacemi pyrolýzy bylo dosaženo značného snížení teploty reakce a už při přibližně 650 °C, kdy má TEA vysokou senzitivitu, bylo možno analyzovat tři početné skupiny výbušnin – nitroestery, nitraminy a nitroaromáty. Oproti ECD a TSD má TEA výhodu v tom, že je selektivnější a detekce není tolik ovlivněna rušivými vlivy, jako je přítomnost organických sloučenin s halogenidy. Díky této vlastnosti je možné analyzovat i silně znečištěné vzorky po explozi a zbytky střelivin ze střelných zbraní.

Pokud se využije solvatační síly CO_2 [18] coby mobilní fáze, lze dosáhnout velmi uspokojivých výsledků při detekci výbušnin. Detekční limity klesnou až na řád pikogramů, kde např. pomocí FID není možné nic nalézt.

3.1.2.4 Detektor povrchové akustické vlny (SAW)

Je generována akustická vlna poutaná na povrch materiálu z piezoelektrického substrátu, která je dále šířena. Když je na povrchu přítomna nějaká hmota, vlna a hmota budou interagovat takovým způsobem, že se změní vlastnosti vlny (amplituda, fáze, harmonická složka, aj.). Měření změn charakteristik povrchové vlny je citlivý indikátor vlastností materiálu přítomného na povrchu zařízení. Aplikace časově proměnného elektrického pole na piezoelektrický krystal způsobí synchronní mechanickou deformaci substrátu se současným generováním akustické vlny v materiálu. Řádný výběr jediné orientace krystalů pro substrát

vyústí v propagaci vlny omezenou pouze do povrchu. Elektrické pole je aplikováno na piezoelektrický substrát prostřednictvím převodníku z tenké metalické fólie. Zdroj excitace radiovou frekvencí je pak připojen k převodníku a povrchová vlna je generována. Stejný převodník je pak možno použít k detekci vlny. Zjistilo se, že amplitudová odezva je úměrná tlaku okolního plynu dělenému druhou odmocninou molekulové hmotnosti okolního plynu [13].

Detektor je vhodný opět pro většinu běžných výbušnin jako TNT nebo RDX. Senzitivita detektoru se pohybuje v pikogramech.

S pomocí SAW byla provedena detekce 2,4-DNT ve vzduchu. Detektor byl schopen zaznamenat DNT v koncentraci 31 p.p.b. (parts per billion) [19].

3.1.3 Kapalinová chromatografie

Princip vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) je podobný jako u plynové chromatografie s tím rozdílem, že mobilní fáze není plyn ale kapalina, směs rozpouštědel, na jejichž vlastnostech značně závisí průběh celé separace.

HPLC si našla uplatnění ve farmaceutickém průmyslu, klinické chemii, ochraně životního prostředí, soudní analýze a toxikologii. Velkou popularitu si také získala na poli analýzy výbušnin. Metoda se dále rozvíjí a na trh jsou uváděny nové úpravy a zdokonalení stávajících prvků, sloužící ke speciálním účelům. Dobrým příkladem je stanovení výbušniny HNIW (2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan) vedle RDX a HMX [20]. Jinak se na trhu objevují i nové detektory s vysokou selektivitou a senzibilitou. Mezi hojně užívané detektory patří UV detektory, elektrochemické detektory, TEA detektory a ECD. Rovněž se investuje do vývoje mobilních kapalinových chromatografů pro analýzu vzorků přímo v místě odběru [21]. Kromě nových detektorů se vyvíjejí i nové mobilní a stacionární fáze, jako např. *n*-alkylfluorenylová fáze pro detekci vícejaderných aromatických výbušnin [22].

3.1.3.1 UV detektor

Byl použit jako první ve spojení s HPLC a stále je velmi oblíben. Dá se pomocí něj analyzovat s dobrou odezvou většina běžných výbušnin, jako MNT, DNT, TNT, RDX, PETN, tetryl, NG, EGDN, EGMN, HMX, DNB, TNB, kyselina pikrová, pikrát amonný, pikramid, hexyl a různé azosloučeniny. Většina výbušnin měla detekční limit okolo 10 ng [13]. Rovněž je možná separace složek Semtexu-H (RDX a PETN). HPLC s UV detektorem se využívá při analýze výbušnin ve vzorcích půdy [23], vzduchu i odpadních vod. Dokonce bylo možno identifikovat RDX v krevní plazmě [24].

UV detekce se využívá i při hledání stopových množství vojenských výbušnin a muničních náplní ve vodných roztocích. Detekční limit pro TNT byl 20 ng [25].

3.1.3.2 Elektrochemický detektor (EC)

Elektrochemické detektory jsou založeny na elektrochemických charakteristikách určitých skupin ve sloučeninách, které jsou vyjádřeny přenosem elektronů. Vhodný potenciál působící na elektrodě způsobí zahájení oxidace či redukce procházejícího analytu. Protože oxidace a redukce je závislá na typu analyzovaných sloučenin, je EC mnohem selektivnější než UV detektor. Nejpopulárnější elektrochemické detektory jsou tenkovrstvá zařízení, jako rtuťný amalgámový film na leštěném zlatém substrátu. EC detektor je také používán se rtuťovou kapkovou elektrodou, která má oproti tenkovrstvým elektrodám tu výhodu, že je obnovitelná.

Redukcí se stanovují výbušné složky ve vojenských materiálech a bezdýmných střelných práších. Detekční limity se pohybovaly v rozmezí 7-49 pg [13]. Detektor je vhodný pro analýzu HMX, kyseliny pikrové, RDX, tetrylu, DNT, TNT, EGDN, DNB, PETN a nitráty glycerolu. Pro nitroestery však mnohem lepší výsledky vykazoval UV detektor, který měl detekční limity nižší i pro další výbušniny [26].

Řada výbušnin byla podrobena i analýze pomocí oxidace. Výbušné látky však nemohou být elektrochemicky oxidovány, protože se z velké části nacházejí ve svých nejvyšších oxidačních stavech. Pomocí UV lampy je ale z látek získáván NO_2^- ion, který je možné zachytit oxidační EC metodou. Oxidační metoda má bohužel vyšší detekční limity než redukční: pro RDX, TNT a tetryl okolo 500 pg [13].

Elektrochemický detektor se začal využívat v kombinaci s UV detektorem za účelem zlepšení citlivosti zejména při detekci nitrosloučenin [23]. Prvně byly tyto detektory vzájemně porovnávány a poté zařazeny za sebe při jediné separaci. Vzájemnou kombinací bylo možno získat více informací o analytu [26].

