

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

GC-MS stanovení nitrosloučenin  
Bc. Tomáš Marek

Diplomová práce  
2020

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Marek**  
Osobní číslo: **C18554**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Analytická chemie**  
Téma práce: **GC-MS stanovení nitrosloučenin**  
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

### Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši zaměřenou na stanovení aromatických nitrosloučenin pomocí plynové chromatografie.
2. V experimentální části optimalizujte metodu pro jejich stanovení pomocí GC-MS. Zaměřte se na dosažení co nejvyšší citlivosti. Porovnejte možnost stanovení s využitím různých možností ionizace. Vypracovanou metodu ověřte na uměle kontaminovaných a případně i reálných vzorcích.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Aleš Eisner, Ph.D.**  
Katedra analytické chemie  
Konzultant diplomové práce: **doc. Ing. Petra Bajerová, Ph.D.**  
Katedra analytické chemie  
Datum zadání diplomové práce: **5. února 2020**  
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

L.S.

---

**prof. Ing. Karel Ventura, CSc.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30. 6. 2020

.....

Tomáš Marek

## PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce, panu Ing. Aleši Eisnerovy Ph.D., za jeho odborné rady, cenné připomínky a ocelové nervy, bez kterých by tato diplomová práce nevznikla.

Poděkování si samozřejmě zaslouží i má rodina, která mě po celou dobu studia na Univerzitě Pardubice podporovala a dodávala odvahu pro dokončení studia.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své kamarádce Lucii Šulcové, která mi vždy dodala síly a zároveň vždy pozvedla náladu.

Speciální poděkování si zaslouží i můj studijní kolega Bc. Jaroslav Pochobradský, kterého i po těch všech letech ještě neomrzelo mi občas poradit v oboru chemie. Další poděkování si zaslouží rovněž má kolegyně Bc. Denisa Vraná, která držela při mně a vždy zašla semnou na kafičko a také Ing. Monice Absolonové jako své kamarádce za její podporu, bez které bych to tahle daleko nedotáhl.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce se zabývá nalezením optimálních podmínek pro stanovení vybraných zástupců aromatických nitrosloučenin pomocí metody plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií.

Zároveň zkoumá vliv použitého reakčního plynu na ovlivnění celkové citlivosti vytvořené metody. Jako zkoumané plyny byly použity methan a isobutan.

Dále jsou zkoumány extrakční účinnosti třech rozpouštědel, a to acetonitrilu, acetonu a methanolu spolu s použitím vortexu nebo ultrazvukové lázně pro zlepšení extrakční účinnosti.

Nakonec jsou zoptimalizované podmínky metody vyzkoušeny pro analýzu reálných vzorků technických nitrosloučenin po jejich kontrolovaném odpalu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Aromatické nitrosloučeniny, plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie, methan, isobutan, extrakce, acetonitril, aceton, methanol, vortex a ultrazvuková lázeň.

## **TITLE**

GC/MS determination of nitro compounds.

## **ANNOTATION**

This thesis deals with finding optimal conditions for the determination of selected representatives of aromatic nitrocompounds by gas chromatography method in connection with mass spectrometry.

It also investigates the influence of the reaction gas on the overall sensitivity of the method. Methane and isobutane were used as investigated gases.

Furthermore, the extraction efficiencies of three solvents are investigated, namely acetonitrile, acetone and methanol. Together with the use of a vortex or ultrasonic bath to improve the extraction efficiency.

Finally, the optimized conditions of the method are tested for the analysis of real samples of technical nitrocompounds after their controlled firing.

## **KEYWORDS**

Aromatic nitro compounds, gas chromatography, mass spectrometry, extraction, methane, isobutane, extraction, acetonitrile, acetone, methanol, vortex and ultrasonic bath.

# OBSAH

<b>Seznam obrázků</b> .....	<b>9</b>
<b>Seznam tabulek</b> .....	<b>11</b>
<b>Seznam zkratk</b> .....	<b>12</b>
<b>Úvod</b> .....	<b>17</b>
<b>1 Teoretická část</b> .....	<b>18</b>
1.1 Charakterizace aromatických nitrosloučenin .....	18
1.2 Charakterizace a rozdělení výbušnin .....	19
1.2.1 Třaskaviny .....	19
1.2.2 Střeliviny .....	19
1.2.3 Trhaviny .....	19
1.3 Úprava vzorku před analýzou – Extrakce .....	20
1.3.1 Extrakce tuhou fází .....	20
1.3.2 Mikroextrakce tuhou fází .....	21
1.3.3 Extrakce kapalina-kapalina .....	21
1.3.4 Extrakce jednou kapkou .....	21
1.3.5 Extrakce nadkritickou tekutinou .....	22
1.3.6 Extrakce pomocí Soxhletova přístroje .....	22
1.4 Výzkum v oblasti extrakčních technik .....	23
1.5 Metoda GC/MS pro stanovení aromatických nitrosloučenin .....	23
1.6 Další metody pro stanovení aromatických nitrosloučenin .....	37
1.7 Isobutan jako reakční plyn .....	38
1.7.1 Isobutan při pozitivní chemická ionizace .....	38
1.7.2 Isobutan při negativní chemické ionizaci .....	39
1.8 Využití kvadrupólu .....	39
1.8.1 Trojitý kvadrupól .....	40
<b>2 Experimentální část</b> .....	<b>42</b>
2.1 Použité chemikálie .....	42
2.2 Instrumentace .....	43
2.2.1 Plynový chromatograf ve spojení s hmotnostní spektrometrií .....	43

2.2.2	Analytické váhy .....	43
2.2.3	Vortex a ultrazvuková lázeň .....	44
2.2.4	Odstředivka .....	44
2.3	Optimalizované separační podmínky .....	45
2.4	Využití methanu jako reakčního plynu .....	47
2.4.1	Porovnání negativní a pozitivní chemické ionizace .....	47
2.4.2	Měření v SIM modu .....	48
2.4.3	Vytvoření MRM metody .....	50
2.4.4	Měření kalibračních roztoků .....	51
2.5	Využití isobutanu jako reakčního plynu .....	51
2.6	Optimalizace extrakce .....	53
2.7	Reálné vzorky .....	53
<b>3</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>55</b>
3.1	Porovnání negativní a pozitivní chemické ionizace .....	55
3.2	Kalibrační křivky s využitím methanu jako reakčního plynu .....	56
3.3	Výsledné kalibrační křivky s využitím isobutanu jako reakčního plynu .....	59
3.4	Výsledky optimalizace extrakce .....	61
3.5	Výsledky analýz reálných vzorků .....	64
	<b>Závěr .....</b>	<b>69</b>
	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>71</b>
	<b>Přílohy .....</b>	<b>78</b>



## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Úbytek hmotnosti sorbentu v závislosti na teplotě [21] .....	23
Obrázek 2 – Získané plochy píků jednotlivých nitrobenzenů v závislosti na použitém sorbentu [21] .....	24
Obrázek 3 – Výsledné chromatogramy čtyř vzorků (A) vzorek jezerní vody; (B) vzorek jezerní vody + přidané nitrosloučeniny; (C) vzorek půdy a (D) vzorek půdy + přidané nitrosloučeniny/ (1) Nitrobenzen; (2) ortho-Nitrotoluen; (3) para-Nitrotoluen; (4) para-Nitrochlorbenzen a (5) ortho-Nitrochlorbenzen [21].....	24
Obrázek 4 – IČ spektrum obou sorbentů (PTZ-Si-I) fenylthiazin navázaný na silikagel prvním způsobem přípravy; (PTZ-Si-II) fenylthiazin navázaný na silikagel druhým způsobem přípravy [22] .....	25
Obrázek 5 – Výsledný chromatogram jezerní vody s uměle přidanými nitrobenzeny (1) ortho-Nitrotoluen; (2) meta-Nitrotoluen; (3) para-Nitrotoluen; (4) Bifenyl; (5) 1,4-Dinitrobenzen; (6) 1,3-Dinitrobenzen a (7) 1,2-Dinitrobenzen [22] .....	25
Obrázek 6 – Výsledný chromatogram vzorku půdy s uměle přidanými nitrosloučeninami [23].....	26
Obrázek 7 – Výsledný chromatogram reálného vzorku vody s uměle přidanými nitrosloučeninami (A) SPME + elektronová ionizace a (B) SPME + negativní chemická ionizace [24] .....	27
Obrázek 8 – Získané plochy píků jednotlivých nitrosloučenin v závislosti na použitém rozpouštědle [25] .....	28
Obrázek 9 – Výsledný chromatogram reálného vzorku vody s uměle přidanými nitrosloučeninami (1) NB; (2) 2-NT; (3) 2,6-DNT; (4) 2,4,6-TNT a (5) 2-ADNT [25] .....	29
Obrázek 10 – Získané plochy píku pro zkoumané sorbenty [27] .....	30
Obrázek 11 – Výsledný chromatogram vzorku vody s uměle přidanými nitrosloučeninami [28].....	32
Obrázek 12 – Závislost LOD na použitém módu ionizace [30].....	33
Obrázek 13 – Získané chromatogramy standardní směsi nitrosloučenin (A) SRM a (B) CID .....	34
Obrázek 14 – Získaný chromatogram standardní směsi nitrosloučenin [33].....	36
Obrázek 15 – Schéma kvadrupólu [41].....	40
Obrázek 16 – Schématické znázornění měřících režimů trojitého kvadrupólu [40].....	41
Obrázek 17 – Plynový chromatogram s hmotnostním spektrometrem značky Shimadzu ..	43

Obrázek 18 – Analytické váhy značky HR-120-EC .....	44
Obrázek 19 – Vortex značky yellow line TTS 2.....	44
Obrázek 20 – Ultrazvuková lázeň značky Bandelin .....	44
Obrázek 21 – Centrifuga značky Spectrafuge 16M .....	45
Obrázek 22 – Chromatogram standardního roztoku v ionizačním módu SEI a režimu SCAN .....	46
Obrázek 23 – Plochy píků jednotlivých látek v režimu SCAN při způsobu ionizace NCI ..55	
Obrázek 24 – Plochy píků jednotlivých látek v režimu SCAN při způsobu ionizace SCI..56	
Obrázek 25 – Chromatogram vzorku 18/01/08 změřeno v režimu MRM.....	65
Obrázek 26 – Chromatogram vzorku 18/02/08 změřeno v režimu MRM.....	65
Obrázek 27 – Chromatogram vzorku 18/03/08 změřeno v režimu MRM.....	66
Obrázek 28 – Chromatogram vzorku 18/01/16 změřeno v režimu MRM.....	66
Obrázek 29 – Chromatogram vzorku 18/03/16 změřeno v režimu MRM.....	67
Obrázek 30 – Chromatogram vzorku 18/01/24 změřeno v režimu MRM.....	67
Obrázek 31 – Chromatogram vzorku 18/02/24 změřeno v režimu MRM.....	68
Obrázek 32 – Chromatogram vzorku 18/03/24 změřeno v režimu MRM.....	68

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Porovnání získaných ploch píků jednotlivých nitrosloučenin na způsobu extrakce [26] .....	29
Tabulka 2 – Výsledné hodnoty limitů detekce [29] .....	32
Tabulka 3 – Porovnání hodnot LOD obou technik pro vybrané nitrosloučeniny [32] .....	35
Tabulka 4 – Seznam použitých chemikálií .....	42
Tabulka 5 – Použité podmínky pro plynový chromatograf .....	45
Tabulka 6 – Použité podmínky pro hmotnostní spektrometr .....	46
Tabulka 7 – Použitý teplotní program .....	46
Tabulka 8 – Retenční časy jednotlivých nitrosloučenin .....	47
Tabulka 9 – Seznam kvantifikátorů a referenčních iontů pro módy NCI a SEI .....	49
Tabulka 10 – Seznam vybraných přechodů pro MRM metodu za použití methanu .....	50
Tabulka 11 – Seznam vybraných přechodů pro MRM metodu za použití isobutanu .....	52
Tabulka 12 – Složení reálných vzorků .....	54
Tabulka 13 – Rozsahy koncentrací, rovnice regrese a hodnoty LOQ pro kalibrační křivky (reakční plyn – methan) .....	57
Tabulka 14 – Nejnižší stanovitelná koncentrace látek při použití isobutanu jako reakčního plynu .....	59
Tabulka 15 – Rozsahy koncentrací, rovnice regrese a hodnoty LOQ pro kalibrační křivky (reakční plyn – isobutan) .....	59
Tabulka 16 – Procentuální účinnost extrakce při použití acetonitrilu .....	62
Tabulka 17 – Procentuální účinnost extrakce při použití acetonu .....	63
Tabulka 18 – Procentuální účinnost extrakce při použití methanolu .....	63

## SEZNAM ZKRATEK

2-ADNT / 2A-4,6-DNT	2-Amino-4,6-Dinitrotoluen
4-ADNT / 4A-2,6-DNT	4-Amino-2,6-Dinitrotoluen
CID	Kolizně indukovaná disociace (z angl. Collision Induced Dissociation)
2,4-CNT	2-Chlor-4-Nitrotoluen
CW/DVB	Carbowax/Divinylbenzen (z angl. Carbowax/Divinylbenzene)
1,2-DNB	1,2-Dinitrobenzen
1,3-DNB	1,3-Dinitrobenzen
1,4-DNB	1,4-Dinitrobenzen
1,5-DNN	1,5-Dinitronaftalen
1,8-DNN	1,8-Dinitronaftalen
2,3-DNT	2,3-Dinitrotoluen
2,4-DNT	2,4-Dinitrotoluen
2,5-DNT	2,5-Dinitrotoluen
2,6-DNT	2,6-Dinitrotoluen

3,4-DNT	3,4-Dinitrotoluen
3,5-DNT	3,5-Dinitrotoluen
2,4-DA-6-NT	2,4-Diamino-6-Nitrotoluen
2,6-DA-4-NT	2,6-Diamino-4-Nitrotoluen
LOD	Limit detekce (z angl. Limit of Detection)
LOQ	Limit kvantifikace (z angl. Limit of Quantification)
DMNB	2,3-Dimethyl-2,3-Dinitrobutan
EGDN	Ethylenglykol dinitrát
GC/MS	Plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (z angl. Gas Chromatography-Mass Spectrometry)
HMX	Oktogen, cyklotetramethylen tetranitramin (z angl. High Melting Point Explosive)
LLE	Extrakce kapalina-kapalina (z angl. Liquid-liquid Extraction)
2M-5NA	2-Methyl-5-Nitroanilin
MNT / m-NT / 3-NT	meta-Nitrotoluen

MRM	- (z angl. Multiple Reaction Monitoring)
NB	Nitrobenzen
NCI	Negativní chemická ionizace (z angl. Negative Chemical Ionization)
NG	Nitroglycerin
5-NIPA-DME	Dimethylester kyseliny 5-Nitrosoftalové
ONB	2-Nitrobenzaldehyd
o-NT / 2-NT	ortho-Nitrotoluen
PA	Polyakrylát
PDMS	Polydimethylsiloxan
PETN	Pentrit. pentaerythritol tetranitrát
PIS	Scan produktivních iontů (z angl. Product Ion Scan)
PMDS-DVB	Polydimethylsiloxan-divinylbenzen
PNB	4-Nitrobenzaldehyd
PNT / p-NT / 4-NT	para-Nitrotoluen
PTZ-Si-I	Fenylthiazin navázaný na silikagel, první způsob výroby (z angl. Phenothiazine bonded silica)

PTZ-Si-II	Fenylthiazin navázaný na silikagel, druhý způsob výroby (z angl. Phenothiazine bonded silica)
RDX	Hexogen. 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexan (z angl. Research Department Explosive)
SCI	Pozitivní chemická ionizace (z angl. Positive Chemical Ionization)
SDME	Extrakce jednou kapkou (z angl. Single Drop Microextraction)
SEI	Simultánní elektronová ionizace (z angl. Simultaneous Electron Ionization)
SFE	Extrakce nadkritickou tekutinou (z angl. Supercritical Fluid Extraction)
SIM	Selektivní monitorování iontů (z angl. Selective Ion Monitoring)
SPE	Extrakce tuhou fází (z angl. Solid-phase Extraciton)
SPME	Mikroextrakce tuhou fází (z angl. Solid-phase Microextraction)
SRM	Sledování vybrané reakce (Selected Reaction Monitoring)
TNB / 1,3,5-TNB	Trinitrobenzen

TNT / 2,4,6-TNT	Trinitrotoluen, 2,4,6-Trinitrotoluen
2,3,4-TNT	2,3,4-Trinitrotoluen
2,3,5-TNT	2,3,5-Trinitrotoluen
2,3,6-TNT	2,3,6-Trinitrotoluen
2,4,5-TNT	2,4,5-Trinitrotoluen
3,4,5-TNT	3,4,5-Trinitrotoluen
XDI	Rentgenová difrakční topografie (z angl. X-ray Diffraction Imaging)



## ÚVOD

Energetické materiály, neboli výbušniny nejsou žádnou novinkou. I když se jejich využití v průběhu historie velice měnilo, nadále zůstává zřejmé, že hrají nemalou roli v moderním chemickém průmyslu. A to jako možné meziprodukty při organických výrobách nebo jako pomocné chemikálie nacházející využití při kontrolovaných těžbách.

Jejich využívání však má za následek kontaminaci životního prostředí v důsledku vzniku residuí po jejich detonaci. Ze životního prostředí se nepřímo mohou dostat do lidského organismu, kde na něj mohou tyto residua působit různými negativními vlivy a způsobovat nemoci. Proto je důležité v chemické oblasti, tak i zdravotnické oblasti hledat a vyvíjet nové postupy pro jejich rychlé a spolehlivé stanovení. Dnes již jsou známy různé laboratorní způsoby pracující na různých instrumentálně analytických metodách, ale byly vytvořeny i přenosné metody, které nacházejí využití při letištních kontrolách.

Tato práce popisuje právě vytvoření jedné laboratorní metody pro analýzu 14 možných residuí.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Charakterizace aromatických nitrosloučenin

Jedná se o látky, ve kterých se vyskytuje alespoň jedna nitroskupina ( $-\text{NO}_2$ ), která je napojena na aromatický kruh, nejčastěji benzenové jádro. Silný záporný mezomerní efekt – M nitroskupiny, se projevuje přesunem elektronové hustoty z jádra na elektron-deficitní nitroskupinu<sup>[1]</sup>.

Reakce, kterou lze získat nitrosloučeniny, se nazývá nitrace. Při ní dochází k vygenerování nitroniového iontu ( $\text{NO}_2^+$ ) z nitrační směsi složené z kyseliny sírové (sloužící jako katalyzátor a dehydratační činidlo) a kyseliny dusičné (poskytovatel nitroniového iontu). Celkově nitrační reakce probíhá v kapalně fázi při teplotě kolem 60 °C. Je nutné mít na paměti, že nitrace je silně exotermickou reakcí, kterou je potřeba v průmyslové výrobě intenzivně chladit<sup>[2]</sup>.

Nitrované aromatické látky se v přírodě vyskytují velice vzácně, primárně se do životního prostředí dostali vlivem působení člověka. Kontaminace životního prostředí není tak překvapivá. Vezmeme-li v úvahu, jak významnou roli mají nitrované aromatické sloučeniny v chemickém průmyslu, neboť slouží pro syntézu celé řady dalších chemických skupin látek, jakou jsou například barviva, polymery, pesticidy a výbušniny<sup>[3]</sup>.

Velká pozornost je přikládána aromatickým nitrosloučeninám z důvodu jejich velké toxicity, karcinogenity a mutagenity. Tyto negativní vlastnosti byly dlouho zkoumány, což vedlo k vydání několika vědeckých publikací, zabývajících se touto problematikou. Lze například uvést práci P. Kovacic a R. Somanathan<sup>[4]</sup>, popisující vliv nitrosloučenin na lidský organismus nebo práci od H.R. Pouretedal a M.H. Keshavarz<sup>[5]</sup>, zabývajících se předpovědí toxických vlastností na základě chemické struktury.

Negativní vlastnosti na lidský organismus a přírodní prostředí nemají jen samotné aromatické nitrosloučeniny, ale i jejich produkty vzniklé biodegradací. I v této oblasti probíhá vědecké zkoumání a jako dva příklady lze uvést práce od R. Padda a spol.<sup>[6]</sup> a F. D. Marvin-Sikkema spolu s J. A. M. De Bonte<sup>[7]</sup>. Obě se zabývají degradací nitrosloučenin za účinku mikroorganismů a vlivem vzniklých degradačních produktů na životní prostředí.

## 1.2 Charakterizace a rozdělení výbušnin

Výbušniny lze charakterizovat jako energetické materiály, které jsou schopné podlehnout výbuchu, přesněji fyzikálně-chemickému ději, který vede k rychlému uvolnění velkého množství energie. Při výbuchu dochází k narušení rovnovážného stavu systému za současné přeměny vnitřní energie na mechanickou práci, která působí na svoje okolí. Tuto energii vykonávají rozpínající se stlačené plyny. V blízkém okolí od výbuchu zároveň dochází k prudkému vzrůstu tlaku. Součástí výbuchu je zvukový, světelný či tepelný efekt.

Výbušniny se nejčastěji rozdělují dle jejich praktického využití, a to na třaskaviny, střeliviny a trhaviny<sup>[8]</sup>.

### 1.2.1 Třaskaviny

Jedná se o iniciační výbušniny, které se využívají pro detonaci jiných výbušnin. K jejich využití vedle jejich velké citlivosti k jakýmkoli podnětům, které u nich mohou vyvolat detonaci. Mezi tyto podněty lze uvést například plamen, jiskru, tření a mechanický tlak.

Mezi klasické třaskaviny patří azid olovnatý či stříbrný a trinitroresorcinát olovnatý<sup>[8]</sup>.

### 1.2.2 Střeliviny

Mezi střeliviny řadíme takové pevné materiály, které jsou schopné po své detonaci uvolňovat plyny o vysokém tlaku i teplotě, které se následně využívají k rozpořbování jiných těles. Jsou známy tím, že pro svojí funkci nepotřebují vzdušný kyslík.

Zásadně existují dva způsoby, jakým způsobem uvádějí tělesa do pohybu. První z nich je ten, který se využívá ve zbraňovém průmyslu. Zplodiny hoření působí svým tlakem na střelu, čímž ji uvádějí do pohybu. Druhý způsob je ten, že zplodiny hoření protékají tryskou (nejčastěji raketového pohonu), čímž vyvolávají sílu, která uvádí raketu do pohybu.

Mezi zástupce střelivin lze uvést černý prach a bezdýmný nitrocelulózový prach<sup>[8]</sup>.

### 1.2.3 Trhaviny

Tyto výbušniny jsou známé svým destruktivním účinkem na své okolí. Na rozdíl od třaskavin ale nejsou tak citlivé a k jejich iniciaci se musí použít mnohem silnějších podnětů, jako je nejčastěji detonace jiných výbušnin (třaskavin).

Využití nacházejí trhavinu v dolech při těžbě, destruktivních pracích ve stavebnictví a výbuchovém zpracování kovů. Ve vojenském průmyslu se používají jako plnidlo granátů a bomb.

Mezi trhavinu lze zařadit aromatické nitrosločeniny (tritol, kyselina pikrová a tetryl), nitroestery (nitroglycerin a nitroglykol) a cyklické nitroaminy (hexogen a oktogen)<sup>[8]</sup>.

### 1.3 Úprava vzorku před analýzou – Extrakce

Správné odebrání vzorku spolu s jeho úpravou před vlastní analýzou jsou bezesporu dva nejdůležitější kroky při analýze vzorku. Jakákoliv chyba nevratně znehodnotí vzorek a následně způsobí chybnou analýzu.

Důvod použití extrakčního kroku je ten, že je často potřeba odebraný vzorek očistit (tzv. osamostatnit) od dalších přítomných látek, které by mohly negativně ovlivňovat analýzu. Dále se extrakce používá, pokud se zkoumaná látka nachází ve vzorku velkého objemu, kdy se následně provede zakoncertování vzorku.

Fyzikální chemici popisují extrakci jako přechod složky přes fázové rozhraní mezi dvěma navzájem nemísitelnými kapalinami. Z analytického pohledu se jedná o metody, při kterých prochází látka mezifázovým rozhraním z jedné fáze (již může být plynná, kapalná i pevná) do fáze druhé (zde většinou kapalná či plynná)<sup>[9]</sup>.

V analytické praxi jsou známy mnohé metody extrakce, v následujících kapitolách jsou popsány nejznámější zástupci extrakcí.

#### 1.3.1 Extrakce tuhou fází

Extrakce tuhou fází SPE (z angl. solid-phase extraction), je extrakční metoda, při níž se určité složky z kapalné fáze (případně i plynné) vážou na pevný sorbent umístěný v malé kolonce. Na sorbent se buď může vázat naše žadoucí látka a veškeré nečistoty prochází kolonkou, anebo druhý opačný případ, kdy se vážou nečistoty a žadoucí látka protéká kolonkou.

Sorbent může být polární pro extrakci polárních složek, anebo nepolární pro extrakci nepolárních složek. Lze se i setkat se sorbenty modifikovanými pro výměnu kationtů a aniontů. Jako příklady polárních sorbentů lze uvést například silikagel (hydratovaný  $\text{SiO}_2$ ), aluminu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a florisil ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Mezi nepolární sorbenty lze zařadit například aktivní uhlí.

Jedná se o nejrozšířenější extrakční metodu s několika výhodami. Především je upřednostňována před extrakcí typu kapalina-kapalina, a to z toho důvodů, že extrakce tuhou fází má mnohem vyšší účinnost, výbornou selektivitu a je mnohem ekologičtější, neboť nepotřebuje

taková množství organických rozpouštědel. Zároveň se dá snadno automatizovat a napojit na další instrumentální metody<sup>[10]</sup>.

### 1.3.2 Mikroextrakce tuhou fází

Mikroextrakce tuhou fází SPME (z angl. solid phase microextraction) je modifikovaná metoda klasické extrakce na tuhé fázi. Jedná se o vrstvu sorbentu nanesenou na křemenném vlákne. Z důvodu možného poškození je vlákno zasunuté v jehle.

Extrakce může probíhat ponořením sorbentu do kapaliny anebo umístěním nad kapalinu, kde se sorbent nasytí těkavými složkami. Hlavní předností této extrakce je možnost přímého spojení s plynovou chromatografií. Bylo však popsáno i využití této extrakce s přímým spojením s kapalinovou chromatografií.

Spojení s plynovou chromatografií je ideální, neboť se složky, které se naborbovaly na sorbent, mohou následně desorbovat zvýšením teploty. Stačí tedy sorbent vložit po extrakci přímo do dávkovacího zařízení<sup>[11]</sup>.

### 1.3.3 Extrakce kapalina-kapalina

Extrakce kapalina-kapalina LLE (z angl. liquid-liquid extraction) je založena na přesunu požadované látky z jednoho rozpouštědla do druhého. Vždy platí pravidlo, že obě použitá rozpouštědla jsou navzájem nemísitelná, nebo jen částečně mísitelná. Nejčastěji se používá voda v kombinaci s nepolárním organickým rozpouštědlem.

Extrakce se skládá ze dvou kroků. Prvním krokem je míchání, na který navazuje vlastní separace. Míchání je velice důležitý parametr, který je nutno optimalizovat, neboť velká hodnota otáček míchadla může negativně ovlivnit účinnost extrakce<sup>[12]</sup>.

### 1.3.4 Extrakce jednou kapkou

Extrakce jednou kapkou SDME (z angl. single drop microextraction) je poměrně novou metodou, jejíž objevení předcházela snaha minimalizovat klasickou extrakci kapalina-kapalina spolu se zvýšením obohacovacího faktoru a možností zmírnit možné interference matrice vzorku.

Princip extrakce je ten, že na špičce stříkačky je ponechána mikropapka organického rozpouštědla, do které jsou po určité době za dané teploty extrahovány látky ze vzorku. Po

extrakci vzorku je kapka zasunuta do stříkačky a následně analyzována vhodně zvolenou metodou.

Jedná se o levnou metodu, vyznačující se snadnou manipulací při extrakci. Také bývá označována jako metoda takřka bez použití rozpouštědla. Je schopná vysokého obohacení vzorku a snadno jí lze propojit se separačními metodami<sup>[13]</sup>.

### 1.3.5 Extrakce nadkritickou tekutinou

Extrakce nadkritickou tekutinou SFE (z angl. supercritical fluid extraction) je metoda určená k extrakci pevného vzorku. Od ostatních metod se liší tím, že pro svojí funkci využívá tekutinu, nejčastěji oxidu uhličitého, v jeho nadkritické stavu.

Nadkritická tekutina, je takový stav materiálu, který se nachází v oblasti nadkritické teploty (taková teplota, při které nelze převést plyn na kapalinu) a nadkritického tlaku (minimální hodnota tlaku pro zkapalnění plynu při jeho kritické teplotě). Tekutina v tomto stavu se chová jako kapalina a zároveň jako plyn s tou výhodou, že spojuje vlastnosti obou skupenství.

Do nadkritické oblasti lze převést teoreticky každou sloučeninu, v praxi se však nejčastěji využívá oxid uhličitý. Má totiž snadno dosažitelný kritický bod, je netoxický a levný.

Velkou předností všech využívaných látek pro tento druh extrakce je to, že změnou tlaku a teploty lze měnit rozpouštěcí sílu, a tím určovat selektivitu extrakce.

Výhodou extrakce nadkritickou tekutinou je rychlost, jakou extrakce probíhá oproti jiným metodám. Řádově extrakce probíhá v minutách až desítkách minut<sup>[14]</sup>.

### 1.3.6 Extrakce pomocí Soxhletova přístroje

Dalším typem extrakce pro pevné vzorky, kdy se žádaná složka extrahuje do kapalné fáze, je extrakce pomocí Soxhletova přístroje. Název je odvozen od aparatury, ve které se extrakce provádí.

Nejdříve se navážený vzorek vloží do patronky, do níž během extrakce neustále kondenzuje rozpouštědlo, které vymývá jednotlivé složky vzorku dle rozpustnosti. Rozpouštědlo s rozpouštěnými složkami vzorku se následně vrací do varné patronky, kde se celý proces opakuje tak dlouho, dokud nejsou cílené složky vyextrahovány v dostatečném množství. Je důležité mít na paměti, že izolované složky musí být stabilní při teplotě varu použitého rozpouštědla<sup>[15]</sup>.

## 1.4 Výzkum v oblasti extrakčních technik

Již bylo řečeno, že extrakční krok je v podstatě tím nejdůležitějším krokem vedoucí ke správnému analytickému stanovení. Z tohoto důvodu se většina vědeckých publikací, věnující se stanovení aromatických nitrosloúčenin, z velké části zabývá i optimalizací zvolené extrakční techniky.

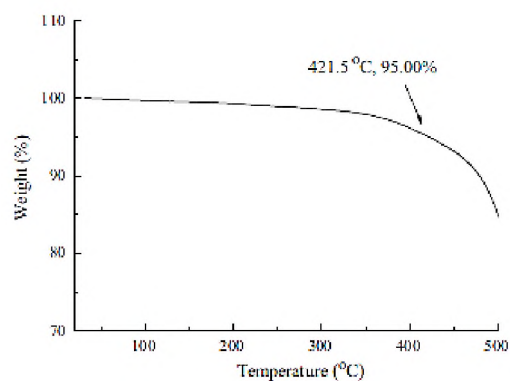
Pro příklad těchto prací lze zmínit D. DeTata a spol.<sup>[16]</sup> z Americké akademie forenzních věd, kteří porovnávali různé stírací materiály pro získání residuálních sloučenin anorganických i organických výbušnin. I. Ungrádová a spol.<sup>[17]</sup> z Masarykovi Univerzity porovnávali známé extrakční techniky pro izolaci výbušnin a jejich residuů. P. Bajarová a spol.<sup>[18]</sup> z Univerzity Pardubice porovnávali extrakci nadkritickou tekutinou a extrakci pomocí Soxhletova přístroje pro izolaci nitrosloúčenin. S. Lordel a spol.<sup>[19]</sup> z Ústřední policejní laboratoře v Paříži zkoumali selektivní extrakci aromatických nitrosloúčenin za využití molekulárně potlaštěného křemičitého sorbentu. M. V. Galaburda a spol.<sup>[20]</sup> z Ukrajinské Národní akademie věd využili pro sorpci výbušnin extrakci tuhou fází pomocí Ni-Co-grafitového sorbentu jakožto nový materiál pro zlepšení efektivity celého procesu extrakce.

## 1.5 Metoda GC/MS pro stanovení aromatických nitrosloúčenin

Výzkum jde stále dopředu a velký zájem o výbušniny vedl i k vypracování několika prací, jak extrahovat residua po jejich detonaci a jejich následnému stanovení pomocí metody GC/MS (plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií).

V roce 2014 G. Zhang a spol.<sup>[21]</sup> vyvinuli SPME extrakci na bázi grafenu pro identifikaci stopových množství pěti sloučenin nitrobenzenů pomocí GC/MS. Stanovení bylo provedeno na dvou vzorcích, a to na jezerní vodě a na vzorku půdy. Nejdříve však museli připravit sorbent na bázi grafenu pro extrakci, kdy postup byl následný. Nejdříve byl připraven gel grafenu, složeného z dalších látek jako dichlormethan, methyltrimethoxysilan, polydimethylsiloxan a kyselina trifluoroctová. Následně ocelový drátek, předem namočený v kyselině fluorovodíkové, byl postupně namáčen do tohoto gelu.

Grafenová vrstva má velice dobrou teplotní stabilitu, jak zobrazuje obrázek č. 1, při 421 °C však

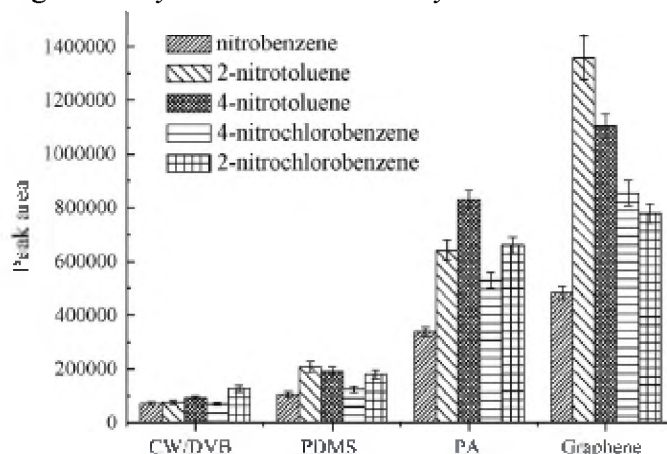


Obrázek 1 – Úbytek hmotnosti sorbentu v závislosti na teplotě [21]

dochází k hmotnostní ztrátě sorbentu. Tato skutečnost ale nepředstavuje problém, neboť experiment byl proveden při 270 °C.

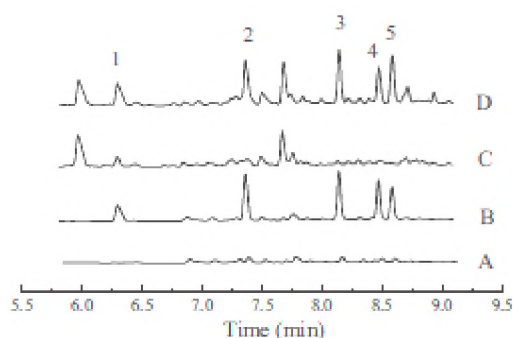
Dále byly optimalizovány pracovní podmínky pro SPME extrakci. Teplota se zvolila 50 °C, čas potřebný pro extrakci byl zvolen 25 minut, koncentrace NaCl byla zvolena 27 % a nakonec čas potřebný pro desorpci byl zvolen 1,5 minuty při 270 °C.

Laboratorně vyrobené vlákno s vrstvou grafenu vykazovalo mnohem vyšší extrakční účinnost, při stanovení nitrobenzenů, oproti jiným komerčně dostupným materiálům. Mezi ně byly testovány tyto zástupci PDMS (Polydimethylsiloxan), CW/DVB (Carbowax/Dibinylbenzen) a PA (Polyakrylát). Skutečnost vyšší extrakční účinnosti je zobrazena na obrázku č. 2. Důvodem vyšší účinnosti může být vysoká pórovitost materiálu nebo přítomnost více delokalizovaných  $\pi$ -elektronů, čím je daná vyšší síla interakcí.



Obrázek 2 – Získané plochy piků jednotlivých nitrobenzenů v závislosti na použitém sorbentu [21]

Výsledný chromatogram je zobrazen na obrázku č. 3. (A) vzorek jezerní vody; (B) jezerní voda + přidané nitrosloučeny; (C) vzorek půdy a (D) vzorek půdy + přidané nitrosloučeny. Metoda je schopna stanovit tyto sloučeniny nitrobenzenů: (1) Nitrobenzen; (2) ortho-Nitrotoluen; (3) para-Nitrotoluen; (4) para-Nitrochlorbenzen a (5) ortho-Nitrochlorbenzen<sup>[21]</sup>.



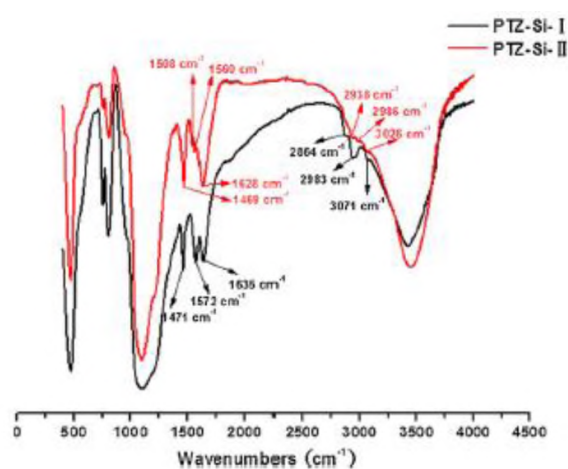
Obrázek 3 – Výsledné chromatogramy čtyř vzorků (A) vzorek jezerní vody; (B) vzorek jezerní vody + přidané nitrosloučeny; (C) vzorek půdy a (D) vzorek půdy + přidané nitrosloučeny/ (1) Nitrobenzen; (2) ortho-Nitrotoluen; (3) para-Nitrotoluen; (4) para-Nitrochlorbenzen a (5) ortho-Nitrochlorbenzen [21]



V roce 2011 X. Peng a spol.<sup>[22]</sup> vypracovali článek zaměřený na přípravu dvou obohacených silikagelů o fenylthiazin jako sorbent pro SPE extrakci a následnou aplikací pro stanovení nitrobenzenových komponent ve vzorcích vody pomocí GC/MS.

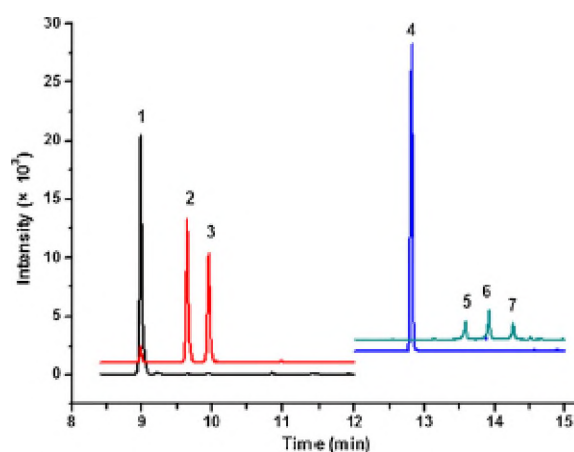
Navrhli dvě metody, jak navázat molekulu fenylthiazinu na silikagel. V prvním případě je fenylthiazin převeden na aminoderivát pro následnou reakci s izokyanátovým silanovým vazebným činidlem, který nakonec reaguje silanovými skupinami na silikagelu. Druhý způsob přípravy je založen na převedení fenylthiazinu na derivát acylchloridu, ten následně reaguje s aminosilanovým vazebným činidlem, který nakonec opět reaguje se silanovými skupinami na silikagelu. Oba připravené sorbenty vykazovaly mnohem vyšší adsorpční kapacitu oproti klasickým sorbentům, jako jsou například C<sup>18</sup> sorbenty a fenylové sorbenty.

Dále byly otestovány jejich extrakční vlastnosti pro nitrobenzenové sloučeniny. Výsledky neukázaly téměř žádné odlišnosti, oba sorbenty vykazovaly téměř 100% účinnost. Avšak jako výhodnější sorbent se zvolil ten, který byl připraven druhým zmiňovaným způsobem. Z důvodu toho, že po změření obou sorbentů pomocí infračervené spektroskopie, vykazoval sorbent připravený prvním způsobem o něco nižší množství vytvořených vazeb, jak zobrazuje obrázek č. 4.



Obrázek 4 – IČ spektrum obou sorbentů (PTZ-Si-I) fenylthiazin navázaný na silikagel prvním způsobem přípravy; (PTZ-Si-II) fenylthiazin navázaný na silikagel druhým způsobem přípravy [22]

Na obrázku č. 5 je zobrazen získaný chromatogram vzorku jezerní vody, (1) ortho-Nitrotoluen; (2) meta-Nitrotoluen; (3) para-Nitrotoluen; (4) Bifenyl; (5) 1,4-Dinitrobenzen; (6) 1,3-Dinitrobenzen a (7) 1,2-Dinitrobenzen<sup>[22]</sup>.



Obrázek 5 – Výsledný chromatogram jezerní vody s uměle přidanými nitrobenzeny (1) ortho-Nitrotoluen; (2) meta-Nitrotoluen; (3) para-Nitrotoluen; (4) Bifenyl; (5) 1,4-Dinitrobenzen; (6) 1,3-Dinitrobenzen a (7) 1,2-Dinitrobenzen [22]

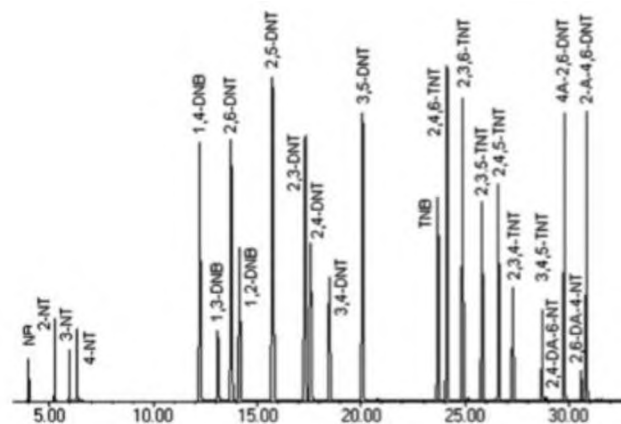
V roce 2011 E. Holmgren a spol.<sup>[23]</sup> vyvinuli novou extrakční metodu pro stanovení výbušnin v půdách s následnou analýzou GC/MS s negativní chemickou ionizací. Extrakce látek ze vzorku půd byla založena na hodinovém míchání ve směsi acetonitrilu a dichlormethanu (50:50) při teplotě 30 °C.

Extrakce se provedla následovně. Vzorek půdy o hmotnosti maximálně 0,6 g byl navážen do čistých skleněných nádobek, následně bylo přidáno 5 ml acetonitrilu a směs byla po dobu 30 minut míchána při teplotě 30 °C. Po této době bylo přidáno 5 ml dichlormethanu a míchání pokračovalo dalších 30 minut. Nakonec byla směs přefiltrována a hned analyzována, nebo uložena při -25 °C.

Acetonitril je přidáván jako první, neboť rozpustí veškerou vodu obsaženou v substrátu. To vede k vytvoření velmi jemné disperze, která zaručuje dobrý kontakt vzorku a rozpouštědla. Následný přídavkem dichlormethanu způsobí to, že se extrahovaná směs stane nemísitelná s vodou. Důsledkem nemísitelnosti organické fáze s vodou je to, že se v extraktu neobjevují žádné soli a hydrofilní látky.

Tento nový způsob extrakce má nespornou výhodu, kterou je jeho jednoduchost a rychlost jakou extrakce probíhá.

Získaný extrakt byl následně zanalyzován pomocí GC/MS s použitím dávkovací metody on-column. Výsledný chromatogram je zobrazen na obrázku č. 6. Metoda je schopná stanovit tyto sloučeniny vyskytující se běžně po odpalu výbušnin, NB (Nitrobenzen), 2-NT (ortho-Nitrotoluen), 3-NT (meta-Nitrotoluen), 4-NT (para-Nitrotoluen), 1,4-DNB (1,4-Dinitrobenzen), 1,3-DNB (1,3-Dinitrobenzen), 2,6-DNT (2,6-Dinitrotoluen), 1,2-DNB (1,2-Dinitrobenzen), 2,5-DNT (2,5-Dinitrotoluen), 2,3-DNT (2,3-Dinitrotoluen), 2,4-DNT (2,4-Dinitrotoluen), 3,4-DNT (3,4-Dinitrotoluen), 3,5-DNT (3,5-Dinitrotoluen), TNB (Trinitrobenzen), 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluen), 2,3,6-TNT (2,3,6-Trinitrotoluen), 2,3,5-TNT (2,3,5-Trinitrotoluen), 2,4,5-TNT (2,4,5-Trinitrotoluen), 2,3,4-TNT (2,3,4-Trinitrotoluen), 3,4,5-TNT (3,4,5-Trinitrotoluen), 4A-2,6-DNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluen) a 2A-4,6-DNT (2-Amino-4,6-Dinitrotoluen), 2,4-DA-6-NT (2,4-diamino-6-Nitrotoluen) a 2,6-DA-4-NT (2,6-Diamino-4-Nitrotoluen)<sup>[23]</sup>.

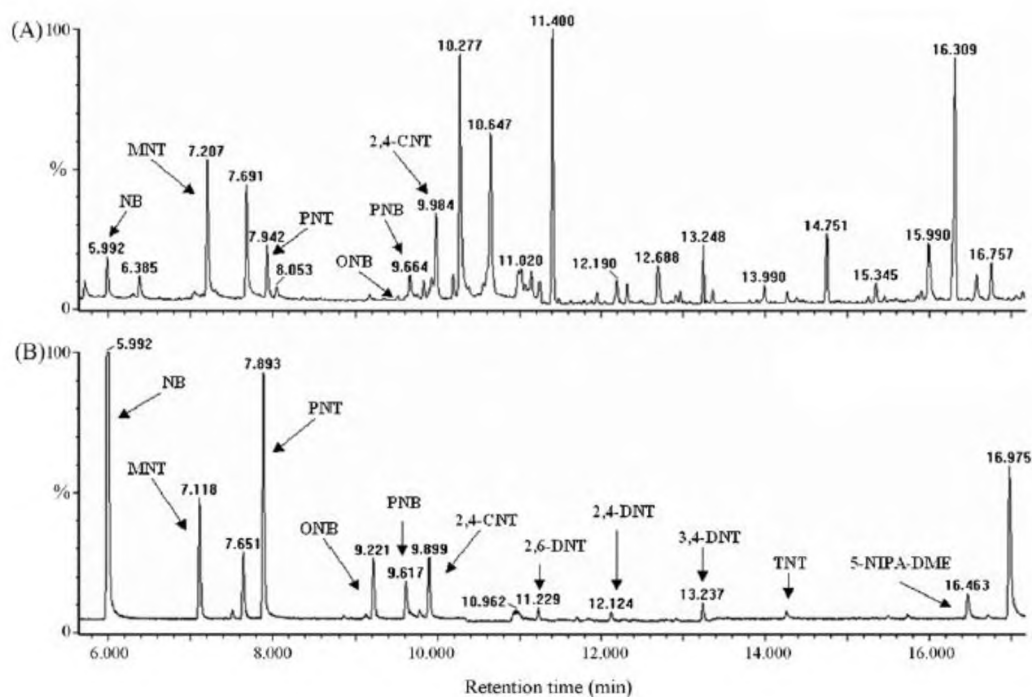


Obrázek 6 – Výsledný chromatogram vzorku půdy s uměle přidávanými nitrosloučeninami [23]

V roce 2007 S. Jönsson a spol.<sup>[24]</sup> vyvinuli metodu pro stanovení aromatických nitrosloučenin ve vzorcích vody a zároveň komplexní matrice, za použití metody GC/MS. Pro kvantifikaci byla použita metoda izotopového ředění využitím vnitřního standardu <sup>13</sup>C. Dále bylo zkoumáno, která metoda extrakce vzorku je nejvhodnější. Pro experiment byly zkoumány SPME a SPE extrakce. Hmotnostní spektrometr využíval elektronové ionizace nebo negativní chemické ionizace.

Při použití SPME extrakce byly zjištěny tyto nejvýhodnější podmínky. Jako nejvýhodnější extrakční vlákno byl nalezen PDMS-DVB materiál (Polydimethylsiloxan-divinylbenzen), 60 minut byl zvolen potřebný extrakční čas a desorpční čas potom 3 minuty. Při použití SPE extrakce byly zjištěny tyto nejvýhodnější podmínky. Jako nejvýhodnější sorbent se projevil sorbent značky NEXUS, jako rozpouštědlo pro promytí sorbentu byl použit acetonitril.

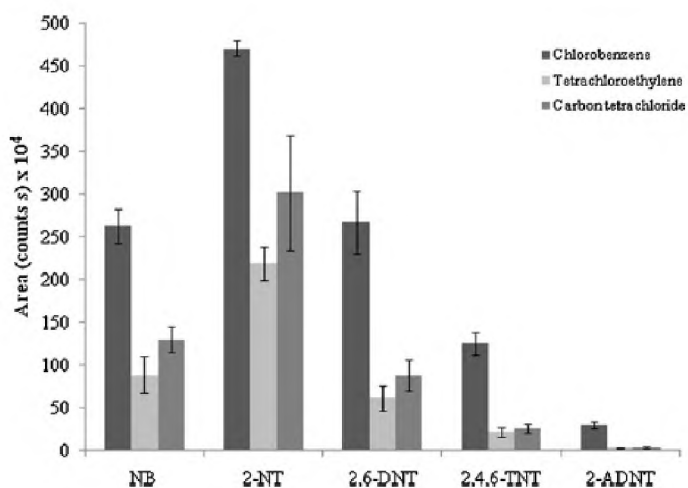
Po optimalizaci se jako výhodnější možnost ukázala SPME extrakce při negativní chemické ionizaci, neboť jejich kombinace vykazovala mnohem vyšší citlivost a zvýšenou selektivitu. Na obrázku č. 7 je získaný chromatogram reálného vzorku, při použití obou metod ionizace a SPME extrakce, (A) elektronová ionizace a (B) negativní chemická ionizace. Metoda je vhodná pro tyto sloučeniny NB, MNT (meta-Nitrotoluen), PNT (para-Nitrotoluen), ONB (2-Nitrobenzaldehyd), PNB (4-Nitrobenzaldehyd), 2,4-CNT (2-Chlor-4-Nitrotoluen), 2,6-DNT, 2,4-DNT, 3,4-DNT, TNT a 5-NIPA-DME (Dimethylester kyseliny 5-Nitrosoftalové)<sup>[24]</sup>.



Obrázek 7 – Výsledný chromatogram reálného vzorku vody s uměle přidávanými nitrosloučeninami (A) SPME + elektronová ionizace a (B) SPME + negativní chemická ionizace [24]

V roce 2011 C. Cortada a spol.<sup>[25]</sup> vyvinuli metodu pro stanovení aromatických nitrosloučenin ve vzorcích vody využitím přímé ultrazvukové disperze a mikroextrakce kapalina-kapalina s následným stanovením pomocí GC/MS. Tato metoda extrakce je založena na tvorbě malých kapiček extrakčního činidla v roztoku vzorku s použitím organického rozpouštědla, které je nemísitelné s vodou. Mezi výhody této techniky patří například jednoduchost, rychlost, malý objem vzorku, nízká cena a vysoký obohacovací faktor.

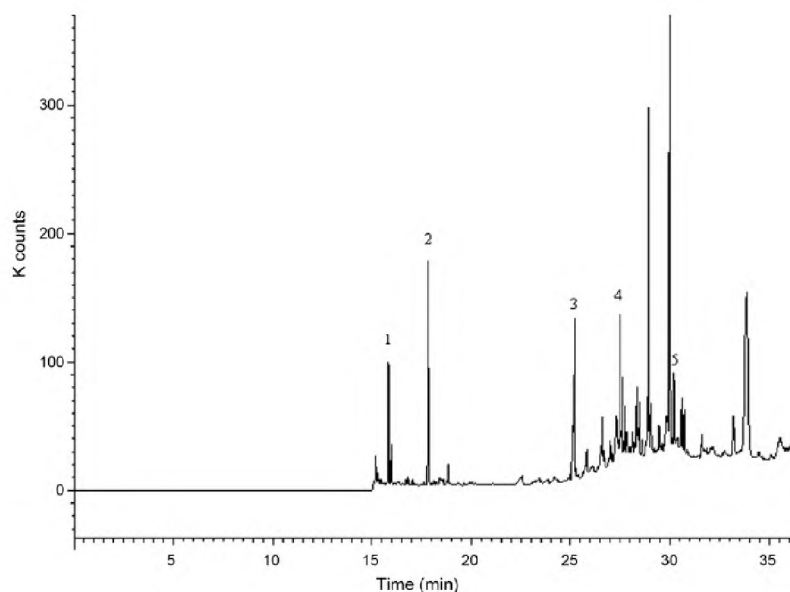
Jeden z nejdůležitějších faktorů pro úspěšnou extrakci kapalina-kapalina, je výběr vhodného rozpouštědla. Ty byly vybírány na základě vyšší hustoty než hustota vody, extrakční schopnosti a chování v systému GC. Byl zkoumán chlorbenzen, tetrachlorethylen a tetrachlormethan. Jako nejlepší rozpouštědlo se ukázal být chlorbenzen, díky jeho aromatickému jádru je u něj možná interakce  $\pi$ - $\pi$  s aromatickými nitrosloučeninami. Čímž se dá vysvětlit vyšší účinnost chlorbenzenu při extrakci. Účinnosti různých zkoumaných rozpouštědel jsou zobrazeny na obrázku č. 8.