3.1.3.3 Detektor analýzy termální energie

HPLC využívá TEA stejně jako GC. Detekce nitraminů a nitroesterů se provádí hlavně kvůli lineární závislosti počtu nitrosylových skupin na jednu molekulu. Této lineární závislosti se využívá i u plynové chromatografie. Ovšem je nutné počítat i se stejnými komplikacemi jako u GC-TEA. TEA je méně citlivý na nitroaromáty než na nitraminy a nitroestery. Tento fakt se vysvětluje vyšší vazebnou energií C-N (292 kJ/mol) ve sloučeninách obsahujících C- NO_2 než v nitroesterech, kde má vazba O-N energii 175 kJ/mol,

a nitraminech s vazbou N-N (159 kJ/mol) [13]. I přes tento nedostatek je možné analyzovat MNT, DNT a TNT, i když s vyššími detekčními limity.

3.1.4 Iontová chromatografie

Iontová chromatografie (IC) je založena na vzájemné přitažlivosti opačně nabitých iontů. Náplň kolony je tvořena funkčními skupinami s nábojem kovalentně vázanými na nerozpustný podklad a mobilní fáze složenou z iontů s opačným nábojem, které se váží na funkční skupiny poutané na nerozpustný podklad. Když pak vzorek prochází kolonou, částice s opačným nábojem, než je náboj funkčních skupin, jsou vázány na tyto skupiny. Silně nabitě částice jsou přitahovány k podkladu a zůstávají v koloně. Vypírají se později koncentrovanějším rozpouštědlem. Neutrální částice a částice se stejným nábojem, jaký mají funkční skupiny, projdou skrz kolonu bez vázání na funkční skupiny či na podklad.

Iontová chromatografie neslouží jen k separaci složek, ale i k detekci. Detekce anorganických iontů, jako Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ nebo Ca^{2+} , se provádí pomocí měření vodivosti s chemickým nebo elektronickým tlumením, přímým měřením krátkovlnného UV záření nebo nepřímou UV detekcí.

3.1.4.1 Měření vodivosti s chemickým tlumením

Tento postup je vlastně kombinací iontové výměnné chromatografie, tlumicí kolony, která odstraňuje rušivé prvky, a měření vodivosti. Vzorek nejprve vstupuje do separační kolony. V koloně je náplň, která má méně iontových skupin než běžné iontoměniče. Díky tomu lze použít mobilní fáze s malou iontovou silou. Detekované ionty se v koloně převedou na soli. Vzorek poté pokračuje do tlumicí kolony, ve které jsou soli konvertovány na kyseliny (např. NaCl na HCl). Kyseliny mají mnohem větší vodivost než ionty v původním vzorku. Ionty se vážou na pevnou fázi kolony, proto se musí kolona po několika měřeních regenerovat. Některé ionty, zvláště ty, které tvoří během procesu slabé kyseliny, se špatně detekují. Odezva je slabá kvůli malé vodivosti odpovídajících kyselin.

Pro detekci aniontů se namísto tlumicí kolony užívá membrány z dutých vláken (sulfonovaný polyethylen) jako měniče kationtů.

3.1.4.2 Měření vodivosti s elektronickým tlumením

Měření vodivosti s elektronickým tlumením nebo také netlumená IC nevyužívá tlumicí kolony ale mobilní fáze o nízké vodivosti (obvykle 0,001-0,0001M roztok kyseliny ftalové). Mobilní fáze má pak pH 4-6,5. Hodnota pH je důležitá, neboť kvůli vysoké konduktanci iontů

H^+ a OH^- je nutné právě pomocí pH jejich vliv eliminovat. Přesto množství rušivých vlivů je větší než u měření s chemickým tlumením. Na druhou stranu ale použití jedné kolony místo dvou značně zjednodušuje celý proces.

3.1.4.3 Přímé měření krátkovlnného UV záření

Značné množství anorganických iontů absorbuje právě v oblasti UV hlavně při krátké délce vlny (méně než 200 nm). Metoda se výborně hodí pro detekci dusičnanů, dusitanů, bromidů, bromičnanů, iodičnanů a thiosíranů, pro některé ionty je však nepoužitelná, např. pro sírany a chloridy, které UV záření neabsorbují.

3.1.4.4 Nepřímé měření UV záření

Metoda je založena na měření úbytku absorbance. Kolonou prochází mobilní fáze, která absorbuje v UV oblasti spektra. Příměs neabsorbujících látek, tedy vzorek, zapříčiní úbytek absorbance, a tak se mohou detekovat i ionty neabsorbující v UV oblasti.

3.1.4.5 IC v detekci výbušnin

Iontová chromatografie se ukázala být velmi prospěšnou metodou v analýze výbušnin [27]. Protože mnoho komerčně vyráběných dynamitů a trhavin obsahuje KNO_3 , NH_4NO_3 , $NaNO_3$ nebo $Ca(NO_3)_2$, používá se iontové chromatografie právě k detekci těchto sloučenin. Jako senzibilizátory je vhodné použít nitráty alkylaminů nebo alkanolaminů nebo soli kyseliny chloristé. Procesem se dvěma kolonami při detekci UV záření a vodivosti lze stanovit NO_3^- zároveň s fluoridy, chloridy, bromidy, sírany, chlorečnany, fosforečnany a dusitany během jediného měření za použití roztoku $Na_2CO_3/NaHCO_3$ coby mobilní fáze. Avšak chlorečnany není možno měřit v přítomnosti dusičnanů. Pokud je to ale vyžadováno, je nutné ještě před detekcí provést redukci dusičnanů na dusitany. Citlivost metody je v p.p.m. (parts per million).

Anionty a kationty vzniklé detonací podomácku vyrobených výbušnin mohou být separovány a identifikovány s uspokojivou selektivitou a citlivostí, aby bylo možno určit typ a složení použité výbušniny [28]. Pro ověření je možno použít kapilární elektroforézy (CE), jejíž výsledky víceméně potvrzují stanovení výbušnin.

IC má však velkou nevýhodu. Během výbuchu mohla vzniknout stopová množství iontů, které v původní výbušnině nebyly vůbec zastoupeny. Např. přítomnost dusičnanů ve zbytcích po explozi směsi $KClO_3$ a cukru se vysvětluje oxidací vzdušného dusíku na NO_2 . NO_2^- se pak kyslíkem rozpuštěným ve vodě může oxidovat na NO_3^- [13].