Obrázek 8 – Získané plochy piků jednotlivých nitrosloučenin v závislosti na použitém rozpouštědle [25]

Pro optimalizaci dalších faktorů extrakce byla použita matematická metoda (algoritmus) zvaný z anglického jazyka jako D-optimal designs. Výsledky tohoto modelu byly následující: objem chlorbenzenu 20  $\mu$ l, objem vzorku 10 ml, čas potřebný pro extrakci 60 s a výkon 70 W.

Na obrázku č. 9 je zobrazen výsledný chromatogram získaný popsanou metodou. Po optimalizaci extrakčních podmínek a po propojení s GC/MS je metoda velice účinná, rychlá, levná a jednoduchá pro stanovení následujících sloučenin: (1) NB; (2) 2-NT; (3) 2,6-DNT; (4) 2,4,6-TNT a (5) 2-ADNT (2-Amino-4,6-Dinitrotoluen)<sup>[25]</sup>.



Obrázek 9 – Výsledný chromatogram reálného vzorku vody s uměle přidanými nitrosloucheninami (1) NB; (2) 2-NT; (3) 2,6-DNT; (4) 2,4,6-TNT a (5) 2-ADNT [25]

V roce 2001 E. Psillakis a spol.<sup>[26]</sup> porovnávali SPME extrakci a SDME extrakci pro stanovení aromatických nitroslouchenin ve vzorcích vody.

Jako vhodný sorbent pro mikroextrakci na pevné fázi byl zvolen PDMS-DVB materiál, neboť nabízel nejlepší výsledky oproti jiným komerčně dostupným sorbentům. Jako rozpouštědlo pro SDME extrakci byl použit toluen, který poskytoval nejlepší selektivní vlastnosti.

Po analýze pomocí GC/MS byly zjištěny plochy píku jednotlivých stanovovaných nitroslouchenin, jak je vidět z tabulky č. 1, SPME extrakce poskytovala vyšší odezvu. Při dalším porovnání obou metod lze říct, že SPME vyžaduje specializované přístrojové vybavení opatřené vhodně zvoleným sorbentem na vláknu, které mají nemalé pořizovací náklady.

Tabulka 1 – Porovnání získaných ploch píků jednotlivých nitroslouchenin na způsobu extrakce [26]

Nitroslouchenina	Plocha píku ( x 10 <sup>3</sup> )	
	SPME	SDME
<b>2-NT</b>	374,3	109,3
<b>3-NT</b>	397,8	112,7
<b>4-NT</b>	381,5	103,8
<b>1,3-DNB</b>	122,7	55,49
<b>2,6-DNT</b>	237,3	75,96
<b>2,4-DNT</b>	201,9	58,22
<b>TNB</b>	20,23	18,91

<b>TNT</b>	96,77	37,12
<b>4-ADNT</b>	80,48	17,27
<b>2-ADNT</b>	74,97	22,46
<b>Tetryl</b>	9,262	5,977

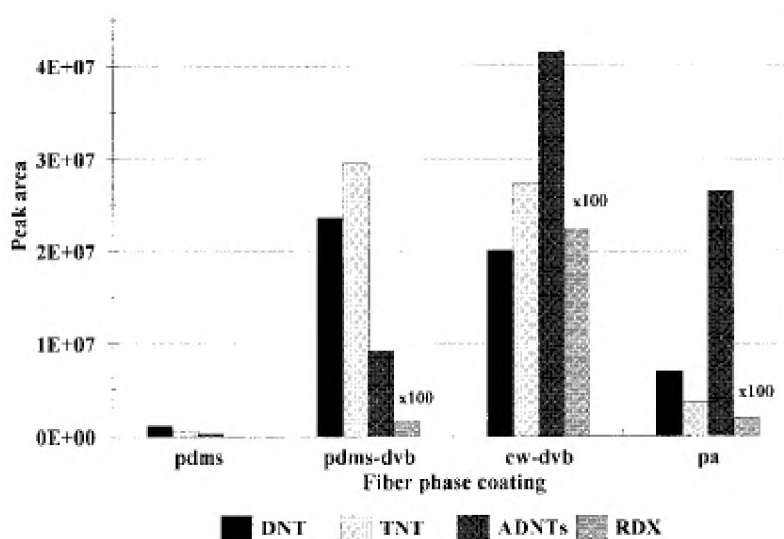
SPME extrakce tak i SDME extrakce mají tu výhodu, že je lze snadno napojit na headspace analýzu, ale SPME má nižší limit detekce pro sledované aromatické nitrosloučeniny.

SDME extrakce vyžaduje více manuálních operací, což může negativně ovlivnit linearitu a přesnost. Obě extrakční možnosti však mají přednost ve své rychlosti, nižší spotřebě rozpouštědel a schopnosti zajistit detekci analytu při nízkých koncentracích. Závěrem bylo doporučeno používat SPME extrakci pro analýzu aromatických nitrosloučenin<sup>[26]</sup>.

Již v roce 1998 popsal S. A. Barshick<sup>[27]</sup> metodu, jak stanovit stopová množství výbušnin ve vzorcích mořské vody pomocí SPME extrakce ve spojení s GC/MS s detekcí iontů pomocí iontové pasti.

Hlavním cílem práce bylo správně zvolit podmínky pro extrakci, jakožto hlavní krok ke správnému stanovení. Byly zkoumány čtyři hlavní parametry, a to typ sorbentu, tloušťka sorbentu, vlastnosti vzorku a vliv míchání.

Pro testování sorbentů byly zvoleny tyto čtyři zástupci, a to PDMS, PA, CW-DVB a PDMS-DVB. Pro každý sorbent byla provedena analýza a její výsledky jsou zobrazeny na obrázku č. 10. Jako nejvhodnější se ukázal být CW-DVB, který vykazoval nejlepší odezvu pro čtyři stanovované látky.



Obrázek 10 – Získané plochy piku pro zkoumané sorbenty [27]

V jiných publikacích bylo zmíněno, že přidavkem soli do roztoku analytu, může dojít ke zvýšení účinnosti extrakce. Toto tvrzení lze aplikovat i pro vzorky mořské vody, avšak zvýšení obsahu soli o 1% nebylo dosaženo žádného zlepšení, proto bylo do vzorku přidána sůl vždy o více než jedno procento.

Čas potřebný pro sorpci jednotlivých složek vzorku na sorbent byl taktéž prozkoumán. Z výsledků vyplynulo že ideální extrakční čas je 10 minut. Celý proces extrakce zároveň probíhal ve vzorku udržovaném při pH 8, kdy nehrozilo jakékoliv poškození sorbentu.

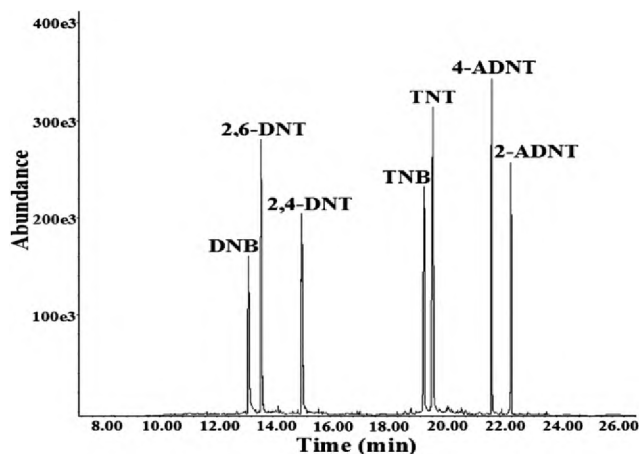
Po optimalizaci podmínek je tato metoda schopná stanovit výbušniny v mořské vodě při nízkých koncentracích v řádech ppt. Metoda byla vyzkoušena pro extrakci 2,4-DNT, TNT, 4-ADNT a RDX (Hexagon)<sup>[27]</sup>.

V roce 2013 popsali M. Fayazi a spol.<sup>[28]</sup> novou metodu mikroextrakce pro získání stopových množství aromatických výbušnin z přírodních vod, využívající vlákna vyrobeného z nanotrubiček uhlíku. Získaná uhlíková nanovrstva byla ukotvena na polymerní membráně.

Jednalo se o třífázovou kapalinovou extrakci složenou z vodné (donorové) fáze, organického rozpouštědla/uhlíkových nanotrubiček (membrána) a organické (akceptorové) fáze, operující metodou přímého vzorkování. Jako akceptor byl zvolen acetonitril a pro membránu potom n-dodekan. Ty totiž splňovali veškeré kladené podmínky, jako je komptabilita s GC/MS systémem pro akceptor a nemísitelnost s vodou pro membránu.

Rychlost míchání extrahovaného roztoku byla také zkoumána, neboť se musela najít optimální hodnota, při které došlo ke zvýšení účinnosti extrakce, ale která by nepoškozovala membránu. Hodnota 700 otáček za minutu, byla zjištěna jako ideální. Současně byla zkoumána i optimální hodnota doby extrakce. Ta byla následně zvolena jako 30 minut. Posledním zkoumaným faktorem byla koncentrace přidané soli, ta byla zvolena 15 %, . Při vyšších hodnotách docházelo k poklesu efektivnosti extrakce, vlivem zvýšené viskozity roztoku.

Tato metoda má přednosti ve své citlivosti, přesnosti, krátké době extrakce a minimální množství použitého rozpouštědla. Na obrázku č. 11 je zobrazen výsledný chromatogram. Metodou lze stanovit tyto látky, 1,3-DNB, 2,6-DNT, 2,4-DNT, TNB, TNT, 4-ADNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluen) a 2-ADNT <sup>[28]</sup>.



Obrázek 11 – Výsledný chromatogram vzorku vody s uměle přidanými nitrosloúčeninami [28]

Již v roce 1988 M. R. Lee a spol.<sup>[29]</sup> zkoumali hodnotu limitu detekce při stanovení TNT pomocí MS. Cílem práce bylo získat co nejnižší hodnotu limitu detekce, při zvoleném způsobu ionizace a vybraném reakčním plynu při chemické ionizaci.

Celkem byly použity tři ionizační módy, a to SCI (pozitivní chemická ionizace), NCI (negativní chemická ionizace) a SEI (elektronová ionizace). Mezi zkoumané reakční plyny byly zařazeny methan, isobutan a amoniak. Jako rozpouštědlo pro TNT byl zvolen aceton.

V tabulce č. 2 je souhrn všech zjištěných hodnot LOD (limit detekce), při různých podmínkách měření.

Kvantifikace byla prováděna v SIM (selektivní monitorování iontů) režimu, jako nejnižší hodnota limitu detekce byla zjištěna 0,020 ng, při použití negativní chemické ionizace a isobutanu jako reakčního plynu. Jako kvantifikátor byl zvolen molekulární iont v hmotnostním spektru o  $m/z$  227<sup>[29]</sup>.

Tabulka 2 – Výsledné hodnoty limitů detekce [29]

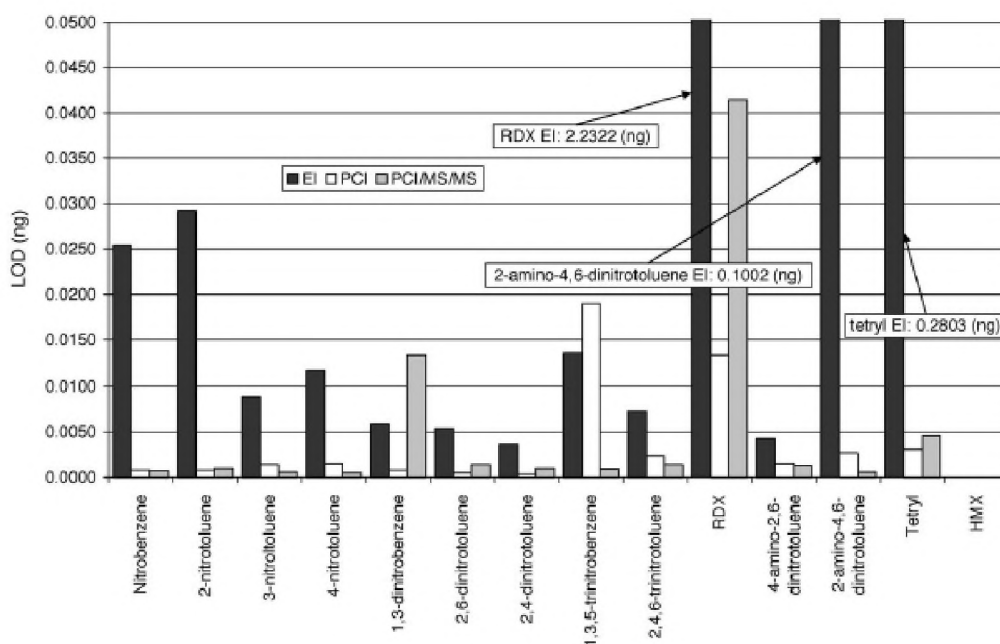
Technika	Reakční plyn		Sledovaný	LOD [ng]
	Typ	Tlak [torr]	Iont [m/z]	
EI			210	38
PCI	CH <sub>4</sub>	1.0	228	8.3
NCI	CH <sub>4</sub>	1.0	227	0.27
PCI	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.0	228	5.8
NCI	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.0	227	0.02
PCI	NH <sub>3</sub>	1.2	168	12
NCI	NH <sub>3</sub>	1.2	227	1.3



V roce 2005 J. K. Perr a spol.<sup>[30]</sup> publikovali článek porovnávající využití GC/MS měřící v režimu pozitivní chemické ionizace a tandemové MS pro analýzu organických výbušnin.

Jako standardní látky pro analýzu byly zvoleny aromatické nitro a aminosloučeniny, spolu s komerčně dostupnými výbušninami. Mezi ně patřil NB, 2-NT, 3-NT, 4-NT, 1,3-DNB, 2,6-DNT, 2,4-DNT, TNB, TNT, RDX, 2-ADNT, 4-ADNT, HMX (Oktogen) a tetryl.

Obě metody spolu s využitím klasické elektronové ionizace byly porovnávány na základě hodnoty limitu detekce, grafické porovnání je zobrazeno na obrázku č. 12. Je vidět, že využitím elektronové ionizace se celkově dosáhne nejnižších hodnot limitů detekce. S využitím pozitivní chemické ionizace a tandemové spektrometrie jsou výsledky téměř stejné pro všechny látky.



Obrázek 12 – Závislost LOD na použitém módu ionizace [30]

Celkově se dá ale zhodnotit tandemová MS jako výhodnější pro analýzu stopových množství, neboť poskytuje vyšší selektivitu a citlivost při analýze environmentálních vzorků. Vzorky odebrané po výbuchu mohou být analyzované bez potřeby zakoncentrování a vyčištění, čímž se mnohonásobně zkracuje čas potřebný pro celkovou analýzu. Zároveň se tak snižuje šance kontaminace vzorku<sup>[30]</sup>.

V roce 2009 O. L. Collin a spol.<sup>[31]</sup> popsali dvě metody pro analýzu výbušnin zakládající se na použití GC/MS s negativní chemickou ionizací.

Analýza devíti zástupců nitrosloúčenin byla provedena za použití dvou odlišných podmínek. První byla klasická separace využívající kvadrupólovou iontovou past v módu SRM (sledování

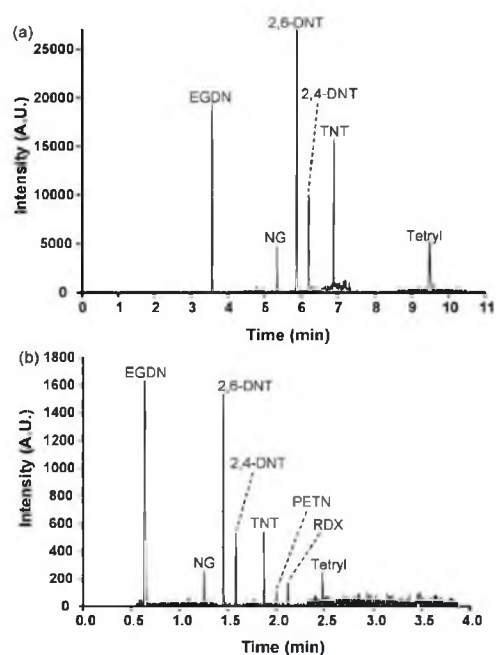
vybrané reakce). Tato možnost poskytovala hodnotu limitu detekce v rozmezí 0,8-280 pg a čas potřebný pro separaci byl 10 minut.

Druhou možností byla rychlá separace v kombinaci s rychlejší metodou kolize. Té se dosáhlo pomocí CID (kolizně indukované kolize). Zde se čas potřebný pro separaci pohyboval pod 3 minuty a dosažená hodnota limitu detekce byla v rozmezí 0,5-5 pg.

Na obrázku č. 13 jsou zobrazeny chromatogramy získané oběma způsoby, (A) chromatogram změřený v módu SRM a (B) chromatogram změřený v módu CID. Na první pohled je viditelné že se podařilo stanovit všechny používané látky, které byly zvoleny jako standardy.

Metodou lze stanovit 2,6-DNT, 2,4-DNT, TNT, EGDN (Ethylenglykol dinitrát), NG (Nitroglycerin), PETN (Pentrit), RDX a Tetryl.

Z důvodu kratšího času analýzy a nižšího limitu detekce se druhá metoda využívající CID zvažuje jako možná standardní metoda pro rutinní environmentální analýzy<sup>[31]</sup>.



Obrázek 13 – Získané chromatogramy standardní směsi nitrosloučenin (A) SRM a (B) CID

V roce 2011 K. E. Gregory a spol.<sup>[32]</sup> porovnávali dvě metody z hlediska jejich citlivosti pro stanovení stopových množství organických nitrosloučenin. Mezi tyto metody patřila GC s detektorem elektronového záchytu a GC/MS vybavená kvadrupólem v režimu SIM (selektivní monitorování iontů). Zároveň byly porovnávány účinnosti dvou chromatografických kolon při použití GC s detektorem elektronového záchytu, a to kolony značky (1) Agilent 125-501J (délka 5 m, průměr 0,25 mm a tloušťka náplně 0,25  $\mu\text{m}$ ) a (2) Restek 15067-119 (délka 6 m, průměr 0,53 mm a tloušťka náplně 1,5  $\mu\text{m}$ ).

Jako standardy byly použity nejběžnější aromatické nitrosloučenin, jako NB, NT, 2,6-DNT, 1,3-DNB, 2,4-DNT, TNT, TNB, 4-ADNT, 2-ADNT a RDX. Porovnáním obou metod z hlediska jejich citlivosti, bylo dosaženo za pomoci hodnoty LOD, která byla napočítaná vždy pro každou látku. Jednotlivé hodnoty jsou zobrazeny v tabulce č. 3.

Výsledky lze shrnout takto. Použití GC s detektorem elektronového záchytu poskytuje zlepšení citlivosti v rozmezí 30-250x pro RDX, dinitroaromatické a trinitroaromatické sloučeniny oproti druhé testované metodě.

Zatímco použití GC/MS vybavená kvadrupólem poskytuje zlepšení citlivosti v rozmezí 2-10x pro mononitrované aromatické sloučeniny, zároveň však spojením s hmotnostní spektrometrií oproti klasické plynové chromatografii umožňuje detekovat cílené analyty ve složitých směsích a identifikaci jednotlivých separovaných složek<sup>[32]</sup>.

Tabulka 3 – Porovnání hodnot LOD obou technik pro vybrané nitrosloučeniny [32]

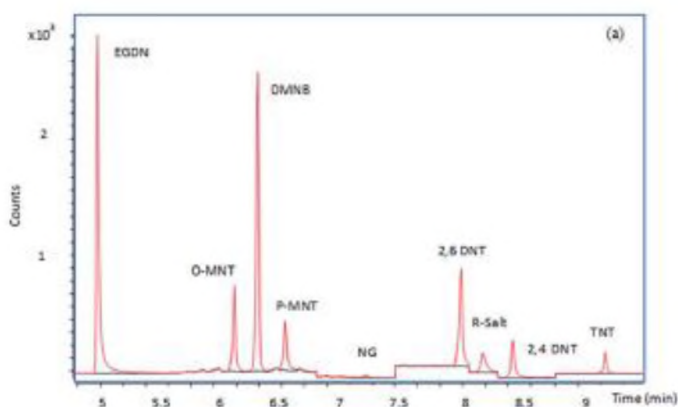
Látka	GC kolona	GC	GC/MS
		LOD	LOD
NB	1	42,9	3,16
	2	36,6	
2NT	1	45,5	2,43
	2	28,0	
3NT	1	34,1	3,95
	2	24,2	
4NT	1	52,5	5,50
	2	19,6	
DNB	1	1,71	24,8
	2	2,13	
2,6DNT	1	1,19	29,0
	2	0,93	
2,4DNT	1	1,26	15,5
	2	1,06	
TNB	1	2,39	58,3
	2	2,54	
TNT	1	5,88	75,5
	2	3,09	
RDX	1	1,22	109,0
	2	2,26	
4AmDNT	1	0,95	53,5
	2	0,98	
2AmDNT	1	1,70	66,5
	2	2,48	

V roce 2018 D. Marder a spol.<sup>[33]</sup> publikovali upravenou metodu GC/MS využívající dávkování větších objemů než klasické metody. Metoda byla navržena pro stanovení stopových množství analytů.

Jeden ze zásadních parametrů, který byl potřeba vyřešit byl, výběr vhodného rozpouštědla. Vycházeli z různých vědeckých publikací, následně byly zvoleny pro první pokusy běžná rozpouštědla jako ethylacetát, methanol, ethanol a acetonitril. Ty nakonec ale nebyly použity z důvodu jejich průměrné těkavosti, která brání analýze těkavějších sloučenin. Navíc dalším omezením jsou malé rozpustnosti polárních rozpouštědel (methanol a acetonitril) na nepolárních stacionárních fázích. Směs acetonu a methylterc-butyletheru v poměru 1:4 se ukázala být jako nejlepší volba rozpouštědla.

Jedná o metodu využívající dávkování 20  $\mu$ l extrahovaného vzorku výbušnin. Po optimalizaci veškerých podmínek bylo dosaženo limitu detekce až 0,1  $\mu$ g/ $\mu$ l. Celkově se jedná o postupné dávkování objemu do upravené dvojité kolony, využívající vybraného teplotního programu. Hmotnostní spektrometr pracuje v módu negativní chemické ionizace.

Metoda byla vyzkoušena na standardním vzorku vybraných výbušnin a bylo zjištěno, že každá sloučenina se ve směsi dá spolehlivě stanovit při koncentraci 0,5ng/g. Mezi vybrané sloučeniny patřily 2,4-DNT, 2,6-DNT, NT, TNT, NG, EGDN, DMNB (2,3-Dimethyl-2,3-Dinitrobutan) a tzv. R-sůl. Na obrázku č. 14 je zobrazen chromatogram standardní směsi nitrosloučenin<sup>[33]</sup>.



Obrázek 14 – Získaný chromatogram standardní směsi nitrosloučenin [33]

## 1.6 Další metody pro stanovení aromatických nitrosloučenin

I když se tato práce zabývá stanovením aromatických nitrosloučenin pomocí metody GC/MS, existují i jiné instrumentální metody pro stanovení této skupiny chemických látek. Je samozřejmé, že každá metoda má své výhody oproti jiným metodám, ale zároveň si nese i své nevýhody. Pro výběr nejvhodnější metody se musí vždy zvážit veškeré faktory, se kterými se při identifikaci můžeme setkat.

První možnost není v pravém slova smyslu instrumentální metoda, neboť se jedná o využití speciálně vycvičených psů a jejich vynikajících čichových vlastností. Lidstvo odjakživa využívalo psy k nejrůznějším účelům (cvičení psů pro lovení zvěře, letištní kontroly a hledání ztracených osob při přírodních katastrofách). Největší význam přišel během druhé světové války, kdy se začali cvičit pro lokalizaci výbušnin. Bylo vypracováno několik publikací zabývajících se využitím psů pro tyto čely, ale i když každá publikace podává trochu jiné výsledky, zůstává nadále zřejmě, že využití psů jako tzv. psí detektory, je jedna z nejrychlejších a nejvšestrannější použitelných metod<sup>[34]</sup>.

Již nějakou dobou je známá metoda pro detekci stopových množství výbušnin při letištních kontrolách, zvaná jako iontová mobilní spektrometrie. Charakterizuje se nízkým limitem detekce, který je způsobem efektivností ionizačního procesu (často využívá chemickou ionizaci za atmosférického tlaku, při negativní polaritě). Tato metoda funguje na principu, že odpařený vzorek je převeden na jednotlivé ionty a ty jsou následně charakterizovány podle jejich mobility ve slabém elektrickém poli. Metoda není příliš rozšířená. Bránilo tomu hlavně nedokonalé odpaření vzorku, čímž se následně dostávaly nepřesné výsledky. Dalšími nevýhodami, které lze uvést jsou například velikost zařízení a vysoké pořizovací náklady<sup>[35]</sup>.

Další metodou, která v posledních letech nachází čím dál větší využití v oblasti veřejné bezpečnosti, je rentgenová difrakční topografie XDI (z angl. X-ray diffraction imaging). I když hlavní použití této metody je z velké části ve zdravotnictví. Empirickým měřením bylo zjištěno, že difrakční vzorce výbušnin po jejich změření, obsahují určité prominentní píky. Které lze využít ke spolehlivé identifikaci výbušnin. Metoda je poměrně dost citlivá k velké škále známých výbušnin. Má však jeden zásadní problém, že při kontrolách naměří přítomnost výbušniny (v zavazadlech), i když žádná výbušnina není přítomná. Některé zdroje dokonce uvádí, že při 30 % kontrol dojde k nesprávné identifikaci zavazadel<sup>[36]</sup>.