3.2 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je metoda, která se využívá na separaci a analýzu látek na základě určování hmotností atomů, molekul a jejich částí po převedení na ionty. Pomocí hmotnostní spektrometrie lze dokonce i určit prostorové uspořádání molekuly.

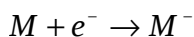
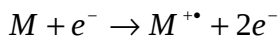
Ačkoliv se konstrukce u různých výrobců liší, hmotnostní spektrometr se obvykle skládá ze čtyř hlavních částí, které je možno rozlišit prakticky u všech typů: vstup, iontový zdroj, hmotnostní analyzátor a detektor. Vstup předpřipravuje látku pro samotný proces. Jedná se hlavně o rozdíl tlaků popř. teplot, neboť kromě vstupu pracuje zbytek komponent při velmi nízkých tlacích, téměř ve vakuu. Iontový zdroj pak vzorek převede na ionty. K ionizaci se využívá nárazu urychlených elektronů nebo atomů, chemických reakcí, elektrického pole (v oblasti výbušnin velmi časté) nebo i plazmy. Na ionty rozložený vzorek pak putuje do hmotnostního analyzátoru, který v čase nebo v prostoru rozdělí směs iontů podle poměru hmotnosti ku náboji, nebo podle kinetické energie. Filtrovaný proud iontů je pak zachycován detektorem, který analogový signál generovaný úměrně k hmotnosti zachycených iontů přemění na digitální.

3.2.1 Metody ionizace

Veškeré informace poskytované hmotnostním spektrometrem se týkají pouze částic nesoucích náboj, ionizace analyzované látky je naprosto nezbytným předpokladem analýzy. Energetická náročnost ionizace závisí na typu analyzované látky, pro většinu organických látek se pohybuje prahová ionizační energie v rozmezí 7-16 eV. Energetické děje nad touto prahovou energií vedou k převedení látky do ionizovaného stavu [29].

3.2.1.1 Ionizace nárazem iontů (EI)

Vzorek je vystaven proudu urychlených elektronů. Děje, ke kterým při této interakci může dojít, jsou uvedeny v rovnicích [29] níže:



Ve vakuu je častější jev první. Pravděpodobnost druhého jevu se zvyšuje, pokud je přítomen nějaký prvek s vysokou elektronegativitou.

3.2.1.2 Chemická ionizace (CI)

Tento typ ionizace opět využívá energie urychlených elektronů. Jejich energie se ale na molekuly vzorku nepřenáší přímou srážkou, ale přes reakční médium, kterým bývá obvykle

plyn (např. methan). Za tlaku přibližně 100 Pa, který zvyšuje pravděpodobnost reakce molekul vzorku, plynu a urychlených elektronů, dojde k ionizaci plynu, který pak reaguje se vzorkem za vzniku iontů.

3.2.1.3 *Elektrosprej (ESI)*

Ionizace elektrosprejem (ESI) se nejlépe osvědčila pro kombinaci hmotnostní spektrometrie s kapalinovou chromatografií a kapilární elektroforézou (CE). ESI v zásadě funguje tak, že konvertuje roztok z HPLC- nebo CE-kolony, který už obsahuje vzorek ve formě iontů, na aerosol, který je následně vystaven vysokému napětí v komoře s téměř atmosférickým tlakem. Tento proces vytváří mlhu nabitých kapiček, které pak putují ke vstupu do kapiláry [30].

3.2.2 Typy analyzátorů

3.2.2.1 *Magnetický hmotnostní analyzátor*

Původní a zatím nejdokonalejší analyzátor, co se týká rozlišení a hmotnostního rozsahu. Disperguje ionty, které procházejí mezi dvěma pólovými nástavci elektromagnetu, na základě rozdílného poměru hmotnosti ku náboji. Urychlené ionty pak opisují dráhy o různých poloměrech, což je vyvoláno radiální Lorenzovou silou.

3.2.2.2 *Analyzátor doby letu (TOF)*

Pracuje na poměrně prostém principu. Ionty o stejné kinetické energii jsou z iontového zdroje hnány trubicí k detektoru. Doba průletu trubicí závisí na hmotnosti iontů. Těžší ionty mají delší průletové časy. Rozlišení analyzátoru závisí na délce trubice. Aby analyzátory nemusely mít tak velké rozměry, používá se elektrostatického zrcadla (tzv. reflektoru) zabudovaného do trubic. Reflektor zdvojnásobuje dobu průchodu iontů. Průletový analyzátor je nutné používat v kombinaci s pulzním iontovým zdrojem.

3.2.2.3 *Kvadrupolový analyzátor*

Kvadrupolový analyzátor se skládá ze čtyř kovových tyčí, připojených ke stejnosměrnému a vysokofrekvenčnímu střídavému napětí. Ionty hnané prostorem mezi tyčemi se vytřídí v závislosti na zvoleném poměru stejnosměrného a střídavého napětí. Projdou jenom ionty s určitým poměrem hmotnosti ku náboji, ostatní začnou rezonovat a jsou zachyceny na tyčích. Postupnou změnou napětí lze proměřit celý interval poměrů hmotnosti ku náboji.

3.2.2.4 Iontová past

Čtvrtým zařízením pro dispergování iontů je iontová past. Jde o kombinaci tří elektrod, z nichž dvě krajní jsou uzemněny a prostřední, prstencová, je napojena na zdroj vysokofrekvenčního napětí s proměnnou amplitudou. Ionty jsou pastí zachycovány a pohybují se v jejím prostoru po kruhových drahách. Ionty postupně opouštějí past podle svého poměru hmotnosti ku náboji úměrnému zvyšující se amplitudě napětí.

3.2.3 Metody GC/MS a LC/MS

Hlavním účelem zapojení GC nebo LC do série k hmotnostnímu spektrometru je snížení vlivu iontů mobilní fáze na pozadí. Separační kolona je umístěna před spektrometr, odstraňuje ionty mobilní fáze a zanechává pouze nízký průtok, který je už schopen odčerpat vakuový systém. GC se nejlépe osvědčila ve spojení s iontovou pastí, zatímco LC využívá nejlépe technologie elektrospreje. Kombinace LC-ESI-MS je považována za velmi citlivou pro stanovení zejména HMX a RDX [31].