## 1.7 Isobutan jako reakční plyn

Methan byl prvním reakčním plynem, který se použil při vývoji chemické ionizační techniky a i na dále patří mezi nejčastěji používaný reakční plyn. Při jeho použití vznikají ionty  $[\text{CH}_5]^+$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$  a  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ , které jsou schopné reagovat s téměř každou organickou sloučeninou. I když jsou ověřeny i jiné plyny, jejichž použití slibuje lepší výsledky (amoniak a isobutan), zůstává methan nadále nejoblíbenější volbou<sup>[37]</sup>.

Isobutan se často označuje jako nejlepší alternativa methanu, když je potřeba docílit maximálního analytického signálu. Vysvětlením by mohla být skutečnost, že reaktivní ionty isobutanu mají vyšší protonovou afinitu než reaktivní ionty methanu. Fragmentace analytu je po přenosu protonu snížena nebo eliminována a četnost molekulárního iontu je zvýšena. Isobutan je používán pro aplikace, kde je nutné identifikovat protonovanou molekulu analytu a pro maximální citlivost.

Avšak existují dva důvody, proč isobutan zcela nenahradil methan, i přes jeho uvedené výhody. Na rozdíl od methanu je měření při chemické ionizaci závislé na tlaku reakčního plynu v iontovém zdroji. Ion  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$  reaguje s  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  na ion  $[\text{t-C}_4\text{H}_9]^+$ , změna tlaku přímo ovlivňuje množství reagujících iontů, což následně způsobí vznik různých fragmentů. A jelikož moderní přístroje neměří tlak reakčního plynu v iontovém zdroji, je téměř nemožné použít stejné podmínky měření na jiném přístroji a očekávat stejné výsledky.

Druhým, mnohem významnějším důvodem je ten, že isobutan mnohem více znečišťuje iontový zdroj než methan, čímž zkracuje jeho životnost. Za použití methanu lze pracovat v řádech týdnů až měsíců, zatímco s použitím isobutanu jen v řádech maximálně dnů. To je nepraktické pro laboratoře a rutinní analýzy.

Jedna z prací zkoumající využití isobutanu jako reakčního plynu po chemickou ionizaci při stanovení nikotinu, TNT a RDX, byla publikována v roce 2016 od G. A. Newsome<sup>[38]</sup>.

### 1.7.1 Isobutan při pozitivní chemická ionizace

Použití čistého isobutanu jako reakčního plynu vedlo k rychlému poškození filamentu do dvou dnů. Směs isobutanu a argonu dávala podobný analytický signál jako čistý isobutan, ale bez rychlého poškození filamentu.

Dále byly zkoumány různé koncentrace isobutanu v argonu. Pro všechny koncentrace nad 0,1 % platilo, že se v hmotnostních spektrech objevovaly ionty  $\text{MH}^+$ ,  $[\text{M}+\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ,  $[\text{M}+\text{C}_3\text{H}_7]^+$  a  $[\text{M}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$ . Při použití čistého isobutanu byl získán 2,3x větší signál molekulárního iontu než

při použití methanu a 3x větší signál protonovaného iontu. Fragmentace molekulárního iontu byla také 3x snížena oproti methanu.

Použití směsi argonu s 10 % i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> nejevilo žádné velké rozdíly oproti použití čistého isobutanu. Po snížení koncentrace isobutanu na 5 % došlo také ke snížení signálu aduktových iontů. Celkově by se dalo říct, že koncentrace isobutanu 1 % je minimální koncentrací, při které lze dosáhnout zlepšení analytického signálu [38].

### 1.7.2 Isobutan při negativní chemické ionizaci

Nestabilita signálu při použití čistého isobutanu se projevila mnohem výrazněji než při měření s pozitivní chemickou ionizací, což by také mohlo znamenat rychlejší poškození filamentu.

Při zkoumání různých koncentrací isobutanu bylo zjištěno že všechny poskytovaly velice reprodukovatelný signál na rozdíl od pozitivní chemické ionizace, kde pod koncentrací 0,1 % již nebylo možno dostat žádný signál.

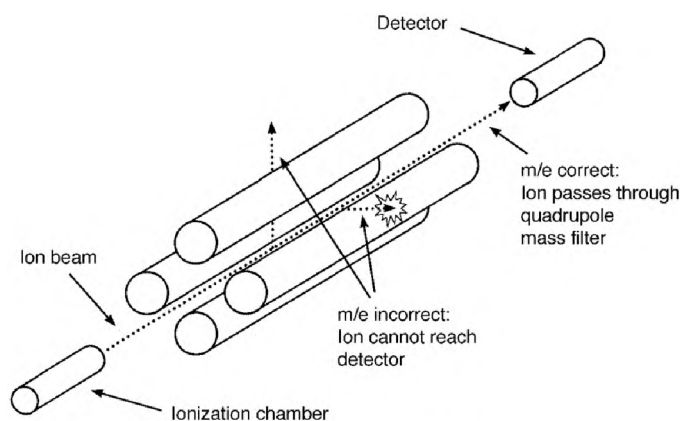
Pro stanovení TNT a RDX byl nejlepší výsledek získán při koncentraci isobutanu 1 %, kdy došli k navýšení analytického signálu 3,6x pro TNT a 5,4x pro RDX v porovnání s využitím methanu [38].

## 1.8 Využití kvadrupólu

V rámci následující kapitoly bude popsán jeden hmotnostní analyzátor, který byl použit při experimentech popsaných v praktické části diplomové práce. Jedná se o trojitý kvadrupól. V hmotnostní spektrometrii využívá celá řada analyzátorů (magnetický sektorový analyzátor, iontová past, průletový analyzátor a orbitrap), které mají své výhody i nevýhody. Nadále však platí, že nepoužívanějším pro spojení s GC je již zmiňovaný kvadrupól <sup>Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.</sup>.

Jedná se o zařízení sestavené ze čtyř kruhových tyčí přibližného průměru 20 až 30 cm. Při analýze je na dvě protilehlé tyče vloženo kladné stejnosměrné napětí a na zbylé dvě protilehlé tyče záporné stejnosměrné napětí. Zároveň je na celý systém vloženo vysokofrekvenční střídavé napětí. Ionty jsou přivedeny do kvadrupólu a zde začínají oscilovat. Pro určitou hodnotu napětí a amplitudy jsou stabilní oscilace pouze pro určité ionty s danou hodnotou m/z. Těmto iontům, kterým tato oscilace odpovídá, kvadrupól propustí dál na detektor. Ostatní ionty jsou zachyceny na tyčích. Plynulou změnou napětí a amplitudy jsou postupně propouštěny další ionty [40].

Zjednodušené schéma je zobrazeno na obrázku č. 15.



Obrázek 15 – Schéma kvadrupólu [41]

### 1.8.1 Trojitý kvadrupól

Klasický kvadrupól je oblíbený pro svoji jednoduchost a nízkou cenu. Existuje ale i zapojení několika kvadrupólů za sebou, nejčastěji jako trojitý kvadrupól. Toto zapojení se vyznačuje vysokou citlivostí, specificitou a robustností při analýzách vzorků. První a třetí kvadrupól funguje jako hmotnostní analyzátor a druhý jako kolizní cela, kde dochází ke srážkám iontů z prvního kvadrupólu, tzv. prekurzorové ionty, s molekulami kolizního plynu (nejčastěji dusík či argon). Tyto srážky vedou ke zvýšení vnitřní energie iontů, což má za následek jejich fragmentaci na menší ionty, tzv. produktové ionty. Ty jsou následně analyzovány ve třetím kvadrupólu<sup>[40]</sup>.

Celkově má použití trojitého kvadrupólu několik výhod oproti jednoduchému kvadrupólu. V první řadě se vyznačuje vyšší citlivostí při měření. Vyšší hodnota signál-šum, umožňující lepší kvantifikaci při nízkých koncentracích. Přesnější identifikace složek a v neposlední řadě i širší lineární interval kvantifikace<sup>[42]</sup>.

Další výhodou trojitého kvadrupólu, je jeho schopnost pracovat v různých měřicích režimech. První čtyři jsou popsány v následujících odstavcích a schematicky znázorněny na obrázku č. 16. Další jsou popsány v experimentální části.

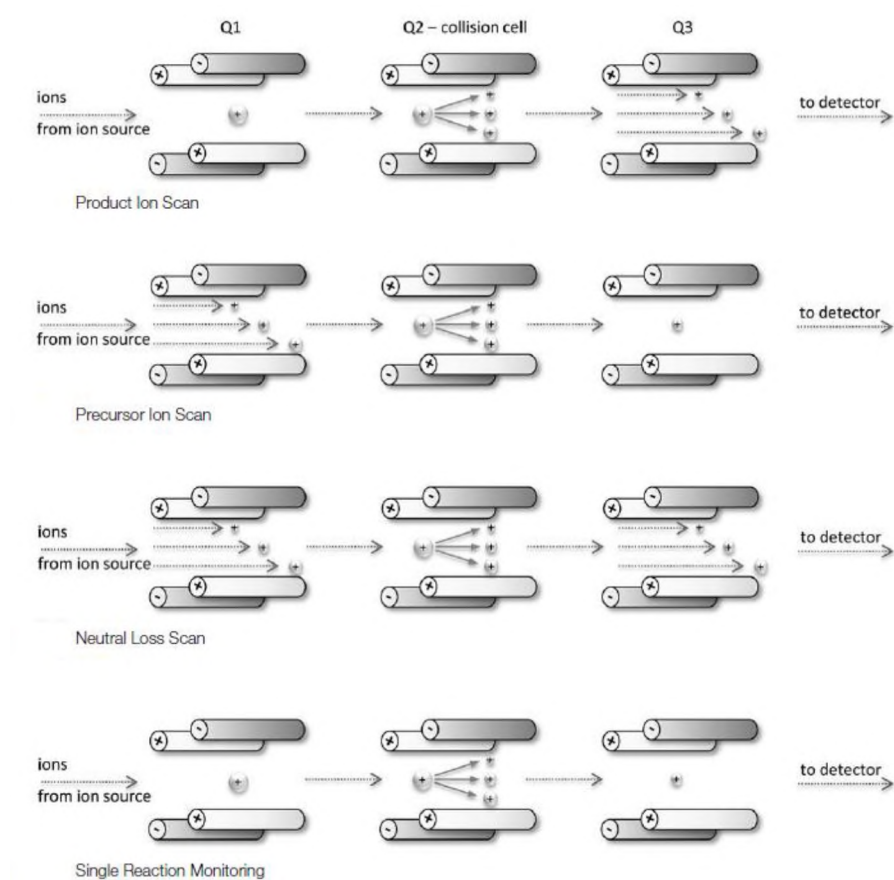
Sken produktových iontů, kdy první kvadrupól je nastaven na propuštění přesně definovaného iontu o zvolené hodnotě  $m/z$ . Ten je následně ve druhém kvadrupólu fragmentován a všechny fragmenty jsou následně propuštěny přes třetí kvadrupól. Tímto režimem lze získat kompletní informaci o fragmentaci vybraných iontů.

Sken prekurzorových iontů, kde je situace opačná. Prvním kvadrupólem jsou postupně propuštěny všechny ionty, ve druhém kvadrupólu dochází k jejich fragmentaci a třetí kvadrupól je nastavený na přesnou hodnotu  $m/z$ , kterou dále propouští. Tento režim je vhodný pro analýzu skupin látek se stejnou funkční skupinou, se kterými jsou spojeny typické fragmentační cesty.



Sken neutrální ztráty, kdy první a třetí kvadrupól skenují současně ionty s konstantní diferencí  $m/z$  (neutrální fragmenty). Obdobně jako v předchozím případě se zde analyzují chemické sloučeniny podobné struktury. Dále se tohoto režimu využívá, pokud se při analýze vzorku použije derivatizační krok. Jehož použitím se zavedou určité funkční skupiny do molekuly stanovované látky, za účelem zvýšení ionizace (citlivosti).

Sledování rozpadu iontu v tomto módu je první kvadrupól nastavený na výběr prekurzorového iontu, který je následně ve druhém kvadrupólu fragmentován při určité energii s předpokladem dosažení co největší intenzity produktu, který je následně třetím kvadrupólem propuštěn dál<sup>[40]</sup>.



Obrázek 16 – Schématické znázornění měřících režimů trojitého kvadrupólu [40]

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité chemikálie

Pro přípravu standardních roztoků byly použity chemikálie uvedené v tabulce č. 4.

Tabulka 4 – Seznam použitých chemikálií

Látka	Označení	Dodavatel
<b>Nitrobenzen</b>	NB	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>o-Nitrotoluen</b>	o-NT	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>m-Nitrotoluen</b>	m-NT	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>p-Nitrotoluen</b>	p-NT	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>1,3-Dinitrobenzen</b>	1,3-DNB	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>2,6-Dinitrotoluen</b>	2,6-DNT	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>1,2-Dinitrobenzen</b>	1,2-DNB	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>2,4-Dinitrotoluen</b>	2,4-DNT	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>3,4-Dinitrotoluen</b>	3,4-DNT	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>2-Methyl-5-Nitroanilin</b>	2M-5NA	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>Trinitrobenzen (1,3,5-Trinitrobenzen)</b>	TNB	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>Trinitrotoluen (2,4,6-Trinitrotoluen)</b>	TNT	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>1,5-Dinitronaftalen</b>	1,5-DNN	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>1,8-Dinitronaftalen</b>	1,8-DNN	Explosia a.s. (Pardubice)
<b>Acetonitril (čistota 99,9 %)</b>	ACN	Sigma-Aldrich (Německo)
<b>Aceton (čistota 99,9 %)</b>	AC	VWR BDH Chemicals
<b>Methanol (čistota 99,9 %)</b>	MeOH	Sigma-Aldrich (Německo)

## 2.2 Instrumentace

### 2.2.1 Plynový chromatograf ve spojení s hmotnostní spektrometrií

Pro analýzu aromatických nitrosloučenin byl použit plynový chromatograf GC-2010 spojený s hmotnostním spektrometrem GCMS-TQ 8030 od firmy Shimadzu (Kyoto, Japonsko). Součástí přístroje byla také možnost elektronové, tak i chemické ionizace. Jako hmotnostní analyzátor byl použit trojitý kvadrupól. Jako nosný plyn bylo použito Helium od české společnosti Linde s čistotou 5,0. Součástí přístroje byla kapilární kolona značky RTx-TNT o délce 15 metrů, tloušťce filmu 0,20 mikrometrů a průměru 0,18 milimetrů. Pro dávkování vzorků byl použit automatický dávkovač značky AOC-5000 od firmy Shimadzu. Celý přístroj je zobrazen na obrázku č. 17.



Obrázek 17 – Plynový chromatogram s hmotnostním spektrometrem značky Shimadzu

### 2.2.2 Analytické váhy

Pro navažování veškerých chemikálií byly využity analytické váhy značky HR-120-EC od firmy A&D instruments LTD (Japonsko) vážící s přesností na desetiny miligramů. Váhy jsou zobrazeny na obrázku č. 18.



Obrázek 18 – Analytické váhy značky HR-120-EC

### 2.2.3 Vortex a ultrazvuková lázeň

Pro extrakce bylo využito Vortexu značky yellow line TTS 2, od společnosti IKA (Čína) a Ultrazvukové lázně značky Sonorex od společnosti Bandelin (Německo). Vortex je zobrazen na obrázku č. 19 a ultrazvuková lázeň na obrázku č. 20.



Obrázek 19 – Vortex značky yellow line TTS 2



Obrázek 20 – Ultrazvuková lázeň značky Bandelin

### 2.2.4 Odstředivka

Kromě vortexu a ultrazvukové lázně byla využita pro analýzu reálných vzorků také odstředivka značky Spectrafuge 16M od společnosti Labnet (USA). Odstředivka je zobrazena na obrázku č. 21.



Obrázek 21 – Centrifuga značky Spectrafuge 16M

### 2.3 Optimalizované separační podmínky

Nejprve bylo nutné optimalizovat pracovní podmínky separace. Pro tento účel byl připraven zásobní roztok všech látek o koncentraci 5000 mg/l, navážením přesného množství 25 mg každé látky do 5ml odměrné baňky. Z toho roztoku bylo odebráno napočítané množství potřebných pro získávání roztoku o koncentraci 100 mg/l.

Tento roztok byl proměřen pomocí GC/MS v režimu SCAN s ionizačním módem SEI, neboli simultánní elektronové ionizace. V tomto uspořádání byly hledány podmínky, při kterých docházelo k separaci s potřebným rozlišením v přijatelném čase.

Nalezené optimální podmínky spolu s použitým teplotním programem jsou uvedeny v tabulce č. 5, 6 a 7.

Tabulka 5 – Použité podmínky pro plynový chromatograf

GC parametry	
<b>Teplota nástřiku</b>	180 °C
<b>Mód kontroly průtoku</b>	lineární rychlost
<b>Lineární rychlost</b>	30 cm/s
<b>Oplach septa</b>	3,0 ml/min
<b>Dělicí poměr</b>	5
<b>Dávkovaný objem</b>	1 µl

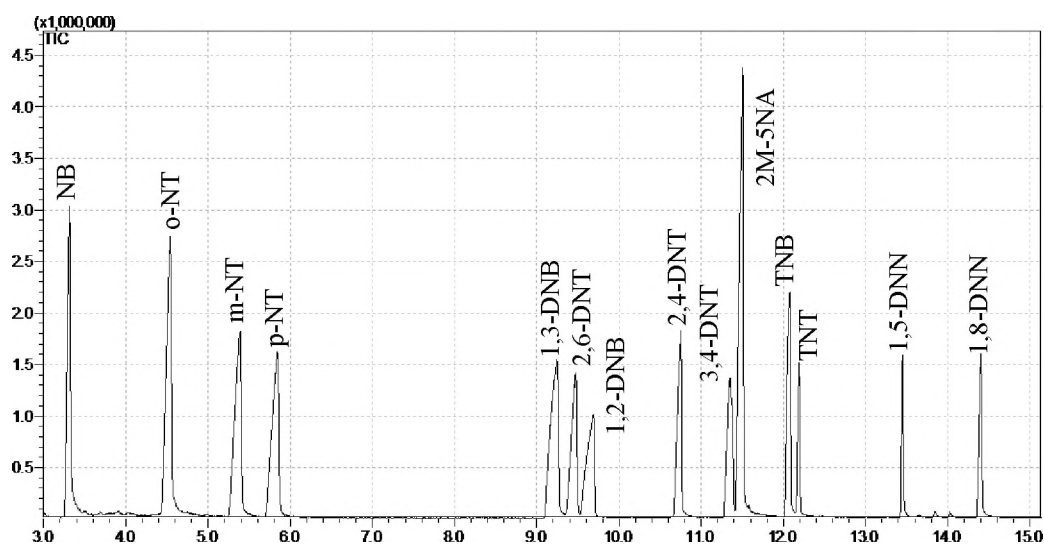
Tabulka 6 – Použité podmínky pro hmotnostní spektrometr

MS parametry	
Teplota iontové zdroje	200 °C
Teplota rozhraní	200 °C
Doba měření	2,5 min. až 15 min.
Hodnoty měřených hodnot m/z	50 až 230

Tabulka 7 – Použitý teplotní program

Teplotní program		
Teplotní nárůst [°C]	Konečná teplota [°C]	Doba konstantní teploty [min]
-	50	0
50	100	5
40	140	3
30	250	1,5

Získaný chromatogram je uveden na obrázku č. 22. Retenční časy jednotlivých látek jsou uvedeny v tabulce č. 8.



Obrázek 22 – Chromatogram standardního roztoku v ionizačním módu SEI a režimu SCAN

Tabulka 8 – Retenční časy jednotlivých nitrosloučenin

Retenční čas [min]		Retenční čas [min]	
<b>NB</b>	3,314	<b>2,4-DNT</b>	10,750
<b>o-NT</b>	4,540	<b>3,4-DNT</b>	11,353
<b>m-NT</b>	5,385	<b>2M-5NA</b>	11,503
<b>p-NT</b>	5,840	<b>TNB</b>	12,075
<b>1,3-DNB</b>	9,246	<b>TNT</b>	12,192
<b>2,6-DNT</b>	9,473	<b>1,5-DNN</b>	13,449
<b>1,2-DNB</b>	9,684	<b>1,8-DNN</b>	14,400

V přílohách č. 1 až 32 jsou uvedeny hmotnostní spektra všech látek s využitím ionizačního módu SEI a NCI. Všechny spektra měřená při NCI jsou uvedena pro methan jako reakčním plynem.

Použitím isobutanu jako reakčního plynu nevedlo k rozdílným hmotnostním spektrům, a tudíž jejich záznamy nejsou uvedeny. Pouze u 3,4-DNT, TNT, 1,5-DNN a 1,8-DNN byly hmotnostní spektra rozdílná (jiná rozdělení intenzit píků nebo přítomnost jiných píků), a tudíž jsou uvedeny v přílohách.

## 2.4 Využití methanu jako reakčního plynu

Po optimalizaci separačních podmínek pro plynovou chromatografii, při kterých by se všechny látky separovaly s přijatelným rozlišením a dobrém časovém úseku. Byly v dalších částech zkoumány různé ionizační módy a vhodný výběr iontů pro další měřicí techniky, které jsme schopni měřit pomocí trojitého kvadrupólu.

### 2.4.1 Porovnání negativní a pozitivní chemické ionizace

V konfiguraci systému je možné zvolit pro měření jak negativní chemickou ionizaci NCI, tak i pozitivní chemickou ionizaci SCI. V dalším kroku bylo zjišťováno, která možnost kromě SEI, poskytuje nejlepší citlivost pro stanovení aromatických nitrosloučenin.

Připravený standardní roztok o koncentraci 100 mg/l byl tedy následně proměřen v obou módech a byly zjištěny jednotlivé plochy píků všech látek. Výsledky jsou diskutovány v kapitole 3.1.

## 2.4.2 Měření v SIM modu

Získaná hmotnostní spektra jednotlivých látek z režimu SCAN byla využita pro zjištění vhodného kvantifikátoru a referenčních iontů, potřebných pro měření v režimu SIM, neboli selektivní monitorování iontů. SIM režim má oproti klasickému SCAN režimu tu výhodu, že je mnohem citlivější z důvodu propouštění předem vybraného iontu o určité efektivní hmotnosti přes trojitý kvadrupól.

Ionty byly vybírány na základě intenzity v hmotnostním spektru nebo byly využity informace získané z automatického vyhodnocení v programu GCMS Postrun Analysis.

Na tomto místě je třeba zdůraznit, že i když teorie doporučuje použití jednoho kvantifikátoru (většinou molekulární iont nebo iont s největší intenzitou) a minimálně dvou referenčních iontů<sup>[43]</sup>, u některých hmotnostních spektrech naměřených v NCI módu byl přítomen pouze molekulární iont nebo ostatní ionty byly o velmi nízké intenzitě. Z toho důvodu byl pro měření v SIM režimu použit buď pouze kvantifikátor nebo kvantifikátor s jedním referenčním iontem.

V tabulce č. 9 jsou uvedeny příslušné vybrané ionty pro módy SEI a NCI.



Tabulka 9 – Seznam kvantifikátorů a referenčních iontů pro módy NCI a SEI

Látka	NCI			SEI		
	Kvantifikátor [m/z]	Ref. Iont 1	Ref. Iont 2	Kvantifikátor [m/z]	Ref. Iont 1	Ref. Iont 2
		[m/z]	[m/z]		[m/z]	[m/z]
<b>NB</b>	123	-	-	77	51	123
<b>o-NT</b>	137	-	-	65	120	92
<b>m-NT</b>	137	-	-	91	65	79
<b>p-NT</b>	137	-	-	65	91	77
<b>1,3-DNB</b>	168	138	-	76	122	50
<b>2,6-DNT</b>	182	152	-	63	89	77
<b>1,2-DNB</b>	168	138	-	50	63	76
<b>2,4-DNT</b>	182	165	152	89	63	119
<b>3,4-DNT</b>	182	152	-	89	63	78
<b>2M-5NA</b>	152	-	-	77	79	106
<b>TNB</b>	213	183	-	75	64	120
<b>TNT</b>	210	227	167	89	63	76
<b>1,5-DNN</b>	218	188	-	114	126	76
<b>1,8-DNN</b>	218	172	-	114	88	-

### 2.4.3 Vytvoření MRM metody

Z naměřeného SIM chromatogramu byla pomocí programu vytvořena metoda měřící v režimu PIS, neboli scan produktivních iontů. Ten funguje na tom principu, že je trojitý kvadrupól nastavený na určitou hodnotu kolizní energie a zároveň je programem nastavený vstupní iont, který projde prvním kvadrupólem. Ve druhém kvadrupólu se setkává s nabitými molekulami kolizního plynu, které způsobí rozpad propuštěného iontu a ve třetím kvadrupólu jsou produkty tohoto iontu analyzovány.

Tento režim byl využit pro získání dostatečných dat pro vytvoření metody měřící v režimu MRM. Pro tento účel byla připravena PIS metoda změřena při 8 různých kolizních energiích, v rozmezí hodnot 5 až 40 kV. Získané záznamy jednotlivých měření byly programově vyhodnoceny pomocí programu MRM/SIM Optimization Tool, který navrhl takové přechody vstupních iontů na jejich produkované ionty při energii, kdy produkované ionty poskytovali nejnižší hodnoty. V tabulce č. 10 jsou uvedeny vybrané přechody jednotlivých látek.

Tabulka 10 – Seznam vybraných přechodů pro MRM metodu za použití methanu

Látka	Vybrané přechody	Energie přechodů [kV]	Látka	Vybrané přechody	Energie přechodů [kV]
<b>NB</b>	123 → 46	20	<b>2,4-DNT</b>	182 → 165	10
				182 → 46	20
				182 → 152	10
<b>o-NT</b>	137 → 46	20	<b>3,4-DNT</b>	182 → 152	10
				182 → 46	15
<b>m-NT</b>	137 → 46	20	<b>2M-5NA</b>	152 → 46	25
<b>p-NT</b>	137 → 46	25	<b>TNB</b>	213 → 183	10
				213 → 125	20
<b>1,3-DNB</b>	168 → 138	10	<b>TNT</b>	227 → 210	10
	168 → 46	15		210 → 124	10
<b>2,6-DNT</b>	182 → 152	5	<b>1,5-DNN</b>	218 → 188	10
	182 → 46	15		218 → 46	20
<b>1,2-DNB</b>	168 → 138	10	<b>1,8-DNN</b>	218 → 172	10
	168 → 46	15		218 → 46	15

#### 2.4.4 Měření kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky byly připraveny postupným odebíráním napočítaného objemu z již připraveného roztoku o koncentraci 100 mg/l, popřípadě z přímo kalibračního roztoku.

Pro změření připravených roztoků pro kalibraci byly hledány takové podmínky, při kterých bylo dosaženo přijatelné odezvy a nejnižší možné stanovitelné koncentrace. Pro tento účel byly vytvořeny dvě metody využívajících různých hodnot napětí na detektoru, první 1,5 kV a druhá 2,5 kV. První metodou byla proměřena kalibrační série roztoků v rozsahu koncentrací 0,05 až 10 mg/l. Druhou metodou, měřící při vyšší hodnotě napětí, bylo dosaženo u některých látek nižších hodnot mezi stanovitelnosti. Touto metodou byla proměřena kalibrační řada v rozmezí koncentrací 0,005 až 1 mg/l.

Každý roztok byl proměřen pětkrát, z těchto pěti měření byl vytvořen průměr, který byl využit pro tvorbu kalibrační křivky. Pro každou látku byla vytvořena samostatná kalibrační závislost.

Získané kalibrační křivky jsou diskutovány v kapitole 3.2.

#### 2.5 Vyžití isobutanu jako reakčního plynu

Po výměně methanu za isobutan, následoval naprosto totožný postup vytvoření metody měřící v režimu MRM jako při použití methanu.

Po změření ve SCAN režimu byly opět vybrány vhodné ionty sloužící jako kvantifikátory a referenční ionty pro měření v režimu SIM. Následovalo měření v režimu PIS a programové vyhodnocení přechodů pro metodu v režimu MRM. Během experimentu nebyly nalezeny jiné kvantifikátory s referenčními ionty, a tudíž i vyhodnocovací program našel stejné přechody jako při využití methanu jako reakčního plynu. Rozdíl byl v tom, že určité přechody, které projevily nízkou intenzitu, se použitím isobutanu navýšily, a tudíž byly vybrány jako referenční přechody.

V tabulce č. 9 již byly zmíněny vybrané ionty pro SIM metodu a v tabulce č. 11 jsou uvedeny přechody jednotlivých látek při použití isobutanu.

Tabulka 11 – Seznam vybraných přechodů pro MRM metodu za použití isobutanu

Látka	Vybrané přechody	Energie přechodů [kV]	Látka	Vybrané přechody	Energie přechodů [kV]
<b>NB</b>	123 → 46	15	<b>2,4-DNT</b>	182 → 165	10
				182 → 46	15
				182 → 152	10
<b>o-NT</b>	137 → 46	15	<b>3,4-DNT</b>	182 → 152	10
				182 → 46	15
				152 → 122	15
<b>m-NT</b>	137 → 46	25	<b>2M-5NA</b>	152 → 46	30
<b>p-NT</b>	137 → 46	25	<b>TNB</b>	213 → 182	15
				213 → 125	20
				213 → 136	20
<b>1,3-DNB</b>	168 → 138	10	<b>TNT</b>	210 → 124	10
	168 → 46	15		227 → 210	10
				227 → 197	10
<b>2,6-DNT</b>	182 → 46	15	<b>1,5-DNN</b>	218 → 188	10
	182 → 152	10		218 → 46	20
	182 → 122	10		218 → 158	20
<b>1,2-DNB</b>	168 → 138	10	<b>1,8-DNN</b>	218 → 172	10
	168 → 46	15		218 → 46	15
	138 → 108	15		218 → 142	20

Dalším krokem bylo sestavení kalibračních křivek. Postup byl opět totožný, byly hledány nejjednodušší podmínky pro stanovení nejnižších koncentrací. Pro tento účel byly vytvořeny dvě metody měřící při různých hodnotách napětí na detektoru, jedna při 1,5 kV a druhá při 2,5 kV. Obdobně jako s využitím methanu, byla metoda s vyšším napětím na detektoru použita za účelem získání nižších hodnot mezi stanovitelnosti.

Naměřené kalibrační křivky jsou diskutovány v kapitole 3.3.

## 2.6 Optimalizace extrakce

Před analýzou reálných vzorků, bylo nutné nalézt optimální podmínky pro jejich extrakci. Pro tento účel byly zkoumány extrakční účinnost třech rozpouštědel: acetonitrilu, acetonu a methanolu. Zároveň byly srovnávány účinky vortexu a ultrazvukové lázně na extrakci. Jako extrakční sorbent byl využit tzv. sklotextilní tamponěk.

Pro extrakci byly vybrány tři standardní roztoky všech látek o koncentracích 1, 5 a 10 mg/l. Pokaždé bylo na sklotextilní tamponěk nanášeno 100 µl roztoku, následně byl terčík složen a celý vložen do Eppendorfovy zkumavky. Poté bylo do zkumavky přidáno 1,5 ml příslušného rozpouštědla. Nakonec byla zkumavka vložena na 10 minut do vortexu (při 1600 otáček za minutu) nebo do ultrazvukové lázně, také na 10 minut.

Po extrakci byly zkumavky vysušeny do sucha pod proudem dusíku. Suchý odparek byl rozpouštěn ve 150 µl acetonitrilu. Takto připravené roztoky byly zanalyzovány. Následně byla napočítána procentuální účinnost extrakce a nejlepší způsob byl následně využit pro analýzu reálných vzorků.

Výsledky jsou diskutovány v kapitole 3.4.

## 2.7 Reálné vzorky

Během řešení úkolu Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu proběhla ve dnech 23. 4. až 27. 4. 2018 série pokusných výbuchů podle rozpisu pokusných odpalů 18/01 až 18/03. K provedení pokusů byla vybrána skrývka úhelného dolu v katastru obce Bílina.

Do polyetylenových dóz byly postupně naváženy stechiometrické směsi chlorečnanu draselného a příslušné nitrolátky. Stejný postup byl použit i v případě chloristanu draselného a chloristanu amonného. Celkově byly připraveny nálože o hmotnosti 50 g pro každou sérii.

K iniciaci byly použity rozbušky se standardní iniciační mohutností č. 8. Po odpálení náloží byly odebrány vzorky formou stěru sklotextilním tamponem s následným uzavřením do skleněné nádoby.

Odpaly se konaly za stálého počasí (teplota od 20 až 22 °C, slabě větrno až bezvětří, jasno až polojasno, odpoledne silné poryvy větru).

Informace o složení jednotlivých náloží jsou uvedeny v tabulce č. 12.

Tabulka 12 – Složení reálných vzorků

Označení vzorku	Nitro látka	Složení nálože	Hmotnost nálože [g]
18/01/08	DNB	DNB + KClO <sub>3</sub>	50
18/02/08	DNB	DNB + KClO <sub>4</sub>	50
18/03/08	DNB	DNB + NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	50
18/01/16	DNT	DNT + KClO <sub>3</sub>	50
18/02/16	DNT	DNT + KClO <sub>4</sub>	50
18/03/16	DNT	DNT + NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	50
18/01/24	DNN	DNN + KClO <sub>3</sub>	50
18/02/24	DNN	DNN + KClO <sub>4</sub>	50
18/03/24	DNN	DNN + NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	50

Jednotlivé vzorky byly podrobeny nejdříve extrakci. Terčíky se stěrem byly vloženy do Eppendorfových zkumavek, do kterých bylo přidáno 1,5 ml acetonitrilu. Eppendorfovy zkumavky následně byly vloženy na 10 minut do ultrazvukové lázně, poté byl jejich obsah vysušen do sucha pod proudem dusíku. Suchý odparek byl nakonec rozpouštěn ve 150 µl acetonitrilu.

Jelikož byly sklotextilní tamponky znečištěny okolní hlínou z místa odpalu. Bylo po extrakčním kroku a naředění odparku nutné vložit vzorky na 10 minut do odstředivky nastavenou na rychlost 5. Po této době došlo k sedimentaci hlíny a bylo možné odebrat 100 µl horní kapalně fáze, která byla využita pro analýzu.

Výsledky analýz reálných vzorků jsou diskutovány v kapitole 3.5.

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

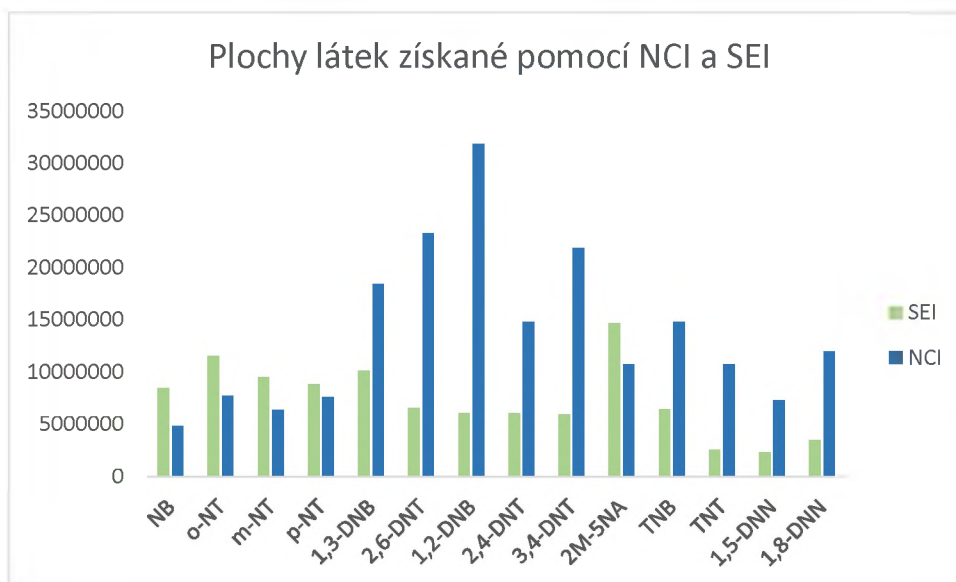
#### 3.1 Porovnání negativní a pozitivní chemické ionizace

V režimu SCAN bylo nejdříve testováno, jaký způsob ionizace poskytuje nejlepší výsledky pro stanovení aromatických nitroslooučenin. Kromě klasické SEI ionizace, byly porovnávány dva způsoby chemické ionizace, a to NCI a SCI.

Po změření standardního roztoku o koncentraci 100 mg/l ve všech módech ionizace, byly zjištěny jednotlivé plochy píků. Ty byly vyneseny do grafické podoby a jsou uvedeny na obrázcích č. 23 a 24.

Již na první pohled je vidět, že použití SCI poskytuje nejmenší plochy pro všechny látky. Vyšší plochy poskytuje SEI a NCI. Použitím NCI poskytuje daleko větší plochy píků pro většinu zkoumaných látek, kromě NB, o-NT, m-NT, p-NT a 2M-5NA. U těchto látek použitím SEI lze dosáhnout mírného zlepšení.

Velikost ploch píků je hlavním parametrem při analýzách, neboť určuje celkovou odezvu určitých organických látek na způsobu ionizace. Aromatické nitroslooučeniny mají vyšší citlivost při použití NCI ionizace, proto bylo nadále využíváno pouze NCI ionizace.



Obrázek 23 – Plochy píků jednotlivých látek v režimu SCAN při způsobu ionizace NCI



Obrázek 24 – Plochy piků jednotlivých látek v režimu SCAN při způsobu ionizace SCI

### 3.2 Kalibrační křivky s využitím methanu jako reakčního plynu

Pro získání kalibračních křivek byly roztoky proměřeny pomocí dvou připravených metod měřících v režimu MRM, využívající různých hodnot napětí na detektoru. Pomocí první metody měřící při 1,5 kV bylo dosaženo dobrých výsledků ve větším rozsahu koncentrací. Avšak již nestačila pro měření v oblasti nízkých koncentrací (cca pod 0,1 mg/l). Z toho důvodu bylo využito druhé metody měřící s napětím 2,5kV. Touto metodou bylo dosaženo spolehlivého stanovení nižších hodnot koncentrací. Pouze u 1,3-DNB, 2,4-DNT a 2M-5NA nebylo zvýšením napětím na detektoru dosaženo zlepšení v oblasti nízkých koncentrací.

U každé kalibrační křivky bylo potřeba ověřit její vhodnost pro kvantitativní analýzy reálných vzorků. Toho lze dosáhnout procesem validace, konkrétně testem linearit. Definice validace dle ISO 9000 zní následovně. Jedná se o proces, při němž se určuje vhodnost dané analytické metody pro získání spolehlivých dat. Při validaci se posuzuje, zda jsou parametry analytické metody takové, aby bylo možné metodou získat spolehlivé výsledky požadované jakosti<sup>[44]</sup>.

Přípustná odchylka prvního bodu kalibrační křivky je do 20 %, ostatní body kalibrační křivky nesmějí mít odchylku větší než 15 %<sup>[45]</sup>.

Postup výpočtu odchylky měření byl následovný. V první řadě byla napočítána koncentrace odpovídající průměrné ploše píku z rovnice regrese (ukázkový výpočet je vztažen k Nitrobenzenu). Následně byla napočítána hodnota koncentrace vztažena k procentům, ze kterých byla nakonec vyjádřena odchylka měření.



Rovnice regrese:  $y = 4096,2x - 2509,1$

Průměrná plocha píků, při koncentraci 10 mg/l: 38746,8

---

$$x = \frac{38746,8 + 2509,1}{4096,2} = 10,07 \text{ mg/l}$$

---

100 % . . . . . 10,07 mg/l

x % . . . . . 10 mg/l      → x = 99,28 %

---

Odchylka měření:  $100 - 99,28 = 0,72 \%$

Během tvorby kalibrační závislosti se však objevil problém s linearitou v celém měřeném rozsahu koncentrací. To následně způsobilo větší odchylky bodů od kalibrační křivky, než jsou přípustné odchylky. Proto byla u většiny zkoumaných látek kalibrační křivka rozdělena na dvě na sebe navazující přímky. Třetí přímku tvoří data získána druhou metodou, měřící při vyšším napětí na detektoru. Tímto způsobem každý bod kalibrační křivky prošel validací.

V tabulce č. 13, jsou uvedeny rozsahy koncentrací jednotlivých kalibračních rovnic, spolu s jejich rovnicemi regrese a hodnotou LOQ (mez kvantifikace). V přílohách 33 až 83 jsou uvedeny grafické závislosti kalibračních rovnic. Dále v přílohách 84 až 97 jsou uvedeny tabulky s jednotlivými hodnotami odchylek při validaci pro každou látku.

Kromě sestavení kalibračních křivek při ionizaci NCI, byla snaha také sestavit kalibrační křivky při ionizaci SEI. Tato ionizace se ale ukázala být málo citlivá a nestačila pro spolehlivé stanovení při malých koncentracích všech látek. Z toho důvodu nebudou výsledky uvedeny v této práci.

*Tabulka 13 – Rozsahy koncentrací, rovnice regrese a hodnoty LOQ pro kalibrační křivky (reakční plyn – methan)*

Látka	Rozsah koncentrací [mg/l]	Rovnice regrese	R <sup>2</sup>	LOQ [mg/l]
NB	1,5 – 10	$y = 4096,2x - 2509,1$	0,999	
	0,1 – 1,5	$y = 2654,3x - 32,643$	0,9958	0,01
	0,01 – 0,1*	$y = 170772x - 398,18$	0,9986	

<b>o-NT</b>	2 – 10	$y = 4716,4x - 2307,4$	0,9992	0,01
	0,1 – 2	$y = 3680,8x - 160,47$	0,9994	
	0,01 – 0,1*	$y = 221318x - 1330,7$	0,9997	
<b>m-NT</b>	1 – 10	$y = 2122,8x - 897,01$	0,999	0,025
	0,1 – 1	$y = 1454x - 83,836$	0,9998	
	0,025 – 0,1*	$y = 76010x - 1476,3$	0,9849	
<b>p-NT</b>	2 – 10	$y = 2137,6x - 1511,6$	0,9995	0,025
	0,25 – 2	$y = 1494,7x - 216,42$	0,9938	
	0,025 – 0,25*	$y = 53139x - 1233,3$	0,9991	
<b>1,3-DNB</b>	3 – 10	$y = 7948,3x - 8945,3$	0,9985	1
	1 – 3	$y = 7043,7x - 5776,3$	0,9801	
<b>2,6-DNT</b>	2,5 – 10	$y = 41911x - 22000$	0,9985	0,1
	0,5 – 2,5	$y = 34272x - 2605,6$	0,9932	
	0,1 – 0,5*	$y = 2E+06x - 157392$	0,9986	
<b>1,2-DNB</b>	1 – 10	$y = 38992x - 22878$	0,9981	0,25
	0,25 – 1*	$y = 2E+06x - 433362$	0,9972	
<b>2,4-DNT</b>	1 - 10	$y = 14718x - 8678,4$	0,9984	1
<b>3,4-DNT</b>	1 – 10	$y = 40089x - 21191$	0,9986	0,25
	0,25 – 1*	$y = 2E+06x - 419039$	0,9998	
<b>2M-5NA</b>	1,5 – 10	$y = 977,91x - 1287,4$	0,9993	1,5
<b>TNB</b>	1 – 10	$y = 20564x - 14065$	0,9987	0,1
	0,1 – 1*	$y = 546507x - 47834$	1	
<b>TNT</b>	0,5 – 10	$y = 16739x - 4066,3$	0,999	0,1
	0,1 – 0,5*	$y = 907345x - 41012$	1	
<b>1,5-DNN</b>	2 – 10	$y = 19531x - 13841$	0,9988	0,05
	0,25 – 2	$y = 13436x - 2244,6$	0,996	
	0,05 – 0,25*	$y = 435196x - 6739$	0,9998	
<b>1,8-DNN</b>	2 – 10	$y = 10085x - 2951,6$	0,9991	0,05
	0,25 – 2	$y = 8976,6x - 2082,6$	0,9984	
	0,05 – 0,25*	$y = 146183x + 2163,2$	0,9979	

\*měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

### 3.3 Výsledné kalibrační křivky s využitím isobutanu jako reakčního plynu

Postup tvorby kalibračních křivek byl stejný jako s využitím methanu. Opět se využilo dvou metod měřících v režimu MRM při různých hodnotách napětí na detektoru. První metoda využívala 1,5 kV a druhá napětí 2,5 kV.

Použitím isobutanu se dosáhlo nižších hodnot limitů kvantifikace. Problém ale nastal při validaci, kdy i přes opakované přeměrování nebylo možné dosáhnout u nejnižších naměřených koncentracích, jejich správné validace. Proto byly tyto hodnoty v kalibrační křivce vynechány a hodnota meze kvantifikace byla vztažena k hodnotám, které prošly validací. V tabulce č. 14 jsou uvedeny nejnižší koncentrace, kterých bylo dosaženo za použití isobutanu, avšak které neprošly validací.

Tabulka 14 – Nejnižší stanovitelná koncentrace látek při použití isobutanu jako reakčního plynu

Nejnižší stanovitelná koncentrace		Nejnižší stanovitelná koncentrace	
<b>NB</b>	0,001	<b>1,2-DNB</b>	0,05
<b>o-NT</b>	0,001	<b>2,4-DNT</b>	0,05
<b>p-NT</b>	0,01	<b>3,4-DNT</b>	0,05
<b>1,3-DNB</b>	0,5	<b>TNT</b>	0,05
<b>2,6-DNT</b>	0,05	<b>1,8-DNN</b>	0,05

Stejně jako při použití methanu jako reakčního plynu, pro 1,3-DNB a 2M-5-NA nebylo dosaženo zlepšení při nižších koncentracích za použití vyššího napětí na detektoru.

V tabulce č. 15, jsou uvedeny rozsahy koncentrací jednotlivých kalibračních rovnic, spolu s jejich rovnicemi regrese a hodnoty mezí detekce a mezí kvantifikace. V přílohách 33 až 83 jsou uvedeny grafické závislosti kalibračních rovnic. Dále v přílohách 84 až 97 jsou uvedeny tabulky s jednotlivými hodnotami odchylek při validaci pro každou látku.

Tabulka 15 – Rozsahy koncentrací, rovnice regrese a hodnoty LOQ pro kalibrační křivky (reakční plyn – isobutan)

Látka	Rozsah koncentrací [mg/l]	Rovnice regrese	R <sup>2</sup>	LOQ [mg/l]
<b>NB</b>	1,5 – 10	$y = 4568,6x - 359,87$	0,9962	0,0025
	0,25 – 1,5	$y = 4554,1x - 586,92$	0,9983	
	0,05 – 0,25*	$y = 38888x - 809,46$	0,9995	

	0,0025 – 0,05*	$y = 24032x + 4,472$	0,9999	
<b>o-NT</b>	2,5 – 10	$y = 4510,7x + 3897,1$	0,9959	0,005
	0,5 – 2,5	$y = 6531,1x - 1947,9$	0,9963	
	0,05 – 0,5*	$y = 46022x - 1325$	0,998	
	0,005 – 0,05*	$y = 23104x + 11,408$	0,9995	
<b>m-NT</b>	1 – 10	$y = 4137,9x - 269,8$	0,997	0,025
	0,1 – 1	$y = 3809,2x - 311,02$	1	
	0,025 – 0,1*	$y = 26429x - 289$	0,998	
<b>p-NT</b>	2,5 – 10	$y = 3282,5x + 1226$	0,9986	0,05
	1 – 2,5	$y = 4551,1x - 2352,3$	0,9786	
	0,1 – 1 *	$y = 30700x - 1825,3$	0,9991	
<b>1,3-DNB</b>	2,5 – 10	$y = 30475x - 11112$	0,9981	1
	1 – 2,5	$y = 33621x - 27437$	0,9682	
<b>2,6-DNT</b>	2,5 – 10	$y = 76582x + 73926$	0,9972	0,1
	1 – 2,5	$y = 125624x - 55671$	0,9995	
	0,1 – 1*	$y = 968475x - 85980$	0,9999	
<b>1,2-DNB</b>	2,5 – 10	$y = 71394x + 22910$	0,9958	0,25
	1 – 2,5	$y = 90896x - 48640$	0,9821	
	0,25 – 1*	$y = 775986x - 168544$	0,9973	
<b>2,4-DNT</b>	2,5 – 10	$y = 35680x + 19165$	0,998	0,25
	1 – 2,5	$y = 52107x - 29588$	0,9832	
	0,25 – 1*	$y = 365655x - 80542$	0,9956	
<b>3,4-DNT</b>	2,5 – 10	$y = 79301x + 98609$	0,9977	0,25
	1 – 2,5	$y = 143197x - 88361$	0,9852	
	0,25 – 1*	$y = 1E+06x - 211814$	1	
<b>2M-5NA</b>	4 – 10	$y = 3674,1x - 12504$	0,9968	1,5
	1,5 - 4	$y = 1117,3x - 1713,6$	0,9823	
<b>TNB</b>	1,5 – 10	$y = 25341x - 21224$	0,9977	0,25
	0,25 – 1,5*	$y = 142728x - 25428$	0,9974	
<b>TNT</b>	1,5 – 10	$y = 35337x - 8240,7$	0,9976	0,1
	0,5 – 1,5	$y = 33697x - 10707$	0,9738	
	0,1 – 0,5*	$y = 247153x - 19157$	0,999	
<b>1,5-DNN</b>	2,5 – 10	$y = 71300x + 1217,9$	0,9988	0,05

	1 – 2,5	$y = 103003x - 81076$	0,9897	
	0,05 – 1*	$y = 342132x - 14019$	0,9993	
	3 – 10	$y = 28551x + 8627,4$	0,9982	
<b>1,8-DNN</b>	1,5 – 3	$y = 45604x - 44264$	0,9757	0,25
	0,25 – 1,5*	$y = 234881x - 45528$	0,9996	

\*měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

### 3.4 Výsledky optimalizace extrakce

Byly zkoumány extrakční účinnosti třech rozpouštědel, a to acetonitrilu, acetonu a methanolu. Zároveň byl zkoumán vliv vortexu a ultrazvukové lázně na extrakci. Účinnost extrakce byla napočítána na základě získaných ploch jednotlivých látek vztažených k získaným plochám jednotlivých látek bez extrakčního kroku. Veškeré extrakce byly provedeny třikrát a každý extrakt byl třikrát změřen. Získané plochy píků byly následně zprůměrovány.

Prvním krokem vyhodnocení extrakce byl přepočítání testovaných koncentračních úrovní na koncentrace, které teoreticky dostanu po odpaření a rozpuštění ve 150  $\mu$ l acetonitrilu (ukázkový výpočet je pro koncentraci 10 mg/l).

$$\begin{array}{l} 10 \text{ mg} \dots\dots\dots 1000 \text{ ml} \\ x \text{ mg} \dots\dots\dots 100 \mu\text{l} \quad \rightarrow x = 0,003 \text{ mg} \end{array}$$

---


$$\begin{array}{l} 0,003 \text{ mg} \dots\dots\dots 150 \mu\text{l} \\ x \text{ mg} \dots\dots\dots 1 \text{ l} \quad \rightarrow x = 6,67 \text{ mg/l} \end{array}$$

Dalším krokem byl výpočet teoretické plochy píků, kterou bychom naměřili po změření výše napočítané koncentrace a 100% účinnosti extrakce. Pro tento účel tedy byly zároveň změřeny i plochy píků standardu o dané koncentrace bez koncentračního kroku (ukázka vztažena pro 1,8-DNN).

$$\begin{array}{l} 10 \text{ mg/l} \dots\dots\dots 9991,67 \text{ (plocha standardu)} \\ 6,67 \text{ mg/l} \dots\dots\dots x \quad \rightarrow x = 6664,44 \end{array}$$

V posledním kroku byla porovnána teoretická plocha s reálně naměřenou, pro výpočet procentuální účinnosti extrakce.

$$\begin{array}{l} 6664,44 \dots\dots\dots 100 \% \\ 6556,78 \dots\dots\dots x \% \quad \rightarrow x = 98,4 \% \end{array}$$

V tabulce č. 16, 17 a 18 jsou porovnány extrakční účinnosti rozpouštědel pro jednotlivé látky. V přílohách č. 98 až 100 jsou uvedeny hodnoty získaných ploch pro výpočet účinnosti extrakce.