Možnosti identifikace výbušnin jsou omezeny zejména použitím chromatografie. Lze tedy detekovat jen výbušniny, které je schopna zpracovat GC (nebo LC). V poslední době je častější zařazení ještě jednoho hmotnostního spektrometru do série. O tandemové spektrometrii pojednává další kapitola.

Hmotnostní spektrometrie je ve spojení s jinými metodami velmi vhodnou technikou pro detekci výbušnin. Každým ze dvou různých druhů ionizace, chemickou ionizací při atmosférickém tlaku a fotoionizací při atmosférickém tlaku, bylo možno s využitím kapalinové chromatografie určit 18 výbušnin a podobných nebezpečných materiálů ve vzorcích vody [32]. Jednalo se zejména o RDX, HMX, PETN, tetryl, DNT, TNT, TNB, aj.

I přes omezení použití jsou v této metodě znatelné pokroky a zjevný zájem o další rozvoj. Mezi progresivní techniky patří uvedení do provozu porézní grafitové kolony, která zlepšila detekci přibližně dvaceti výbušnin a podobných materiálů, včetně TNT, RDX, HMX, HNIW a PETN [33].

3.2.4 Tandemová spektrometrie MS/MS

Tandemová spektrometrie je založena na použití dvou analyzátorů za sebou s kolizní komorou mezi nimi. V iontovém zdroji se vytvoří rodičovské ionty, které jsou pak vytrženy v prvním analyzátoru. Vybrané studované ionty jsou pak uvedeny do kolizní komory, kde jsou vystaveny proudu inertního plynu, např. helia, dusíku nebo argonu, který způsobí částečný rozklad. Druhý analyzátor pak slouží k analýze dceřiných iontů.

Existuje mnoho kombinací analyzátorů pro tandemovou spektrometrii. Při detekci výbušnin se hojně využívá konstrukce založené na trojitém kvadrupólu, složené ze tří analyzátorů. První a třetí analyzátor pracují stále jako hmotnostní kvadrupólové analyzátory, zatímco druhý slouží jako urychlovač iontů.

Standardními detektory používanými pro tandemovou hmotnostní spektrometrii jsou násobičové detektory, které několikanásobně rozmnoží elektrony vzniklé po dopadu iontu a jsou tak schopné detekovat i jednotlivé ionty. Pro detekci výbušnin se raději používá ionizačního detektoru při atmosférickém tlaku, ionizačního detektoru pro TOF analyzátor při atmosférickém tlaku a detektoru inverzní elektronové vazby.

Detekce výbušnin založená na tandemové spektrometrii využívá ionizace při atmosférickém tlaku. Z reakčního plynu (dichlormethan) se ionizací uvolňují ionty Cl^- , které se váží na nitroestery (např. PETN, NG, EGDN) a na nitraminy (RDX, HMX, apod.). Nitroaromáty (DNT, TNT) se ale lépe ionizují O_2^- ionty. Přítomnost Cl^- při detekci nitroaromátů snižuje citlivost detektoru, zatímco pro nitroestery a nitraminy je tomu opačně.

Je možné spojit tandemovou hmotnostní spektrometrii a plynovou chromatografii. Výsledky získané pomocí GC/MS a GC/MS/MS jsou srovnatelné, až na RDX a 1,3-DNB, které měly nižší detekční limity u GC/MS, a 1,3,5-TNB, který měl nižší detekční limit pro GC/MS/MS. GC/MS/MS ovšem může nabídnout zlepšenou selektivitu při analýze v poli sesbíraných vzorků obsahujících rušivé složky [34].

S využitím kapilární elektroforézy lze rovněž identifikovat nitroaromatické sloučeniny a cyklické nitraminy. Kombinace CE a MS s ionizací iontovou pastí kvadrupólovým detektorem prokázala výbornou citlivost pro vysoce polární sloučeniny [35].

3.3 Spektrometrie iontové mobility

Právě o spektrometrii iontové mobility (IMS) byl v posledních letech projeven zvýšený zájem. Princip IMS je založen na časově rozlišeném vychylování toku iontů v plynné fázi v prostředí elektrického pole za atmosférického tlaku [36].

Celé zařízení se skládá z injektoru, reaktoru molekul a iontů, spektrometru unášení iontů a detektoru. Vzorek je nosným plynem (dusík nebo suchý vzduch [37] při atmosférickém tlaku) dopraven do reaktoru, kde je převeden na ionty pomocí reakčního plynu (hexachlorethan). Jako ionizátor se často užívá fólie ^{63}Ni . Ionty pak pokračují pomocí elektrického pole do unášecí oblasti. Protiproud přehřátého plynu zapříčiní separaci iontů podle jejich mobility. Spektrum je znázorňováno jako závislost iontového proudu coby funkce doby průletu unášejícím plynem.

Pomocí IMS lze detekovat většinu běžných výbušnin, jako DNT, TNT, NG, EGDN, RDX, HMX, PETN [37] a TATP (triacetontriperoxid) [38]. Detekční limity se pohybovaly řádově ve stovkách nanogramů. Užitím negativního korónového výboje [39] bylo možné detekční limity u TNT, RDX a PETN snížit o jeden až dva řády.

IMS se dočkala použití i při dobývání vesmíru. Důležitou úlohu při pobytu ve vesmíru hraje čistý vzduch. V uzavřené lodi se ovšem dostane do vzduchu spousta nečistot. Trvalou aplikací IMS při průzkumu vesmíru je kontrola kvality vzduchu na palubě raketoplánu a Mezinárodní vesmírné stanice (ISS) [40].

3.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená (IČ) část elektromagnetického spektra sahá od $10\,000$ k $5\,\text{cm}^{-1}$. Tento široký rozsah je dále rozdělen na blízkou IČ ($10\,000$ - $5\,000\,\text{cm}^{-1}$), střední IČ ($5\,000$ - $200\,\text{cm}^{-1}$) a dalekou IČ (200 - $5\,\text{cm}^{-1}$) oblast. Interakce tohoto záření s hmotou vyvolává vibrační přechody. Když během přechodu fundamentálního typu nastane IČ absorpce, frekvence záření se shoduje s jednou z vibračních frekvencí absorbujících molekul. Kromě shodné frekvence musí být splněn ještě jeden požadavek, který zahrnuje způsob, jakým je molekula schopná absorbovat energii záření: řádově pro každou IČ absorpci, která nastane, molekulární vibrace musí způsobit změny molekulového dipólového momentu. Dipólový moment je definován v případě jednoduchého dipólu jako výchylka každého náboje dipólu násobená vzdáleností nábojů. V blízké IČ oblasti jsou v plynné fázi pozorovány harmonické kmity a kombinace přechodů, zatímco v daleké IČ oblasti se objevují rotační přechody. Ve střední IČ oblasti, označované také jako oblast otisků prstů, jsou pozorovány přechody spojené s fundamentálními molekulovými vibracemi. Tato část spektra může být použita pro detekci a analýzu výbušnin, protože absorpce díky skupině NO_2 může sloužit jako charakteristický znak. Absorpce odpovídající vibracím NO_2 skupiny krom toho, že mají velmi dobře definované frekvence, jsou na IČ spektru výbušnin nejsilnější [41]. V současné době se využívá pro IČ detekci také Fourierovy transformace.

Samozřejmě, že vhodnější budou pro detekci sloučeniny s nízkým tlakem par. Mezi takové látky patří např. TNT, RDX a PETN. U TNT se ve spektru objevují 2 výrazné peaky při 1349 a $1559\,\text{cm}^{-1}$ [41]. RDX a PETN mají spektra mnohem složitější s mnoha výraznými lokálními maximy.

FTIR je možno použít pro detekci nitroaromátů založené na sorpci díky vodíkovým můstkům. Provádí se stanovení polynitroaromatických výbušnin, které se váží na polymer

právě díky vodíkovým můstkům. Jako praktická aplikace by byla možná detekce nášlapných min [42].

IČ spektroskopie byla také využita spolu s NMR a IMS pro přesnější stanovení TATP [38].

4 METODY DETEKCE VÝBUŠNIN V PEVNÉM STAVU

Ne vždy máme čas, možnost a prostředky na odběr a analýzu vzorku, zda neobsahuje stopy výbušnin. Teroristé také výbušniny všemožně maskují a schovávají, aby je mohli nepozorovaně přepravit k vyhlédnutému cíli. Tyto a další pohnutky donutily vědce zabývat se detekcí energetických materiálů, aby prozkoumali možnosti detekce výbušnin v reálném čase bez náročné přípravy a zdoluhavého vyhodnocování. Cílové použití takovýchto metod měla být letiště, celnice a stanice bezpečnostní kontroly, aby se zlepšila prevence zejména proti teroristickým útokům.

4.1 Detekce rentgenovým zářením

Když rychle letící elektron narazí do atomu, může z vnitřních orbitů vyrazit ven jiný elektron. Když elektrony z vnějších drah klesnou na volný vnitřní orbit, energetický rozdíl je vyzářen jako elektromagnetické záření, tzv. rentgenové záření [43]. Vzorek je vystaven tomuto záření a měří se jeho absorbované množství ve vzorku.

Výstup informací o měření může mít několik podob. V první řadě se získá spektrum, z něhož lze vyčíst např. obsah dusíku, vodíku nebo kyslíku ve vzorku. Většina výbušnin obsahuje velké procento dusíku. Bohužel i některé látky, se kterými se setkáváme dnes a denně, dusík ve velké míře obsahují také. Jedná se např. o melamin, nylon nebo polyuretany [43]. Tyto látky mohou identifikaci značně zkomplikovat. Proto se bere ještě ohled na obsah kyslíku. Výbušniny se řadí také mezi látky bohaté na kyslík. Při zohlednění těchto dvou aspektů jsme schopni určit, zda se jedná o výbušninu či nikoliv.

Při měření předmětů je v závislosti na absorbanci různých prvků možno získat černobílou fotografii, zobrazující různě absorbující prvky různými odstíny šedé. Moderní technika zaručuje perfektní rozlišení mnoha stupňů šedi [44] a díky těmto snímkům pak lze identifikovat v zavazadlech skryté zbraně, drogy a výbušniny [45]. Některé výbušniny bývají obaleny různými látkami pro znesnadnění detekce. Tento problém pomohlo vyřešit zavedení dvojité pulzní detekce, která dokáže odhalit skryté výbušniny např. i v aluminiové fólii.

4.2 Nukleární magnetická rezonance

Nukleární magnetická rezonance (NMR) pracuje na základě magnetické odezvy atomů s nenulovým spinovým kvantovým číslem I . Z hlediska NMR můžeme atomová jádra jednotlivých izotopů rozdělit na tři skupiny:

1. Jádra, která mají nulové spinové kvantové číslo I . Jsou to jádra se sudým počtem protonů i neutronů, jako např. ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S . Tato jádra nemají jaderný magnetický moment μ a nejsou v NMR spektroskopii pozorovatelná.
2. Jádra se spinovým kvantovým číslem $I = \frac{1}{2}$. Tato jádra mají jaderný magnetický moment a jsou snadno měřitelná. Příkladem je např. proton, ^1H , který má vysoké přírodní zastoupení mezi jádry vodíku a je nejběžnějším měřitelným jádrem. Uhlík ^{13}C představuje další často měřitelné jádro. Má nižší citlivost a zároveň nízké přírodní zastoupení (1,11 %), takže jeho signály jsou zhruba 5700krát slabší než signály ^1H [46]. Při detekci výbušnin se nejčastěji měří jádro ^{15}N .
3. Jádra se spinovým kvantovým číslem $I > \frac{1}{2}$. Tato jádra mají vedle jaderného magnetického momentu i kvadrupólový moment a jsou velmi často obtížně měřitelná [46]. Tato jádra se pak měří nukleární kvadrupólovou rezonancí (viz níže). Mezi taková jádra patří např. jádro ^{14}N , které má spinové kvantové číslo $I = 1$.

Pokud je jádro s nenulovým spinovým číslem mimo magnetické pole, jaderný spin se nijak neprojevuje. V magnetickém poli ale vzniknou nové energetické hladiny. Soustředíme-li se na nejčastěji měřená jádra se spinovým číslem $I = \frac{1}{2}$, pozorujeme v magnetickém poli o indukci B_0 vznik dvou hladin energie, mezi nimiž je energetický rozdíl:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 / 2\pi$$

kde γ je tzv. gyromagnetický poměr, konstanta charakteristická pro jádro každého izotopu. Tento energetický rozdíl odpovídá frekvenci přechodu $f = \gamma B_0 / 2\pi$ (tzv. rezonanční podmínka) [46]. Proměřením absorpce radiofrekvenčního záření v závislosti na frekvenci proudu v cívce nebo intenzitě magnetického pole získáme NMR-spektrum pro daný izotop. Ze spektra je možno vyčíst nejen složení, ale i strukturu zkoumané látky.