*Tabulka 16 – Procentuální účinnost extrakce při použití acetonitrilu*

	<b>Acetonitril</b>					
	<b>Vortex</b>			<b>Ultrazvuková lázeň</b>		
	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>
<b>1,3-DNB</b>	57,0	66,5	70,3	90,9	92,3	93,6
<b>2,6-DNT</b>	57,8	63,7	60,3	92,4	94,1	94,2
<b>1,2-DNB</b>	60,4	65,7	61,1	96,3	93,2	95,5
<b>2,4-DNT</b>	56,9	63,4	65,7	98,4	97,5	97,3
<b>3,4-DNT</b>	53,4	56,7	60,7	96,9	98,6	95,5
<b>5M-5NA</b>	59,2	75,9	75,8	91,7	95,8	93,4
<b>TNB</b>	55,6	54,5	57,2	89,6	90,1	90,0
<b>TNT</b>	50,5	54,1	56,4	93,0	92,3	92,2
<b>1,5-DNN</b>	58,8	70,1	59,6	93,9	92,7	91,5
<b>1,8-DNN</b>	67,7	69,7	69,0	95,8	95,8	98,4

Tabulka 17 – Procentuální účinnost extrakce při použití acetonu

<b>Aceton</b>						
	<b>Vortex</b>			<b>Ultrazvuková lázeň</b>		
	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>
<b>1,3-DNB</b>	59,4	62,9	64,6	93,2	92,1	92,5
<b>2,6-DNT</b>	53,4	54,2	57,5	88,7	87,4	89,1
<b>1,2-DNB</b>	54,7	54,1	55,4	93,5	92,7	94,7
<b>2,4-DNT</b>	51,3	50,3	52,7	87,4	87,4	88,8
<b>3,4-DNT</b>	48,4	48,8	51,3	95,0	96,1	92,3
<b>5M-5NA</b>	59,2	63,0	60,8	92,7	95,0	93,1
<b>TNB</b>	49,5	47,7	51,7	91,7	89,1	92,0
<b>TNT</b>	51,0	52,1	50,8	90,7	92,7	90,4
<b>1,5-DNN</b>	50,4	53,8	56,9	92,7	91,8	88,1
<b>1,8-DNN</b>	64,4	60,9	60,9	90,4	91,2	92,7

Tabulka 18 – Procentuální účinnost extrakce při použití methanolu

<b>Methanol</b>						
	<b>Vortex</b>			<b>Ultrazvuková lázeň</b>		
	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>
<b>1,3-DNB</b>	52,9	52,2	53,5	92,1	90,7	91,3
<b>2,6-DNT</b>	52,2	54,2	51,3	82,9	83,8	88,7
<b>1,2-DNB</b>	51,2	52,1	53,7	81,4	84,5	83,3
<b>2,4-DNT</b>	54,8	54,6	52,1	91,9	93,3	93,4
<b>3,4-DNT</b>	53,2	54,2	51,5	87,3	87,6	87,8
<b>5M-5NA</b>	55,2	57,7	56,7	92,7	93,8	93,2
<b>TNB</b>	50,6	51,1	54,2	88,1	88,5	90,4
<b>TNT</b>	51,7	50,2	52,7	89,4	91,2	90,1
<b>1,5-DNN</b>	57,3	54,4	53,2	92,7	90,9	90,8
<b>1,8-DNN</b>	59,4	59,4	60,5	91,6	92,3	93,7

Extrakci lze vyhodnotit následovně. Využití ultrazvukové lázně zvyšuje účinnost extrakce na rozdíl od vortexu, kde nebylo dosaženo víc jak 70% účinnosti. Jednotlivá rozpouštědla v kombinaci s ultrazvukovou lázní jsou schopná extrahovat látky v těchto mezích procentuální účinnosti: acetonitril 90,0-98,6 %, aceton 88,1-96,1 % a methanol 83,8-93,7 %.

Nejvyšší účinnosti tedy bylo dosaženo za využití acetonitrilu a ultrazvukové lázně. Tato kombinace byla tedy využita pro extrakci reálných vzorků.

Během extrakce došlo ke ztrátám čtyř látek, a to NB, o-NT, m-NT a p-NT. I přes opakované přeměření nebylo možné je extrakcí získat. Nejpravděpodobnějším vysvětlením jejich ztráty je využití proudu dusíku pro urychlení odpaření rozpouštědla.

Během měření došlo vlivem isobutanu ke znečištění iontového zdroje hmotnostního spektrometru. Po celkovém vyčištění a zkrácení kolony byl u přístroje znovu proveden tzv. tuning, kdy se přístroj sám nakalibruje a nastaví si základní podmínky napětí. Tyto nové podmínky se lišily od původních, při kterých probíhala veškerá měření před extrakcí.

Tyto nové podmínky byly vyzkoušeny na jednom z kalibračních roztoků za účelem ověření platnosti kalibračních křivek. Získaná plocha se ale příliš lišila od té z kalibrační křivky.

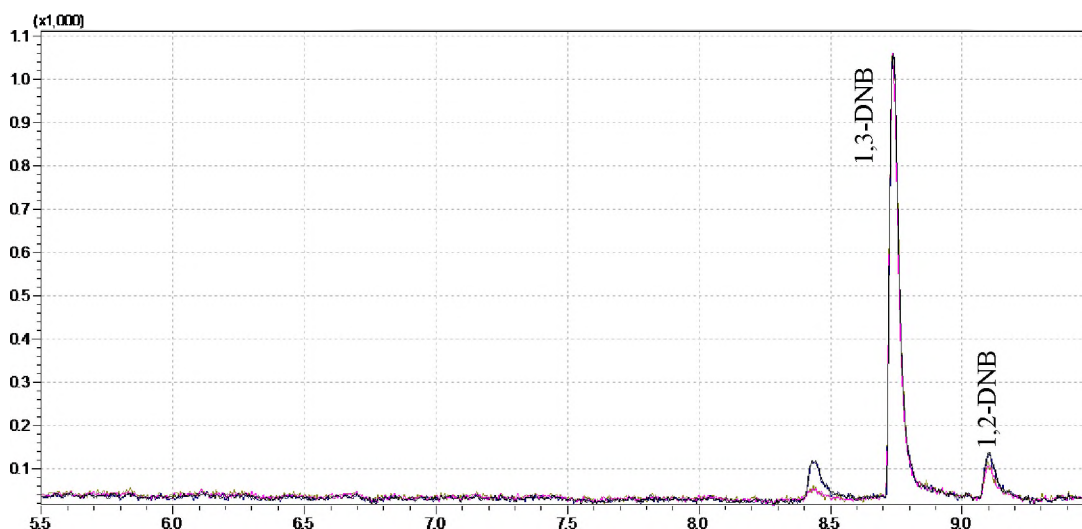
Z tohoto důvodu byl nejlepší způsob extrakce využit pro analýzu reálných vzorků pouze se zjištěním, jaké látky vzorky obsahovali (tzv. kvalitativní analýza). Zjištění jejich obsahu (tzv. kvantitativní analýza) nebylo ze zmíněných důvodů možné. Zkrácením délky kolony mělo za následek mírné posunutí retenčních časů nitroslouchenin.

### **3.5 Výsledky analýz reálných vzorků**

Všechny vzorky byly změřeny v režimu MRM metodu měřící s 1,5 kV na detektoru.

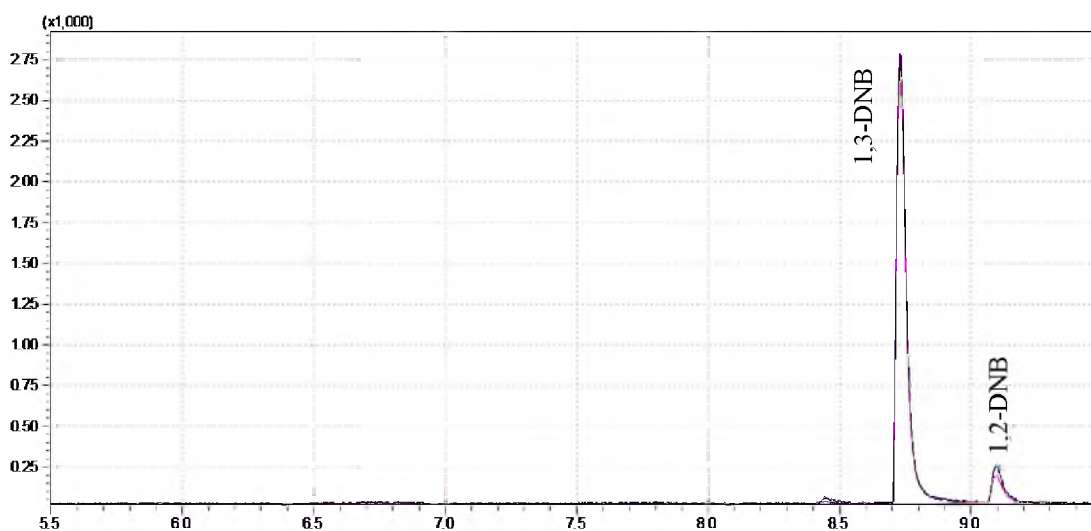
Ve vzorku s označením 18/01/08 byla odpalována směs dinitrobenzenů s chlorečnanem draselným. Na obrázku č. 25 je zobrazen výsledný chromatogram tohoto vzorku. Byly detekovány dva dinitrobenzeny, a to 1,3-DNB a 1,2-DNB. První pík s retenčním časem 8,400, je neidentifikovatelný použitou metodou. Jelikož ale projevuje stejný přechod, jaký byl použit pro 1,3- a 1,2-DNB, lze se domnívat, že se jedná o 1,4-DNB. Tuto domněnku také potvrzuje páce od E. Homgrena a spol.<sup>[23]</sup>. Ti sice ve své práci nepoužili stejnou kolonu, jaká byla využita po celou dobu tohoto experimentu. Ale z jejich naměřeného chromatogramu je vidět, že se jejich látky zaznamenávají ve stejném pořadí, jako látky využitě v našem experimentu, což opět podporuje domněnku, že se jedná o 1,4-DNB.





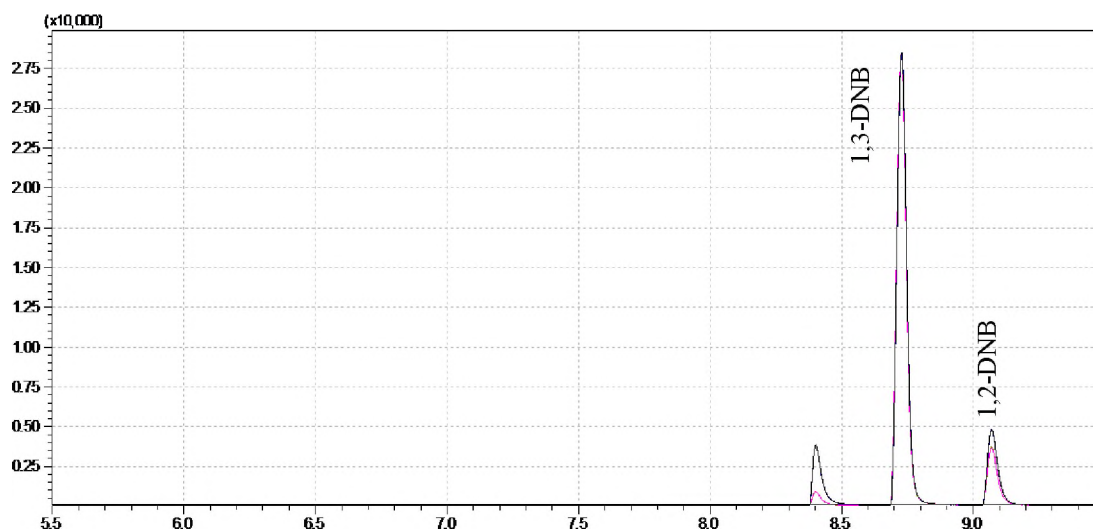
Obrázek 25 – Chromatogram vzorku 18/01/08 změřeno v režimu MRM

Ve vzorku s označením 18/02/08 byla odpalována směs dinitrobenzenů s chloristanem draselným. Na obrázku č. 26 je zobrazen výsledný chromatogram tohoto vzorku. Byly detekovány dva dinitrobenzeny, a to 1,3-DNB a 1,2-DNB. První s retenčním časem 8,400 opět pravděpodobně odpovídá 1,4-DNB.



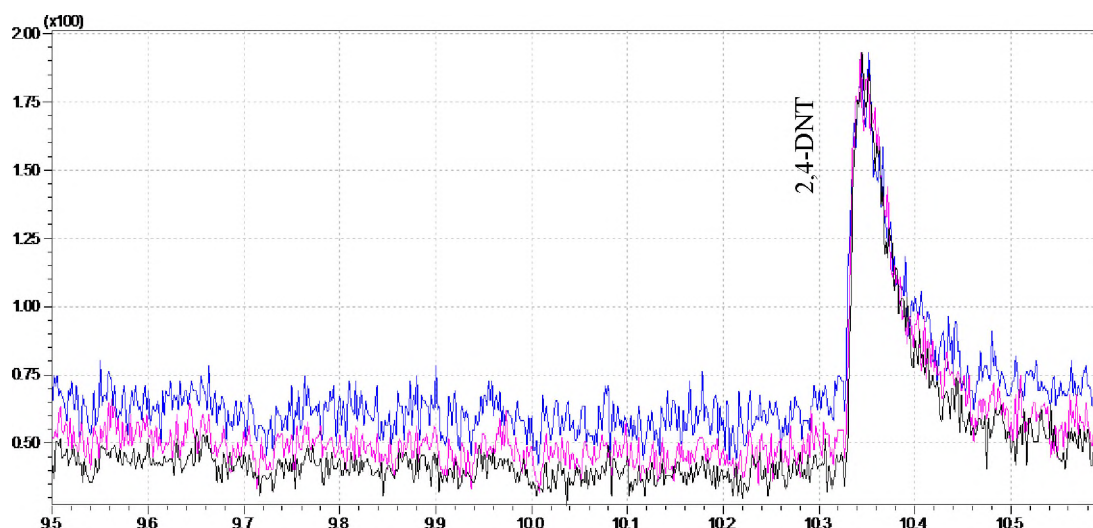
Obrázek 26 – Chromatogram vzorku 18/02/08 změřeno v režimu MRM

Ve vzorku s označením 18/03/08 byla odpalována směs dinitrobenzenů s chloristanem amonným. Na obrázku č. 27 je zobrazen výsledný chromatogram. Byly detekovány dva nitrobenzeny, a to 1,3-DNB a 1,2-DNB. První pík by mohl odpovídat 1,4-DNB.



Obrázek 27 – Chromatogram vzorku 18/03/08 změřeno v režimu MRM

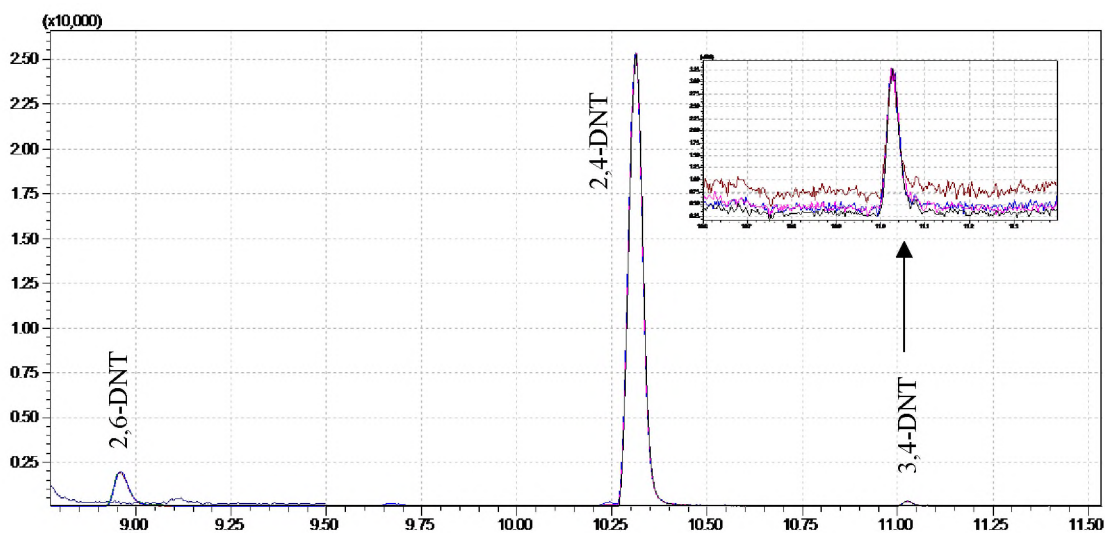
Ve vzorku s označením 18/01/16 byla odpalována směs dinitrotoluenů s chlorečnanem draselným. Na obrázku č. 28 je zobrazen výsledný chromatogram. Byl detekován pouze 2,4-DNT.



Obrázek 28 – Chromatogram vzorku 18/01/16 změřeno v režimu MRM

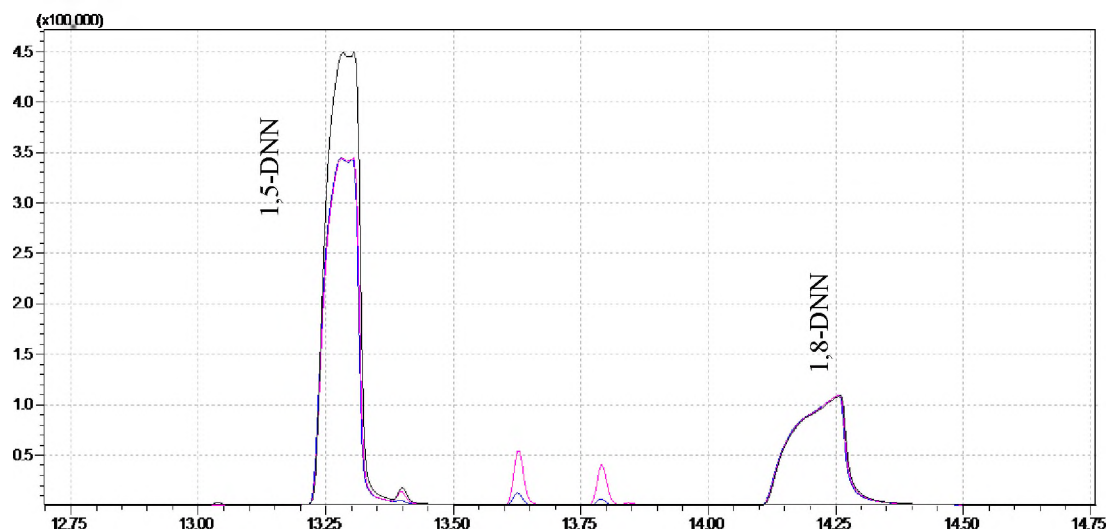
Ve vzorku s označením 18/02/16 byla odpalována směs dinitrotoluenů s chloristanem draselným. V tomto vzorku nebyla detekována žádná aromatická nitrolátka. Nepřítomnost aromatických nitroslooučenin u tohoto vzorku je pravděpodobně způsobena úplným shořením nitroslooučenin během výbuchu

Ve vzorku s označením 18/03/16 byla odpalována směs dinitrotoluenů s chloristanem amonným. Na obrázku č. 29 je zobrazen výsledný chromatogram. Byly detekovány tři dinitrotolueny, a to 2,6-DNT, 2,4-DNT a 3,4-DNT.



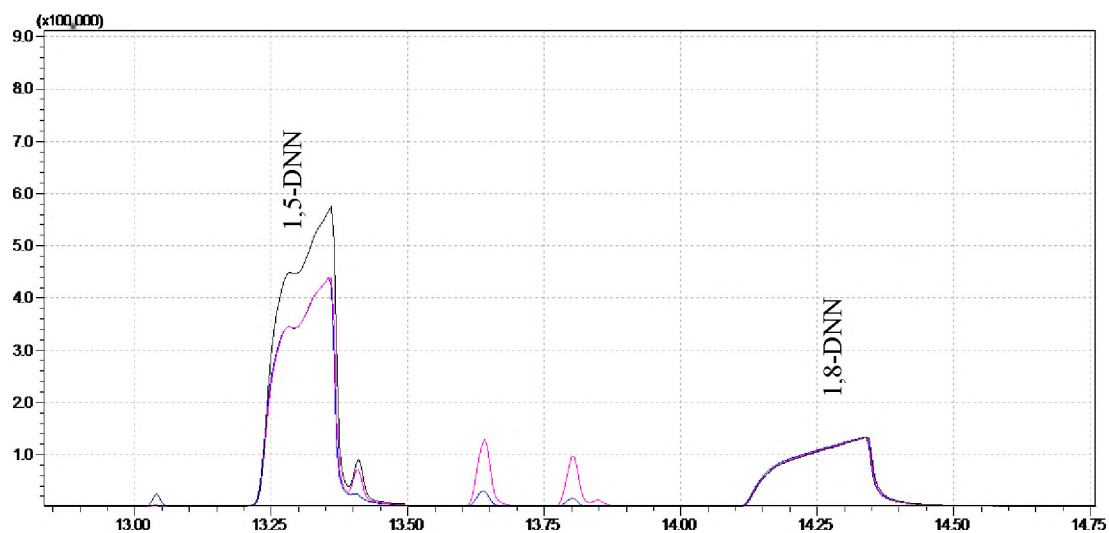
Obrázek 29 – Chromatogram vzorku 18/03/16 změřeno v režimu MRM

Ve vzorku s označením 18/01/24 byla odpalována směs dinitronaftalenů s chlorečnanem draselným. Na obrázku č. 30 je zobrazen výsledný chromatogram. Byly detekovány dva dinitronaftaleny, a to 1,5-DNN a 1,8-DNN. Na záznamu se objevili dva píky se slabou intenzitou, které se ale nepodařilo identifikovat. Deformace píků je způsobena vysokým obsahem obou dinitronaftalenů.



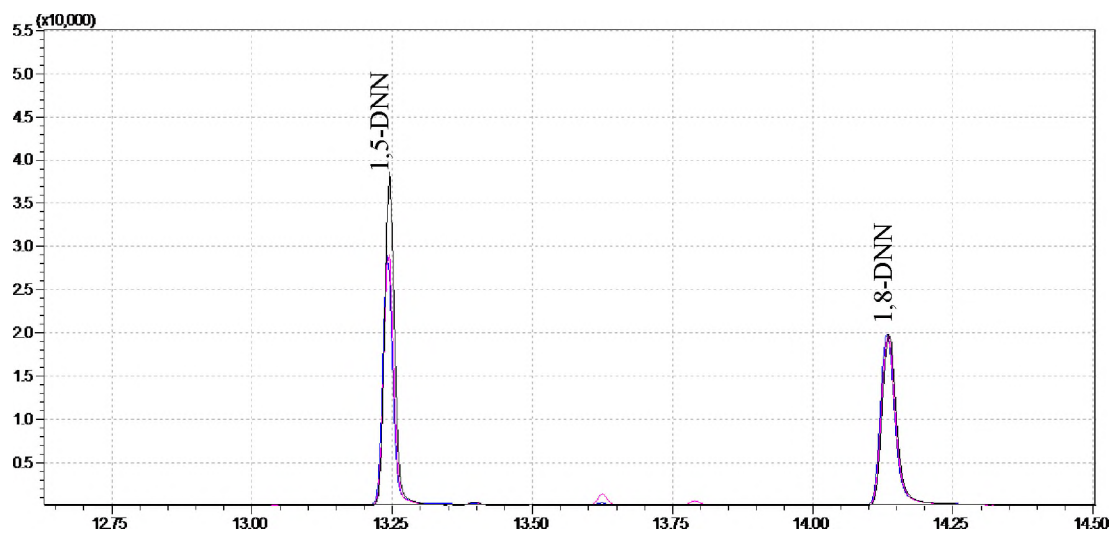
Obrázek 30 – Chromatogram vzorku 18/01/24 změřeno v režimu MRM

Ve vzorku s označením 18/02/24 byla odpalována směs dinitronaftalenů s chloristanem draselným. Na obrázku č. 31 je zobrazen výsledný chromatogram. Byly detekovány dva dinitronaftaleny, a to 1,5-DNN a 1,8-DNN. Jako v minulém vzorku se objevily dva neidentifikovatelné píky a deformace píků je opět způsobena vysokým obsahem dinitronaftalenů.



Obrázek 31 – Chromatogram vzorku 18/02/24 změřeno v režimu MRM

Ve vzorku s označením 18/03/24 byla odpalována směs dinitronaftalenů s chloristanem amonným. Na obrázku č. 32 je zobrazen výsledný chromatogram. Byly detekovány dva dinitronaftaleny, a to 1,5-DNN a 1,8-DNN.



Obrázek 32 – Chromatogram vzorku 18/03/24 změřeno v režimu MRM

## ZÁVĚR

Hlavním cílem této diplomové práce bylo vytvoření metody pro stanovení vybraných zástupců aromatických nitrosloučenin pomocí metody GC/MS. Zároveň byly zkoumány rozdíly v použití methanu a isobutanu jako reakčních plynů.

V teoretické části jsou krátce charakterizovány výbušniny (energetické materiály) a jejich způsoby dělení podle jejich praktického využití. Následně jsou popsány nejznámější způsoby extrakce vzorků. Ve stejné části jsou uvedeny i vědecké práce zabývající se optimalizací a porovnáním různých extrakčních technik. V neposlední řadě jsou v teoretické části uvedeny vědecké práce zabývající se stejnou problematikou jako tato diplomová práce. Krátce jsou zmíněny i další metody, které se využívají pro stanovení výbušnin. Nakonec se teoretická část zabývá využitím isobutanu jako reakčního plynu a výhodami použití trojitého kvadrupólu jako hmotnostního analyzátoru.

V experimentální části jsou popsány čtyři metody měřících v režimu MRM pro stanovení vybraných zástupců aromatických nitrosloučenin, využívající dva různé reakční plyny. Nejdříve byl nalezen optimální teplotní program, při kterém se jednotlivé látky separovaly s přijatelným rozlišením a v dobrém časovém úseku.

Poté byly porovnány způsoby chemické ionizace z hlediska jejich citlivosti ke stanovení nitrosloučenin. Porovnávány byly ionizační módy SEI, NCI a SCL. Pro tento účel byl změřen standard o koncentraci 100 mg/l ve všech třech módech ionizace a získané plochy píků jednotlivých látek pak byly porovnávány. Jako citlivější se ukázala být metoda pracující v NCI módu.

Následoval postup vytvoření MRM metody využívající methan jako reakční plyn. Z naměřeného SCAN chromatogramu byly vybrány nejintenzivnější ionty pro měření v SIM režimu. Z tohoto módu pak byla proměřena při 8 různých kolizních energiích metoda PIS, jako metoda sloužící pro získání dostatečných dat pro vyhodnocení přechodů potřebných pro vytvoření MRM metody. Nakonec byly nalezeny vhodné podmínky pro proměření kalibračních křivek s cílem dosažení nejnižších možných koncentrací. Postup byl totožný pro tvorbu MRM metody využívající isobutan jako reakční plyn.