Pomocí NMR byla testována nová fáze pro detekci výbušnin pomocí HPLC. Nově vyvinutá n-alkylfluorenylová fáze prokázala větší mobilitu než její předchůdce amidofluorenylová fáze [22].

NMR se podílela i na přesném stanovení TATP. Pro ověření byly ještě použity metody IMS a IČ spektroskopie [38].

4.3 Nukleární kvadrupólová rezonance

Pokud má jádro spinové kvantové číslo $I > \frac{1}{2}$, distribuce náboje v jádře se odchyluje od tvaru dokonalé koule. Jádro takového typu je spíše elipsoid. Jádra s $I > \frac{1}{2}$ nemohou mít skutečný dipólový moment, jako tomu bylo u jader analyzovaných NMR. Mají kvadrupólový moment. Na rozdíl od NMR jádra analyzovaná formou nukleární kvadrupólové rezonance

(NQR) neinteragují s prostorově rovnoměrně rozloženým elektrickým polem ale s gradienty elektrických polí.

Mnoho jader s $I > \frac{1}{2}$ v málo symetrickém prostředí vykazuje silné kvadrupólové interakce a v souvislosti s tím i velmi efektivní spinové uvolnění. Nejlepším důkazem tohoto tvrzení jsou velké šířky čar pozorované zejména pro jádra ^{14}N , ^{17}O , ^{35}Cl a ^{37}Cl .

Například rezonance ^{14}N v pyramidálním $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ je téměř 100 Hz široká, zatímco $^{14}\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ a $^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ mají šířky NMR čar méně než 1 Hz. Takto široké čáry jsou způsobeny zejména kvadrupólovým dělením a mohou být pozorovány přímo, užitím nukleární kvadrupólové rezonance [47].

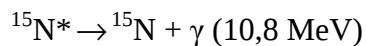
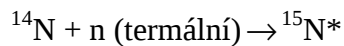
Pro NQR je nejlépe použitelné jádro ^{14}N . V rozpětí přechodových frekvencí 0-5 MHz je možno analyzovat čáry s šířkou 100-1000 Hz [48]. Většina výbušnin má velký obsah dusíku. Mezi energetické sloučeniny detekované NQR patří hlavně RDX a PETN. Specifické přechodové frekvence se pohybovaly u RDX okolo 3,4 MHz a u PETN 0,89 MHz [47].

NQR je vhodná i pro stanovení výbušnin ve směsích, čehož se využívá například při detekci náslapných min. Ty často obsahují směs kosočtverečné a jednoklonné modifikace TNT. Každá modifikace má jiné NQR vlastnosti. TNT obsahuje tři NO_2 skupiny. Každá modifikace obsahuje šest různých okolí dusíku, což činí dohromady 36 různých NQR přechodů, 18 pro každou modifikaci. Přestože současné prostředky nedovolují pozorovat všech 36 přechodů, ty, které se nacházely v rozmezí frekvencí 830-850 kHz [49], stačily na identifikaci sloučeniny.

Díky moderním technologiím je nyní možné i zobrazování pomocí NQR [50]. Kvůli vysoké spolehlivosti, nižším nárokům, než má NMR, a nyní již překonanému problému se zobrazováním detekovaných látek je možné užití NQR na bezpečnostních kontrolách.

4.4 Aktivace termálními neutrony

Při aktivaci termálními neutrony (TNA) je vzorek umístěn do proudu termálních neutronů. Neutrony jsou generovány termalizací urychlených neutronů vzniklých samovolným rozpadem ^{252}Cf , vyzařujícího neutrony s průměrnou energií 2,3 MeV, nebo elektronickým neutronovým generátorem s proudem neutronů méně než 10⁹ neutronů za sekundu. Neutrony jsou termalizovány v dutině z nízkotlakého polyethylenu, která je schopna pojmout velká zavaladla. Termální neutrony jsou pak zachycovány a vznikne jádro s nadbytkem energie. Reakce jsou pro měření vhodné, pokud je tato energie vyzařena v krátkém čase, v řádu 10⁻¹² s. Jádro, které absorbovalo neutron, vyzaří γ záření o charakteristické energii při známé rychlosti. Aktivace termálními neutrony dusíky může být popsána následující reakcí:



Výsledná energie γ záření je větší než při jaderné reakci [51]. Byly vyvinuty i jiné typy neutronových generátorů, z nichž každý disponuje jiným množstvím neutronů v čase a jinou energií neutronů [52].

TNA je velmi užitečná metoda pro detekci skrytých drog a výbušnin v pevném stavu. Své místo si najde zejména na letištích. Navíc proti Rentgenovému záření má TNA nespornou výhodu. Proud termálních neutronů pronikne dokonce i slabou vrstvou železa nebo olova. Vzorky výbušniny a drog byly umístěny do olověné trubky o průměru 30 mm a tloušťce stěny 5 mm. Termální neutrony jejich přítomnost odhalily, zatímco stanovení fotony o energii 120 keV neproniknulo ani olověnou trubicou o tloušťce stěny 1 mm [53].

Metoda se stále zdokonaluje. Zlepšuje se spolehlivost neutronových generátorů, rychlost zpracování elektronických a digitálních dat, možnost získávání dat v závislosti na dvou parametrech zároveň (čas a energie) a zvětšuje se velikost databáze [54].

5 ZÁVĚR

Byla zpracována rešerše současných metod detekce výbušnin a příbuzných materiálů. Dnes má hlavní slovo na poli detekce výbušnin hmotnostní spektrometrie, její modifikace (MS/MS) a kombinace s jinými metodami, zejména GC/MS a GC/MS/MS. Chromatografické metody slouží spíše jako separační příprava vzorku pro detekci, nicméně jsou stále použitelné v kombinaci s vhodnými detektory. Tradiční detektor elektronového záchytu se stal již standardem a věda jednak rozvíjí jeho možnosti, jednak hledá jiné způsoby detekce nejen v oblasti chromatografie.

Do popředí se v průběhu posledních let dostala spektrometrie iontové mobility. Uspokojivá citlivost, selektivita a čas motivují k dalšímu rozvoji technologie.

Pozornost nové doby se obrací na vlastnosti jader atomů a iontů. Nukleární kvadrupólová rezonance prokázala spolehlivost a výborně se uplatní v boji proti terorismu. Současně se rozvíjí techniky na bázi proudu neutronů, které dosahují taktéž skvělých výsledků.

Výše uvedené se metody se běžně užívají v praxi. V případě chromatografických metod připadá v úvahu hlavně soudní analýza a ověřování výsledků jiných metod. Spektrometrie a metody pracující s různými druhy záření si našly uplatnění v průmyslu, ochraně životního prostředí a lidských životů – tedy v prevenci proti organizovanému zločinu. Přístroje na detekci energetických materiálů najdeme na letištích, celnicích a stanicích bezpečnostní kontroly.

Celkový pokrok v detekci výbušnin je zřejmý z množství zlepšení a nových metod vyvinutých za účelem boje proti terorismu. Tak, jak se rozvíjí jednotlivá odvětví vědy, stále nové možnosti se naskýtají při detekci výbušnin a se stoupající tendencí počtu nových objevů stoupá i pravděpodobnost, že se otevřou mnohé dosud vědcům uzamčené dveře pokroku.

6 LITERATURA

- [1] Urbanski T.: Chemistry and Technology of Explosives, vol. 1, str. 291-300, Pergamon Press, Oxford 1964, ISBN 0-08-030252-1
- [2] Yinon J.: Forensic and Enviromental Analysis of Explosives, str. 2-11, John Wiley and Sons, Chichester 1999, ISBN 0-471-98371-3
- [3] Urbanski T.: Chemistry and Technology of Explosives, vol. 3, str. 78-80, Pergamon Press, Oxford 1964, ISBN 0-08-030252-1
- [4] Cit. 3, str. 117-119.
- [5] Cit. 3, str. 49-52.
- [6] Urbanski T.: Chemistry and Technology of Explosives, vol. 2, str. 176-183, Pergamon Press, Oxford 1964, ISBN 0-08-030252-1
- [7] Cit. 6, str. 34-38, 46-47.
- [8] Cit. 6, str. 142-144.
- [9] Cambell I.S., Brennan C.: Development of an explosive residue identification procedure for quantitative or instrumental analysis courses.
Abstracts of Papers (2008), 235th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States
- [10] Yinon J., Zitrin S.: Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives, str. 37-41, John Wiley and Sons, Chichester 1993, ISBN 978-0-471-96562-6
- [11] Wilken, J.: The qualitative analysis of explosives by means of thin-layer chromatography (TLC).
International Annual Conference of ICT (2006), 37th (Energetic Materials), Pfinztal, Bundesrepublik Deutschland
- [12] Thorburn Burns D., Lewis L.J.: Investigation into variations in the isomer content within the nitroaromatic component in nitroglycerine-based explosives by gas chromatography with flame ionisation detection.
Analytica Chimica Acta (1995), 309(1-3), 189-195.
- [13] Cit. 10, str. 42-85.
- [14] Cit 2, str. 34-38.
- [15] Walsh M.E.: Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector.
Talanta (2001), 54(3), 427-438.

- [16] Zhang B., Pan X., Smith J.N., Anderson T.A., Cobb G.P.: Extraction and determination of trace amounts of energetic compounds in blood by gas chromatography with elektron capture detection (GC/ECD).
Talanta (2007), 72(2), 612-619.
- [17] Pan X., Zhang B., Cobb G.P.: Extraction and analysis of trace amounts of cyclonite (RDX) and its nitroso-metabolites in animal liver tissue using gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD).
Talanta (2005), 67(4), 816-823.
- [18] Bowerbank Ch.R., Smith P.A., Fetterolf D.D., Lee M.L.: Solvating gas chromatography with chemiluminescence detection of nitroglycerine and other explosives.
Journal of Chromatography A (2000), 902(2), 413-419.
- [19] Kannan G.K., Nimal A.T., Mittal U., Yadava R.D.S., Kapoor J.C.: Adsorption studies of carbowax coated surface acoustic wave (SAW) sensor for 2,4-dinitro toluene (DNT) vapour detection.
Sensors and Actuators B: Chemical (2004), 101(3), 328-334.
- [20] Monteil-Rivera F., Paquet L., Deschamps S., Balakrishnan V.K., Beaulieu Ch., Hawari J.: Physico-chemical measurements of CL-20 for environmental applications: Comparison with RDX and HMX.
Journal of Chromatography A (2004), 1025(1), 125-132.
- [21] Baram G.I.: Portable liquid chromatograph for mobile laboratories I. Aims.
Journal of Chromatography A (1996), 728(1-2), 387-399.
- [22] Ellwanger A., Brendle R., Kaiser M., Wielandt W., Lindner E., Albert K.: *n*-Alkyl fluorenyl phases in chromatography: II. Dynamic behavior and high-performance liquid chromatography applications.
Journal of Chromatography A (1999), 858(2), 133-153.
- [23] Marple R.L., LaCourse W.R.: A platform for on-site environmental analysis of explosives using high performance liquid chromatography with UV absorbance and photo-assisted electrochemical detection.
Talanta (2005), 66(3), 581-590.
- [24] Özhan G., Topuz S., Alpertunga B.: Determination of cyclonite (RDX) in human plasma by high-performance liquid chromatography.
Il Farmaco (2003), 58(6), 445-448.
- [25] Harvey S.D., Clauss T.R.W.: Rapid on-line chromatographic determination of trace-level munitions in aqueous samples.
Journal of Chromatography A (1996), 753(1), 81-89.
- [26] Lewin U., Efer J., Engewald W.: High-performance liquid chromatographic analysis with electrochemical detection for residues of explosives in water samples around a former ammunition plant.
Journal of Chromatography A (1996), 730(1-2), 161-167.

- [27] McCord B.R., Hargadon K.A., Hall K.E., Burgmeister S.G.: Forensic analysis of explosives using ion chromatographic methods.
Analytica Chimica Acta (1994), 288(1-2), 43-56.
- [28] Johns C., Shellie R.A., Potter O.G., O'Reilly J.W., Hutchinson J.P., Guijt R.M., Breadmore M.C., Hilder E.F., Dicoski G.W., Haddad P.R.: Identification of homemade inorganic explosives by ion chromatographic analysis of post-blast residue.
Journal of Chromatography A (2008), 1182(2), 205-214.
- [29] Němcová I., Engst P., Jelínek I., Sejbál J., Rychnovský P.: Spektrometrické analytické metody II., str. 39, Karolinum, Praha 1998, ISBN 80-7184-586-8
- [30] Smith R.M.: Understanding mass spectra, 2nd ed., str. 10, John Wiley and Sons, New Jersey 2004, ISBN 0-471-42949-X
- [31] Pan X., Tian K., Jones L.E., Cobb G.P.: Method optimization for quantitative analysis of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry.
Talanta (2006), 70(2), 455-459.
- [32] Crescenzi C., Albiñana J., Carlsson H., Holmgren E., Batlle R.: On-line strategies for determining trace levels of nitroaromatic explosives and related compounds in water.
Journal of Chromatography A (2007), 1153(1-2), 186-193.
- [33] Holmgren E., Carlsson H., Goede P., Crescenzi C.: Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry
Journal of Chromatography A (2005), 1099(1-2), 127-135.
- [34] Perr J.M., Furton K.G., Almira J.R.: Gas chromatography positive chemical ionization and tandem mass spectrometry for the analysis of organic high explosives.
Talanta (2005), 67(2), 430-436.
- [35] Groom C.A., Halasz A., Paquet L., Thiboutot S., Ampleman G., Hawari J.: Detection of nitroaromatic and cyclic nitramine compounds by cyclodextrin assisted capillary electrophoresis quadrupole ion trap mass spectrometry.
Journal of Chromatography A (2005), 1072(1), 73-82.
- [36] Zimmermann S., Abel N., Baether W., Barth S.: An ion-focusing aspiration condenser as ion mobility spectrometer.
Sensors and Actuators B: Chemical (2007), 125(2), 428-434.
- [37] Ewing R.G., Atkinson D.A., Eiceman G.A., Ewing G.J.: A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds.
Talanta (2001), 54(3), 515-529.

- [38] Buttigieg G.A., Knight A.K., Denon S., Pommier C., Bonner Denton M.: Characterization of the explosive triacetone triperoxide and detection by ion mobility spectrometry.
Forensic Science International (2003), 135(1), 53-59.
- [39] Khayamian T., Tabrizchi M., Jafari M.T.: Analysis of 2,4,6-trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate and cyclo-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine using negative corona discharge ion mobility spectrometry.
Talanta (2003), 59(2), 327-333.
- [40] Johnson P.V., Beegle L.W., Kim H.I., Eiceman G.A., Kanik I.: Ion mobility spectrometry in space exploration.
International Journal of Mass Spectrometry (2007), 262(1-2), 1-15.
- [41] Cit. 2, str. 66-67.
- [42] Houser E.J., Mlsna T.E., Nguyen V.K., Chung R., Mowery R.L., McGill R.A.: Rational materials design of sorbent coatings for explosives: applications with chemical sensors.
Talanta (2001), 54(3), 469-485.
- [43] Cit. 2, str. 89-104.
- [44] Yang Y., Li Y., Wang H., Li T., Wu B.: Explosives detection using photoneutrons produced by X-rays.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment (2007), 579(1), 400-403.
- [45] Vogel H., Haller D.: Luggage and shipped goods.
European Journal of Radiology (2007), 63(2), 242-253.
- [46] Cit. 29, str. 8-9.
- [47] Cit. 2, str. 118-123.
- [48] Suits B.H., Garroway A.N., Miller J.B., Bauer K.L.: ^{14}N magnetic resonance for materials detection in the field.
Solid State Nuclear Magnetic Resonance (2003), 24(2-3), 123-136.
- [49] Somasundaram S.D., Jakobsson A., Smith J.A.S.: Analysis of nuclear quadrupole resonance signals from mixtures.
Signal Processing (2008), 88(1), 146-157.
- [50] Osán T.M., Cerioni L.M.C., Forgue J., Ollé J.M., Pusiol D.J.: NQR: From imaging to explosives and drugs detection.
Physica B: Condensed Matter (2007), 389(1), 45-50.
- [51] Cit. 2, str. 136.

- [52] Lee W.C., Mahood D.B., Ryge P., Shea P., Gozani T.: Thermal neutron analysis (TNA) explosive detection based on electronic neutron generators.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (1995), 99(1-4), 739-742.
- [53] da Silva A.X., Crispim V.R.: Use of thermal neutron tomography for the detection of drugs and explosives.
Radiation Physics and Chemistry (2001), 61(3-6), 767-769.
- [54] Gozani T., Strellis D.: Advances in neutron based bulk explosive detection.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (2007), 261(1-2), 311-315.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

γ	gyromagnetický poměr
λ	vlnová délka
μ	jaderný magnetický moment
v	fázová rychlost
π	Ludolfovo číslo
B	magnetická indukce
CE	<i>Capillary Electrophoresis</i> , kapilární elektroforéza
CI	<i>Chemical Ionization</i> , chemická ionizace
DNB	dinitrobenzen
DNT	dinitrotoluen
ECD	<i>Electron-capture Detector</i> , detektor elektronového záchytu
EGDN	ethan-1,2-diol dinitrát, ethylenglykol dinitrát
EI	<i>Electron Impact Ionization</i> , ionizace nárazem elektronů
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> , ionizace elektrosprejem
f	frekvence
FID	<i>Flame-ionization Detector</i> , plamenový ionizační detektor
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> , infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GC	<i>Gas Chromatography</i> , plynová chromatografie
h	Planckova konstanta
HMX	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan, oktogen
HNIW	2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , vysokoúčinná kapalinová chromatografie
IČ	infračervený
IMS	<i>Ion Mobility Spectrometry</i> , spektrometrie iontové mobility
MNT	mononitrotoluen
MS	<i>Mass Spectrometry</i> , hmotnostní spektrometrie
NG	propan-1,2,3-triol trinitrát, nitroglycerin
PETN	pentaerythritol tetranitrát
PID	<i>Photoionization detector</i> , fotoionizační detektor
p.p.b.	<i>parts per billion</i> , 10^{-9} g/cm ³

p.p.m.	<i>parts per million</i> , 10^{-6} g/cm ³
RDX	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan, hexogen
SAW	<i>Surface Acoustic Wave detector</i> , detektor povrchové akustické vlny
TEA	<i>Thermal Energy Analyzer detector</i> , detektor analýzy termální energie, chemiluminiscenční detektor
TLC	<i>Thin-layer chromatography</i> , chromatografie na tenké vrstvě
TNB	trinitrobenzen
TNT	2,4,6-trinitrotoluen
TOF	<i>Time-of-flight analyzer</i> , analyzátor doby letu
TSD	<i>Thermionic specific detector</i> , thermoionizační detektor