Oba reakční plyny se ukázaly být vhodné pro stanovení aromatických nitrosloučenin, avšak s tím rozdílem, že využití isobutanu bylo dosaženo nižších limitů kvantifikace než u methanu. Problém ale nastal při jejich validaci, kdy tyto body tímto procesem neprošly a z toho důvodu nebyly použity do kalibračních křivek. I když využitím isobutanu lze dosáhnout nižších hodnot limitů kvantifikace, je nutné zmínit, že využití isobutanu jako reakčního plynu značně a rychle znečišťuje ionizační zdroj. Z toho důvodu nebylo možné udělat kvantitativní analýzu reálných

vzorků, neboť po servisním vyčištění a zkrácení kolony byly změněny základní parametry pro měření, které se lišily od těch, při kterých se měřily kalibrační křivky. Tímto se potvrzují závěry pospané M. S. B. Musson<sup>[37]</sup> a G. Newsome<sup>[38]</sup>, které již byly zmíněny v teoretické části této diplomové práce.

Dále byly zkoumány extrakční účinnosti acetonitrilu, acetonu a methanolu s využitím vortexu a ultrazvukové lázně. Jako nejlepší se ukázala být kombinace acetonitrilu a ultrazvukové lázně, která vykazovala účinnosti pro všechny zkoumané látky v rozmezí 90 až 98,6 %. Extrakcí však nebyly získány nitrotolueny spolu s nitrobenzenem. Důvodem jejich ztráty by mohl být dusík, který byl použit k urychlení vysušení rozpouštědla po extrakci.

Nakonec byla metoda využívající isobutan použita pro analýzu devíti reálných vzorků. Kromě jednoho vzorku, byly ve všech nalezeny příslušné látky, ze kterých byla složena nálož. Nepřítomnost aromatických nitroslooučenin u jednoho vzorku je pravděpodobně způsobena úplným shořením během výbuchu.

Plynová chromatografie spolu s hmotnostní spektrometrií je vynikající volbou pro spolehlivé stanovení aromatických nitroslooučenin. Jednak z důvodu nízké spotřeby vzorku, tak i poměrně rychlé analýze, vhodné pro rutinní využití v laboratořích. Využitím isobutanu lze dosáhnout nižších hodnot limitů kvantifikace. Avšak pro laboratoře, kde se analýzy provádějí pravidelně je lepší použití methanu jako reakčního plynu, neboť nehrozí tak rychlé znečištění iontového zdroje.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] JU, K.-S. a R. E. PARALES. Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* [online]. 2010, **74**(2), 250-272 [cit. 2020-02-03]. DOI: 10.1128/MMBR.00006-10. ISSN 1092-2172. Dostupné z: <http://mمبر.asm.org/cgi/doi/10.1128/MMBR.00006-10>
- [2] FEUER, Henry. PREPARATION OF NITRO COMPOUNDS. *THE NITRO GROUP IN ORGANIC SYNTHESIS*. 1. New York: A JOHNWILEY, 2001, s. 3-7. ISBN 0-471-31611-3.
- [3] CONTENT MANAGER, ILO. Nitrocompounds, Aromatic. *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety* [online]. 3 August 2011 [cit. 2019-09-01]. Dostupné z: <https://www.iloencyclopaedia.org/component/k2/item/1058-nitrocompounds-aromatic>
- [4] KOVACIC, Peter a Ratnasamy SOMANATHAN. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology* [online]. 2014, **34**(8), 810-824 [cit. 2019-09-01]. DOI: 10.1002/jat.2980. ISSN 0260437X.
- [5] POURETEDAL, H. R. a M. H. KESHAVARZ. Prediction of toxicity of nitroaromatic compounds through their molecular structures. *Journal of the Iranian Chemical Society* [online]. 2011, **8**(1), 78-89 [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1007/BF03246204. ISSN 1735-207X.
- [6] PADDA, Ranjit S., Chuanyue WANG, Joseph B. HUGHES, Razia KUTTY a George N. BENNETT. MUTAGENICITY OF NITROAROMATIC DEGRADATION COMPOUNDS. *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. 2003, **22**(10), 02-220 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1897/02-220. ISSN 0730-7268.
- [7] MARVIN-SIKKEMA, F. D. a J. A. M. DE BONT. Degradation of nitroaromatic compounds by microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 1994, **42**(4), 499-507 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1007/BF00173912. ISSN 0175-7598.

- [8] Výbušniny a pyrotechnické lože. KOLEKTIV, Autorů. *Speciální technika: 1. Díl*. Praha: Federální ministerstvo všeobecného strojírenství, 1976, s. 39-189.
- [9] Extrakce. ZÁRUBA, Kamil. *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016, s. 128-133. ISBN 978-80-7080-950-1.
- [10] POOLE, Colin F. New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2003, **22**(6), 362-373 [cit. 2020-02-01]. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)00605-8. ISSN 01659936.
- [11] KATAOKA, H. Solid-phase Microextraction: Biomedical Applications. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* [online]. Elsevier, 2014, 2014 [cit. 2020-02-01]. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.10989-8. ISBN 9780124095472.
- [12] CANTWELL, Frederick F. a Manon LOSIER. Chapter 11 Liquid—liquid extraction. *Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory* [online]. Elsevier, 2002, 2002, , 297-340 [cit. 2020-02-01]. Comprehensive Analytical Chemistry. DOI: 10.1016/S0166-526X(02)80048-4. ISBN 9780444505101.
- [13] TANG, Sheng, Tong QI, Prince Dim ANSAH, Juliette Chancellevie NALOUZEBI FOU-EMINA, Wei SHEN, Chanbasha BASHEER a Hian Kee LEE. Single-drop microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2018, **108**, 306-313 [cit. 2020-02-01]. DOI: 10.1016/j.trac.2018.09.016. ISSN 01659936.
- [14] HERRERO, Miguel, Jose A. MENDIOLA, Alejandro CIFUENTES a Elena IBÁÑEZ. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A* [online]. 2010, **1217**(16), 2495-2511 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.12.019. ISSN 00219673.
- [15] LUQUE DE CASTRO, M.D., J. RUIZ JIMÉNEZ a L.E. GARCÍA AYUSO. Environmental Applications | Soxhlet Extraction. *Reference Module in Chemistry, Molecular*



- Sciences and Chemical Engineering* [online]. Elsevier, 2013, 2013, , 2701-2709 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.04734-X. ISBN 9780124095472.
- [16] DETATA, David A., Peter A. COLLINS a Allan J. MCKINLEY. A Comparison of Common Swabbing Materials for the Recovery of Organic and Inorganic Explosive Residues. *Journal of Forensic Sciences* [online]. 2013, **58**(3), 757-763 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1111/1556-4029.12078. ISSN 00221198.
- [17] UNGRÁDOVÁ, Ivana, Zdeněk ŠIMEK, Milada VÁVROVÁ, Michaela STOUPALOVÁ a Ludmila MRAVCOVÁ. Comparison of extraction techniques for the isolation of explosives and their degradation products from soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* [online]. 2013, **93**(9), 984-998 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1080/03067319.2012.736972. ISSN 0306-7319.
- [18] BAJEROVÁ, Petra, Aleš EISNER, Věra JEŽOVÁ, Martin ADAM a Karel VENTURA. Comparison of supercritical fluid and Soxhlet extractions for the isolation of nitro compounds from soils. *Journal of Separation Science* [online]. 2008, **31**(8), 1408-1414 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1002/jssc.200700561. ISSN 16159306.
- [19] LORDEL, Sonia, Florence CHAPUIS-HUGON, Véronique EUDES a Valérie PICHON. Selective extraction of nitroaromatic explosives by using molecularly imprinted silica sorbents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2011, **399**(1), 449-458 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1007/s00216-010-4346-8. ISSN 1618-2642.
- [20] GALABURDA, M.V., V.M. BOGATYROV, W. TOMASZEWSKI, O.I. ORANSKA, M.V. BORYSENKO, J. SKUBISZEWSKA-ZIĘBA a V.M. GUN'KO. Adsorption/desorption of explosives on Ni-, Co-, and NiCo-carbon composites: Application in solid phase extraction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2017, **529**, 950-958 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.087. ISSN 09277757.

- [21] ZHANG, Gui-Jiang, Xin ZHOU, Xiao-Huan ZANG, Zhi LI, Chun WANG a Zhi WANG. Analysis of nitrobenzene compounds in water and soil samples by graphene composite-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *Chinese Chemical Letters* [online]. 2014, **25**(11), 1449-1454 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1016/j.ccllet.2014.05.049. ISSN 10018417.
- [22] PENG, Xi-Tian, Xing ZHAO a Yu-Qi FENG. Preparation of phenothiazine bonded silica gel as sorbents of solid phase extraction and their application for determination of nitrobenzene compounds in environmental water by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [online]. 2011, **1218**(52), 9314-9320 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.10.076. ISSN 00219673.
- [23] HOLMGREN, Erik, Stefan EK a Anders COLMSJÖ. Extraction of explosives from soil followed by gas chromatography–mass spectrometry analysis with negative chemical ionization. *Journal of Chromatography A* [online]. 2012, **1222**, 109-115 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.12.014. ISSN 00219673.
- [24] JÖNSSON, S., L. GUSTAVSSON a B. VAN BAVEL. Analysis of nitroaromatic compounds in complex samples using solid-phase microextraction and isotope dilution quantification gas chromatography–electron-capture negative ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [online]. 2007, **1164**(1-2), 65-73 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.07.023. ISSN 00219673.
- [25] CORTADA, Carol, Lorena VIDAL a Antonio CANALS. Determination of nitroaromatic explosives in water samples by direct ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* [online]. 2011, **85**(5), 2546-2552 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.08.011. ISSN 00399140.
- [26] PSILLAKIS, Elefteria a Nicolas KALOGERAKIS. Solid-phase microextraction versus single-drop microextraction for the analysis of nitroaromatic explosives in water

- samples. *Journal of Chromatography A* [online]. 2001, **938**(1-2), 113-120 [cit. 2020-02-03]. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01417-0. ISSN 00219673.
- [27] BARSHICK, Stacy-Ann a Wayne H. GRIEST. Trace Analysis of Explosives in Seawater Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* [online]. 1998, **70**(14), 3015-3020 [cit. 2020-02-03]. DOI: 10.1021/ac980060b. ISSN 0003-2700.
- [28] FAYAZI, Maryam, Masoud GHANEI-MOTLAGH a Mohammad Ali TAHER. Combination of carbon nanotube reinforced hollow fiber membrane microextraction with gas chromatography-mass spectrometry for extraction and determination of some nitroaromatic explosives in environmental water. *Analytical Methods* [online]. 2013, **5**(6) [cit. 2020-02-03]. DOI: 10.1039/c3ay25644h. ISSN 1759-9660.
- [29] LEE, M.R., S.C. CHANG, T.S. KAO a C.P. TANG. Studies of limit of detection on 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by mass-spectrometry. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* [online]. 1988, **93**(3), 428-431 [cit. 2020-03-17]. DOI: 10.6028/jres.093.105. ISSN 0160-1741.
- [30] PERR, J, K FURTON a J ALMIRALL. Gas chromatography positive chemical ionization and tandem mass spectrometry for the analysis of organic high explosives. *Talanta* [online]. 2005, **67**(2), 430-436 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.01.035. ISSN 00399140.
- [31] COLLIN, Olivier L., Carolyn M. ZIMMERMANN a Glen P. JACKSON. Fast gas chromatography negative chemical ionization tandem mass spectrometry of explosive compounds using dynamic collision-induced dissociation. *International Journal of Mass Spectrometry* [online]. 2009, **279**(2-3), 93-99 [cit. 2020-03-17]. DOI: 10.1016/j.ijms.2008.10.009. ISSN 13873806.
- [32] GREGORY, K. E., R. R. KUNZ, D. E. HARDY, A. W. FOUNTAIN a S. A. OSTAZESKI. Quantitative Comparison of Trace Organonitrate Explosives Detection by GC-MS and GC-ECD2 Methods with Emphasis on Sensitivity. *Journal of Chromatographic Science* [online]. 2011, **49**(1), 1-7 [cit. 2020-03-17]. DOI: 10.1093/chrscl/49.1.1. ISSN 0021-9665.

- [33] MARDER, Dana, Nitzan TZANANI, Hagit PRIHED a Sigalit GURA. Trace detection of explosives with a unique large volume injection gas chromatography-mass spectrometry (LVI-GC-MS) method. *Analytical Methods* [online]. 2018, **10**(23), 2712-2721 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1039/C8AY00480C. ISSN 1759-9660.
- [34] FURTON, K. The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives. *Talanta* [online]. **54**(3), 487-500 [cit. 2019-09-02]. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00546-4. ISSN 00399140.
- [35] EWING, R. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds. *Talanta* [online]. **54**(3), 515-529 [cit. 2019-09-02]. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00565-8. ISSN 00399140.
- [36] STRECKER, Helmut, Geoffrey L. HARDING, H. BOMSDORF, et al. Detection of explosives in airport baggage using coherent x-ray scatter. *SPIE* [online]. 1994-3-28, **1994**, 399-410 [cit. 2019-09-03]. DOI: 10.1117/12.171259.
- [37] MUNSON, M. S. B. a F. H. FIELD. Chemical Ionization Mass Spectrometry. I. General Introduction. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1966, **88**(12), 2621-2630 [cit. 2020-03-21]. DOI: 10.1021/ja00964a001. ISSN 0002-7863.
- [38] NEWSOME, G. Asher, F. Lucus STEINKAMP a Braden C. GIORDANO. Isobutane Made Practical as a Reagent Gas for Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* [online]. 2016, **27**(11), 1789-1795 [cit. 2020-03-21]. DOI: 10.1007/s13361-016-1463-4. ISSN 1044-0305.
- [39] DE HOFFMANN, Edmond a Vincent STROOBANT. *Mass spectrometry: principles and applications*. Third edition. Chichester: John Wiley, [2007]. ISBN 978-0-470-03310-4.
- [40] FRIEDECKÝ, Bedřich a Karel LEMR. Úvod do hmotnostní spektrometrie. *Klinická biochemie a metabolismus*. 2012, **20**(3), 152-157. ISSN 1210-7921.
- [41] HONOUR, J. W. Benchtop mass spectrometry in clinical biochemistry. *Annals of Clinical Biochemistry* [online]. 2003, **40**(6), 628-638 [cit. 2020-05-14]. DOI: 10.1258/000456303770367216. ISSN 0004-5632.

- [42] Advantages of Using Triple Quadrupole over Single Quadrupole Mass Spectrometry to Quantify and Identify the Presence of Pesticides in Water and Soil Samples. *SCIEX: The Power of Precision* [online]. Canada: University of Toronto, 2020 [cit. 2020-05-16].
- [43] How Do I Choose My Ions for SIM and Set-up My SIM Groups? TURNER, Diane C., Mathias SCHÄFER, Steven LANCASTER, Imran JANMOHAMED, Anthony GACHANJA a Jason CREASEY. *Gas Chromatography–Mass Spectrometry: How Do I Get the Best Results?*. 1. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 2019, s. 136-137. ISBN 9781782629283.
- [44] MAGNUSSON, B. a U. ÖRNEMARK. *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. Second edition. Italy: Eurachem, 2014. ISBN 978-91-87461-59-0.
- [45] SUCHÁNEK, Miroslav a David MILDE. *Kvalimetrie: 20. Vhodnost analytických metod pro daný účel*. 2. vydání. Praha: EURACHEM-ČR, 2015. ISBN 978-80-86322-00-1.

## PŘÍLOHY

Příloha 1 – Hmotnostní spektrum Nitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI.....	84
Příloha 2 – Hmotnostní spektrum Nitrobenzenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	84
Příloha 3 – Hmotnostní spektrum ortho-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI .....	84
Příloha 4 – Hmotnostní spektrum ortho-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	84
Příloha 5 – Hmotnostní spektrum meta-Nitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI.....	84
Příloha 6– Hmotnostní spektrum meta-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	85
Příloha 7 – Hmotnostní spektrum para-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI.....	85
Příloha 8 – Hmotnostní spektrum para-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	85
Příloha 9 – Hmotnostní spektrum 1,3-Dinitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI.....	85
Příloha 10 – Hmotnostní spektrum 1,3-Dinitrobenzenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	85
Příloha 11 – Hmotnostní spektrum 2,6-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI.....	86
Příloha 12 – Hmotnostní spektrum 2,6-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	86
Příloha 13 – Hmotnostní spektrum 1,2-Dinitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI .....	86
Příloha 14 – Hmotnostní spektrum 1,2-Dinitrobenzenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	86
Příloha 15 – Hmotnostní spektrum 2,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI.....	86
Příloha 16 – Hmotnostní spektrum 2,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	86
Příloha 17 – Hmotnostní spektrum 3,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI.....	87
Příloha 18 – Hmotnostní spektrum 3,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	87
Příloha 19 – Hmotnostní spektrum 3,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn isobutan) .....	87
Příloha 20 – Hmotnostní spektrum 2-Methyl-5-Nitroanilinu v režimu SCAN a módu SEI87	
Příloha 21 – Hmotnostní spektrum 2-Methyl-5-Nitroanilinu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	87

Příloha 22 – Hmotnostní spektrum Trinitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI.....	87
Příloha 23 – Hmotnostní spektrum Trinitrobenzenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	88
Příloha 24 – Hmotnostní spektrum Trinitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI .....	88
Příloha 25 – Hmotnostní spektrum Trinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	88
Příloha 26 – Hmotnostní spektrum Trinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn isobutan) .....	88
Příloha 27 – Hmotnostní spektrum 1,5-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu SEI.....	88
Příloha 28 – Hmotnostní spektrum 1,5-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	88
Příloha 29 – Hmotnostní spektrum 1,5-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn isobutan) .....	89
Příloha 30 – Hmotnostní spektrum 1,8-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu SEI.....	89
Příloha 31 – Hmotnostní spektrum 1,8-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan) .....	89
Příloha 32 – Hmotnostní spektrum 1,8-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn isobutan) .....	89
Příloha 33 – Kalibrační křivka Nitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	90
Příloha 34 – Kalibrační křivka Nitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	90
Příloha 35 – Kalibrační křivka Nitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu.....	90
Příloha 36 – Kalibrační křivka Nitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu.....	90
Příloha 37 – Kalibrační křivka ortho-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	91
Příloha 38 – Kalibrační křivka ortho-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	91
Příloha 39 – Kalibrační křivka ortho-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	91
Příloha 40 – Kalibrační křivka ortho-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	91

Příloha 41 – Kalibrační křivka meta-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu .....	92
Příloha 42 – Kalibrační křivka meta-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu .....	92
Příloha 43 – Kalibrační křivka meta-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	92
Příloha 44 – Kalibrační křivka meta-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	92
Příloha 45 – Kalibrační křivka para-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	93
Příloha 46 – Kalibrační křivka para-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	93
Příloha 47 – Kalibrační křivka para-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	93
Příloha 48 – Kalibrační křivka para-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	93
Příloha 49 – Kalibrační křivka 1,3-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu .....	94
Příloha 50 – Kalibrační křivka 1,3-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	94
Příloha 51 – Kalibrační křivka 2,6-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu .....	95
Příloha 52 – Kalibrační křivka 2,6-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	95
Příloha 53 – Kalibrační křivka 2,6-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	95
Příloha 54 – Kalibrační křivka 2,6-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	95
Příloha 55 – Kalibrační křivka 1,2-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	96
Příloha 56 – Kalibrační křivka 1,2-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	96
Příloha 57 – Kalibrační křivka 1,2-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu .....	96



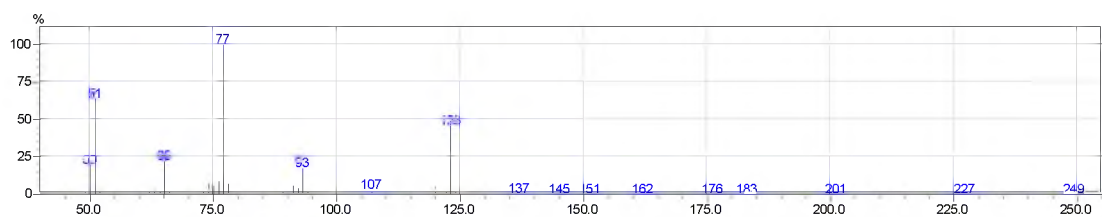
Příloha 58 – Kalibrační křivka 1,2-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynem .....	96
Příloha 59 – Kalibrační křivka 2,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynem .....	97
Příloha 60 – Kalibrační křivka 2,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynem .....	97
Příloha 61 – Kalibrační křivka 2,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynem .....	97
Příloha 62 – Kalibrační křivka 3,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynem .....	98
Příloha 63 – Kalibrační křivka 3,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynem .....	98
Příloha 64 – Kalibrační křivka 3,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynem .....	98
Příloha 65 – Kalibrační křivka 3,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynem .....	98
Příloha 66 – Kalibrační křivka 2-Methyl-5-Nitroanilinu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynem .....	99
Příloha 67 – Kalibrační křivka 2-Methyl-5-Nitroanilinu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynem .....	99
Příloha 68 – Kalibrační křivka Trinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynem .....	100
Příloha 69 – Kalibrační křivka Trinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynem .....	100
Příloha 70 – Kalibrační křivka Trinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynem .....	100
Příloha 71 – Kalibrační křivka Trinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynem .....	100
Příloha 72 – Kalibrační křivka Trinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynem .....	101
Příloha 73 – Kalibrační křivka Trinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynem .....	101
Příloha 74 – Kalibrační křivka Trinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynem .....	101

Příloha 75 – Kalibrační křivka Trinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu.....	101
Příloha 76 – Kalibrační křivka 1,5-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	102
Příloha 77 – Kalibrační křivka 1,5-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	102
Příloha 78 – Kalibrační křivka 1,5-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu.....	102
Příloha 79 – Kalibrační křivka 1,5-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu.....	102
Příloha 80 – Kalibrační křivka 1,8-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	103
Příloha 81 – Kalibrační křivka 1,8-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu.....	103
Příloha 82 – Kalibrační křivka 1,8-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu.....	103
Příloha 83 – Kalibrační křivka 1,8-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu.....	103
Příloha 84 – Validace kalibračních křivek Nitrobenzenu.....	104
Příloha 85 – Validace kalibračních křivek ortho-Nitrotoluenu.....	105
Příloha 86 – Validace kalibračních křivek meta-Nitrotoluenu.....	106
Příloha 87 – Validace kalibračních křivek para-Nitrotoluenu.....	107
Příloha 88 – Validace kalibračních křivek 1,3-Dinitrobenzenu.....	108
Příloha 89 – Validace kalibračních křivek 2,6-Dinitrotoluenu.....	109
Příloha 90 – Validace kalibračních křivek 1,2-Dinitrobenzenu.....	110
Příloha 91 – Validace kalibračních křivek 2,4-Dinitrotoluenu.....	111
Příloha 92 – Validace kalibračních křivek 3,4-Dinitrotoluenu.....	112
Příloha 93 – Validace kalibračních křivek 2-Methyl-5-Nitroanilinu.....	113
Příloha 94 – Validace kalibračních křivek Trinitrobenzenu.....	114
Příloha 95 – Validace kalibračních křivek Trinitrotoluenu.....	115
Příloha 96 – Validace kalibračních křivek 1,5-Dinitronaftalenu.....	116
Příloha 97 – Validace kalibračních křivek 1,8-Dinitronaftalenu.....	117
Příloha 98 – Získané plochy píků při optimalizaci extrakce za použití acetonitrilu jako rozpouštědla.....	118

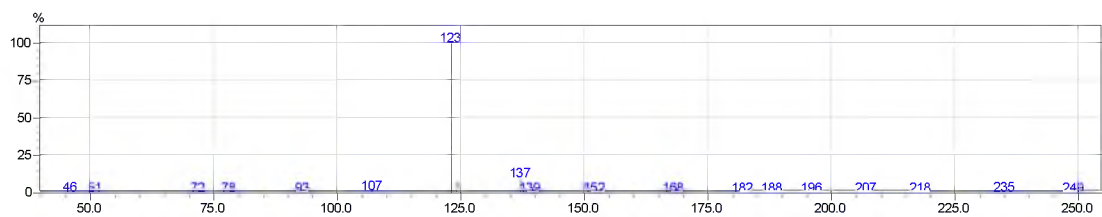
Příloha 99 – Získané plochy píků při optimalizaci extrakce za použití acetonu jako rozpouštědla.....	119
Příloha 100 – Získané plochy píků při optimalizaci extrakce za použití methanolu jako rozpouštědla.....	120

# PŘÍLOHY

Příloha 1 – Hmotnostní spektrum Nitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI



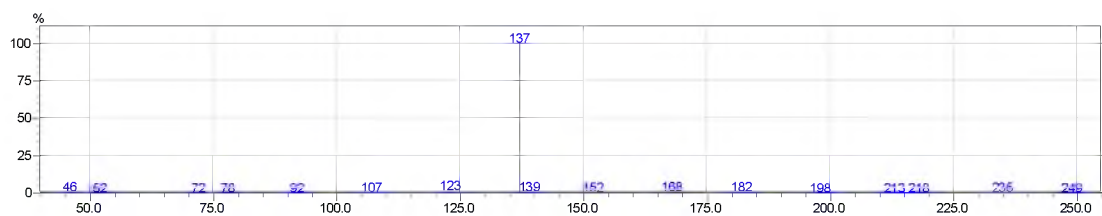
Příloha 2 – Hmotnostní spektrum Nitrobenzenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



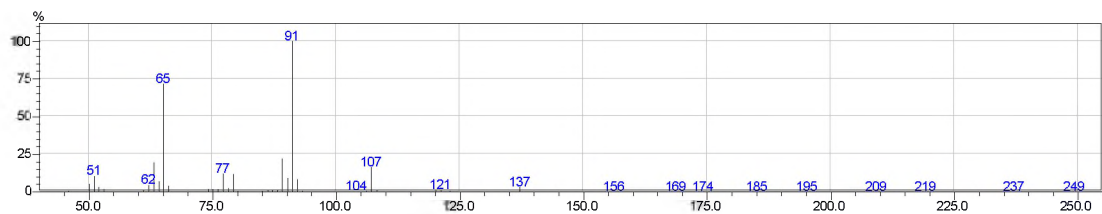
Příloha 3 – Hmotnostní spektrum ortho-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI



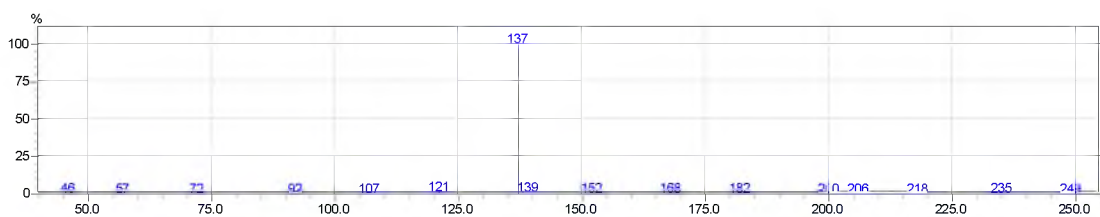
Příloha 4 – Hmotnostní spektrum ortho-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



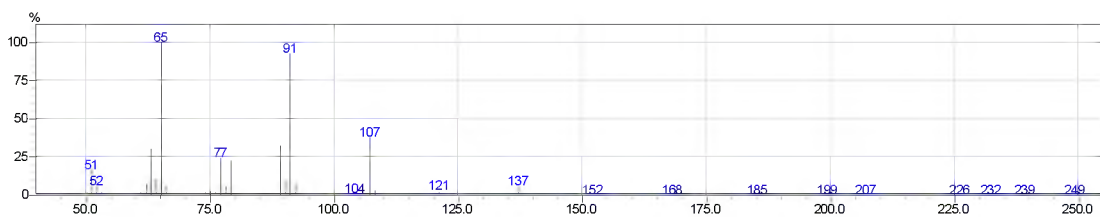
Příloha 5 – Hmotnostní spektrum meta-Nitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI



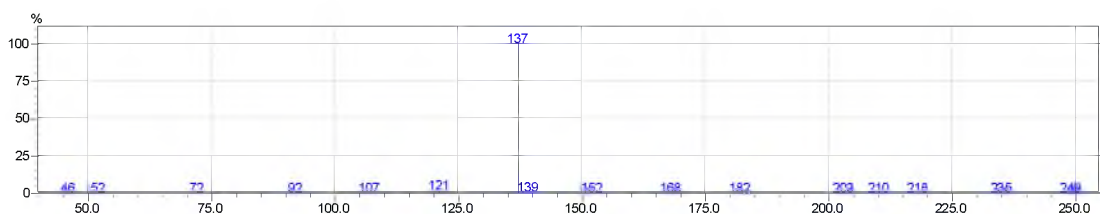
Příloha 6 – Hmotnostní spektrum meta-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



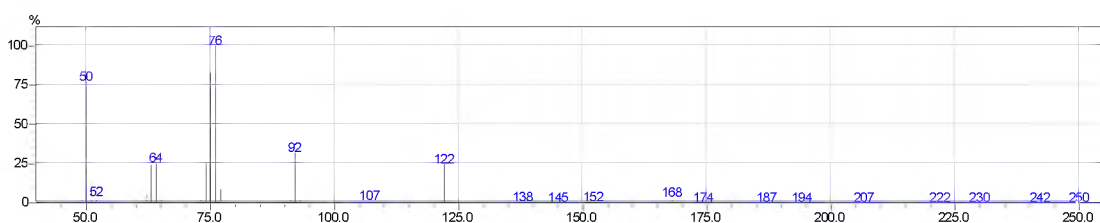
Příloha 7 – Hmotnostní spektrum para-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI



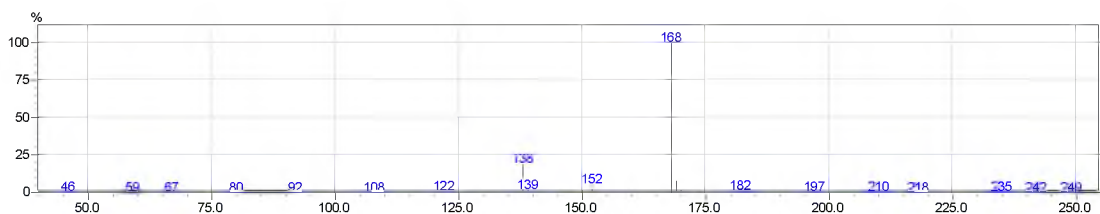
Příloha 8 – Hmotnostní spektrum para-Nitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



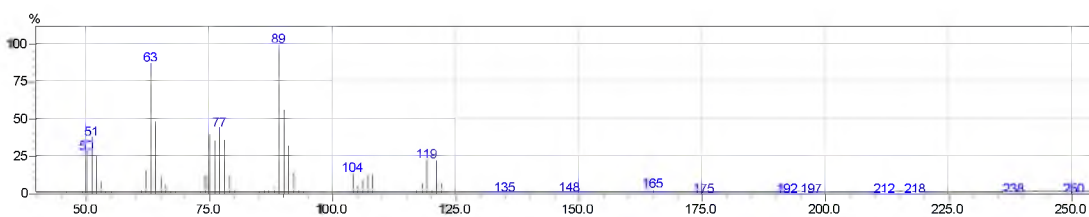
Příloha 9 – Hmotnostní spektrum 1,3-Dinitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI



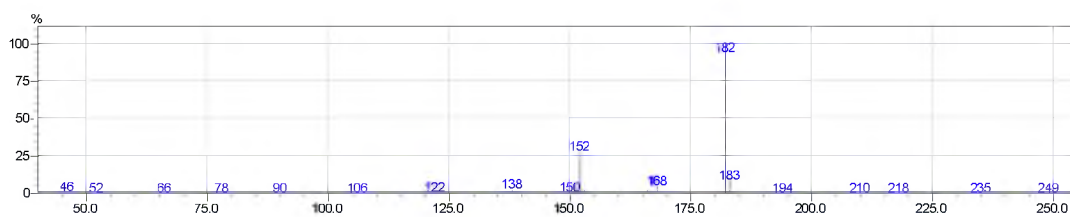
Příloha 10 – Hmotnostní spektrum 1,3-Dinitrobenzenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



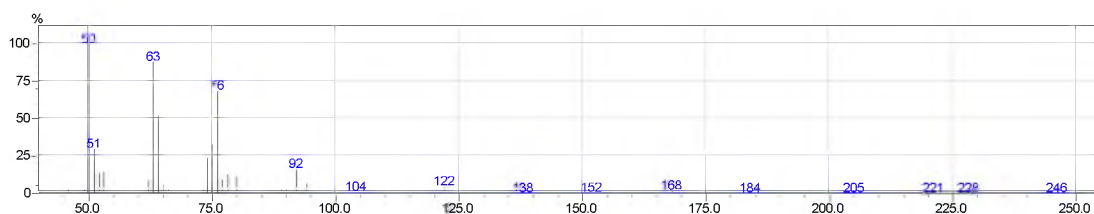
Příloha 11 – Hmotnostní spektrum 2,6-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI



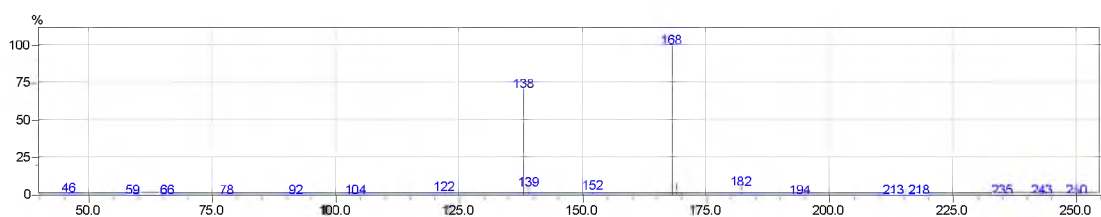
Příloha 12 – Hmotnostní spektrum 2,6-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



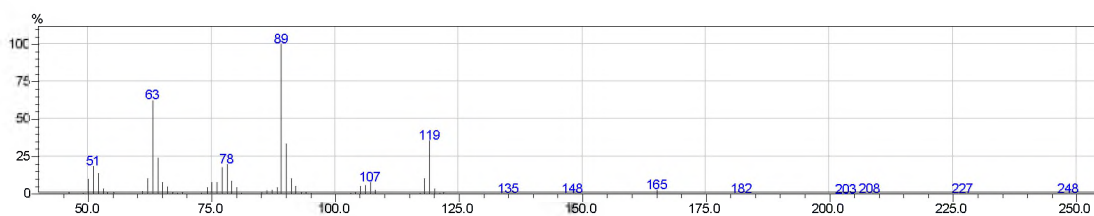
Příloha 13 – Hmotnostní spektrum 1,2-Dinitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI



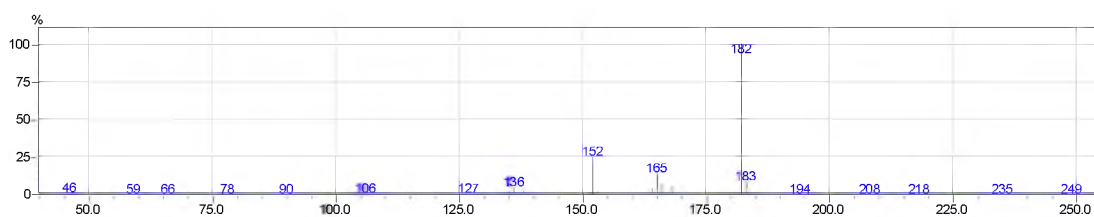
Příloha 14 – Hmotnostní spektrum 1,2-Dinitrobenzenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



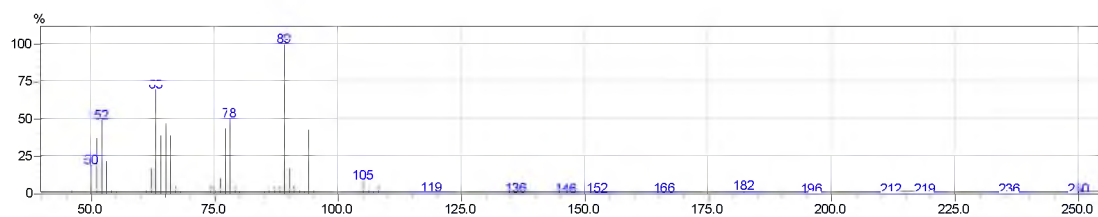
Příloha 15 – Hmotnostní spektrum 2,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI



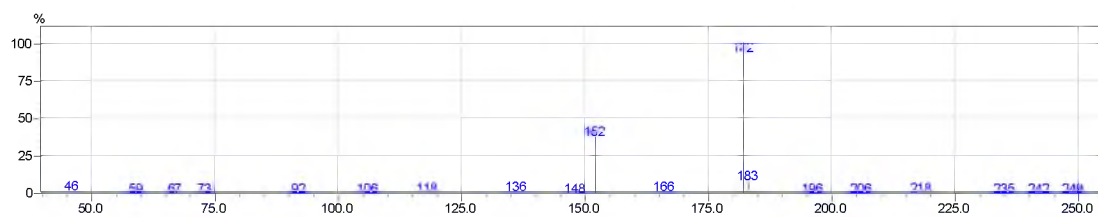
Příloha 16 – Hmotnostní spektrum 2,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



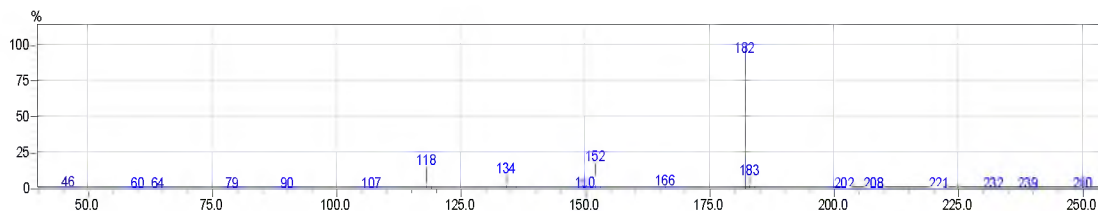
Příloha 17 – Hmotnostní spektrum 3,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI



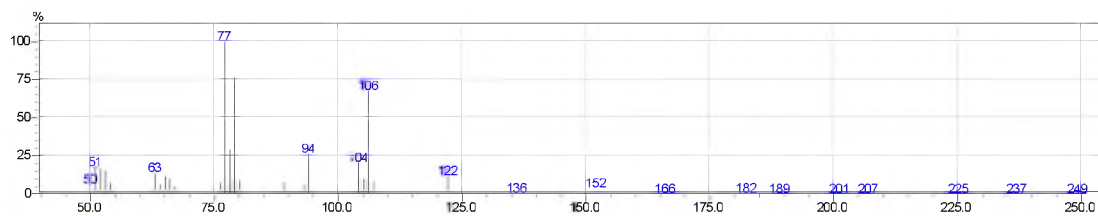
Příloha 18 – Hmotnostní spektrum 3,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



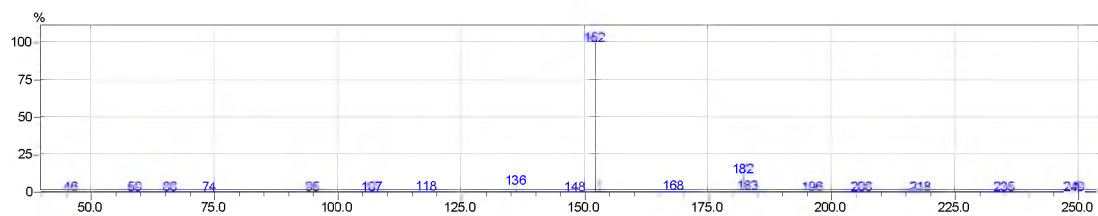
Příloha 19 – Hmotnostní spektrum 3,4-Dinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn isobutan)



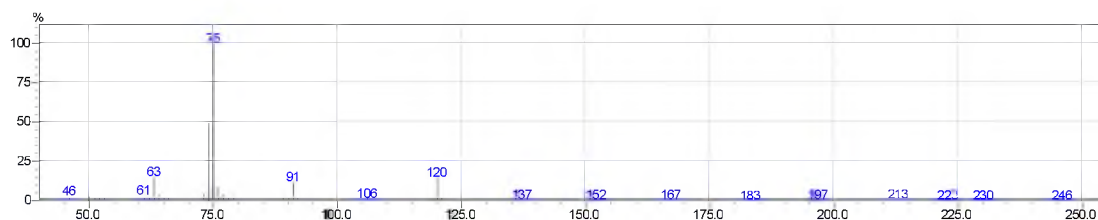
Příloha 20 – Hmotnostní spektrum 2-Methyl-5-Nitroanilinu v režimu SCAN a módu SEI



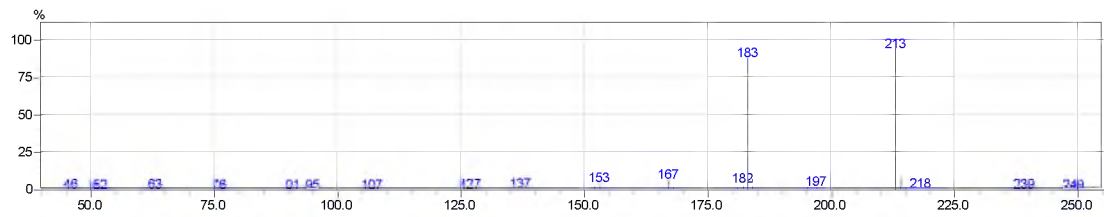
Příloha 21 – Hmotnostní spektrum 2-Methyl-5-Nitroanilinu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



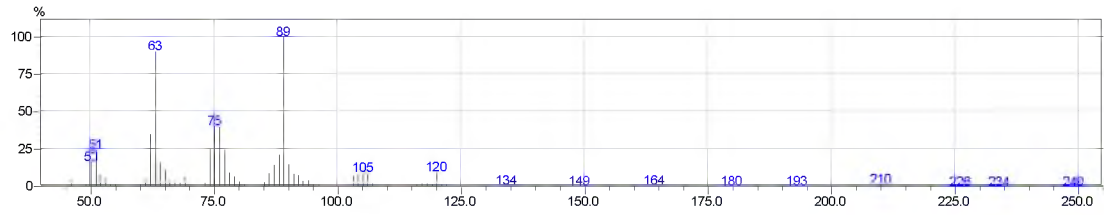
Příloha 22 – Hmotnostní spektrum Trinitrobenzenu v režimu SCAN a módu SEI



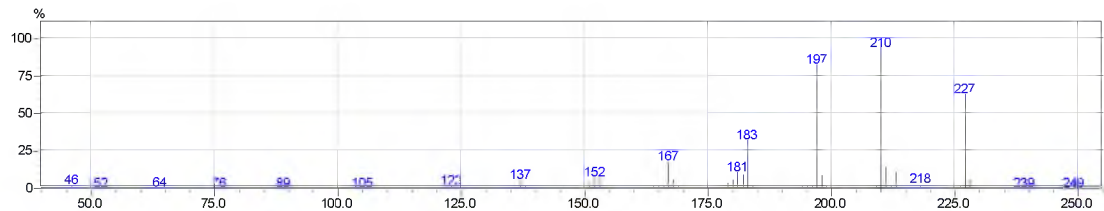
Příloha 23 – Hmotnostní spektrum Trinitrobenzenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



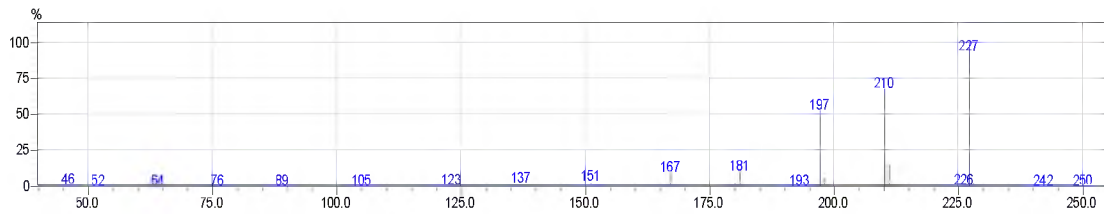
Příloha 24 – Hmotnostní spektrum Trinitrotoluenu v režimu SCAN a módu SEI



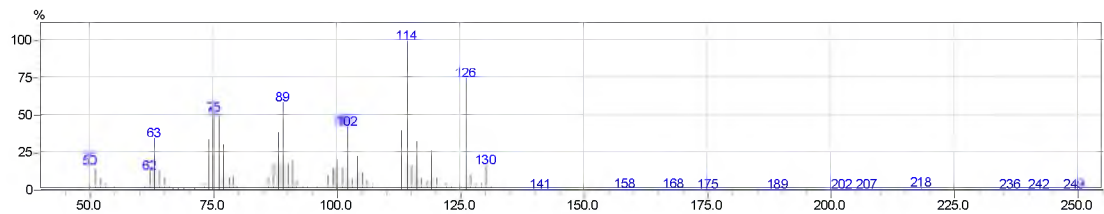
Příloha 25 – Hmotnostní spektrum Trinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



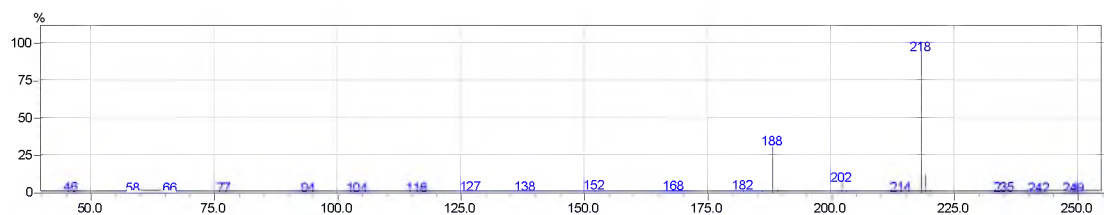
Příloha 26 – Hmotnostní spektrum Trinitrotoluenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn isobutan)



Příloha 27 – Hmotnostní spektrum 1,5-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu SEI

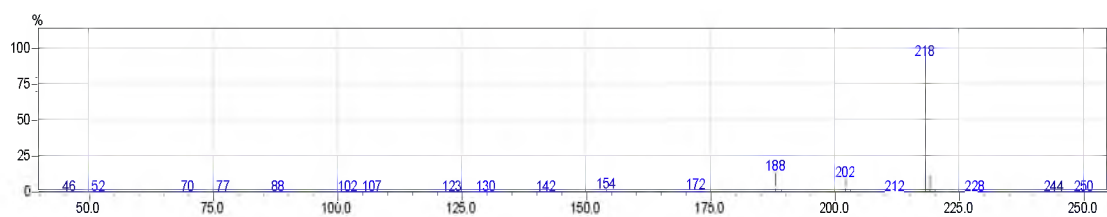


Příloha 28 – Hmotnostní spektrum 1,5-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)

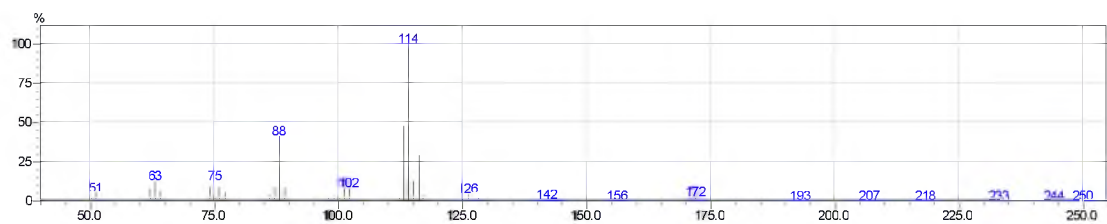




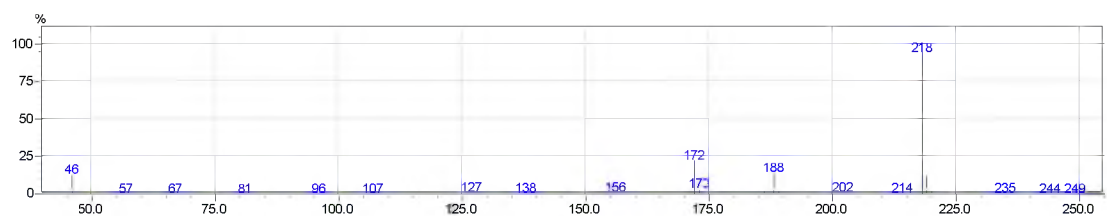
Příloha 29 – Hmotnostní spektrum 1,5-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn isobutan)



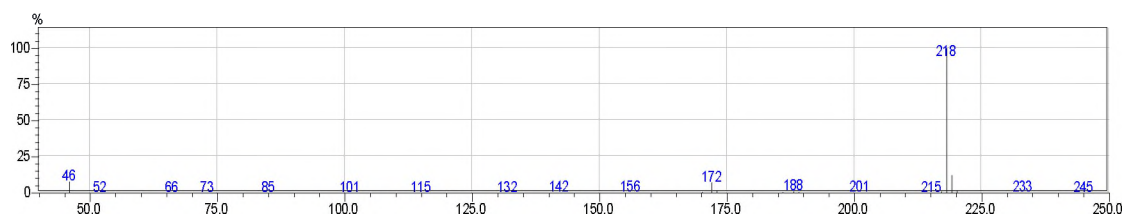
Příloha 30 – Hmotnostní spektrum 1,8-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu SEI



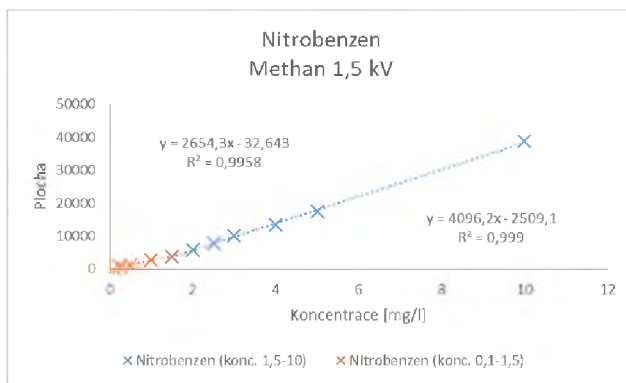
Příloha 31 – Hmotnostní spektrum 1,8-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn methan)



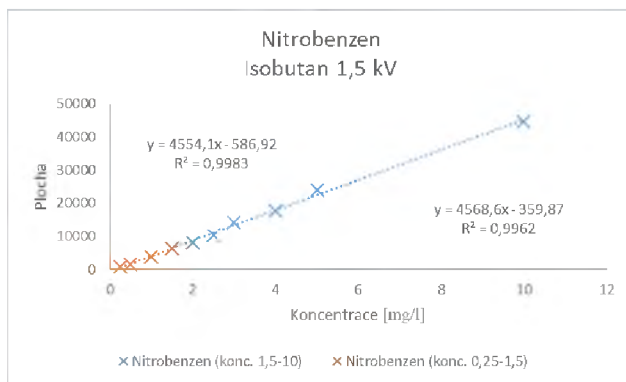
Příloha 32 – Hmotnostní spektrum 1,8-Dinitronaftalenu v režimu SCAN a módu NCI (reakční plyn isobutan)



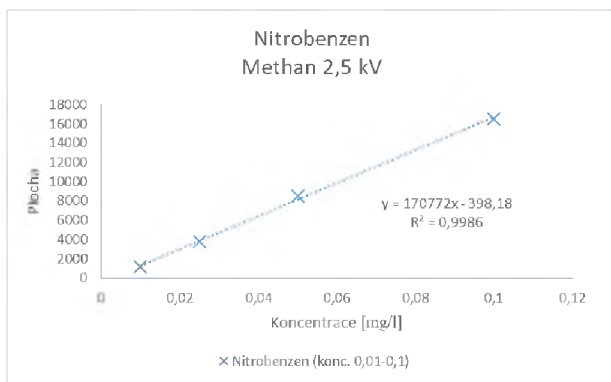
Příloha 33 – Kalibrační křivka Nitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu



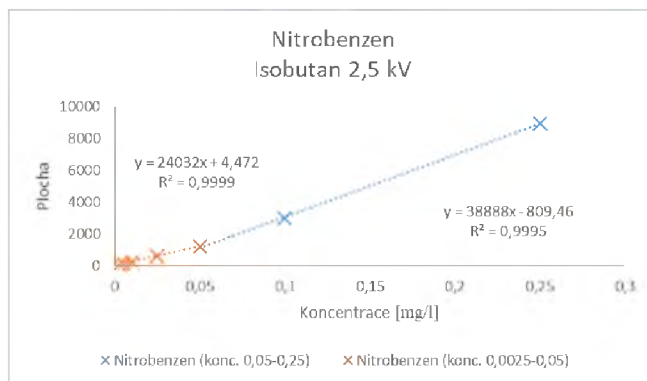
Příloha 35 – Kalibrační křivka Nitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



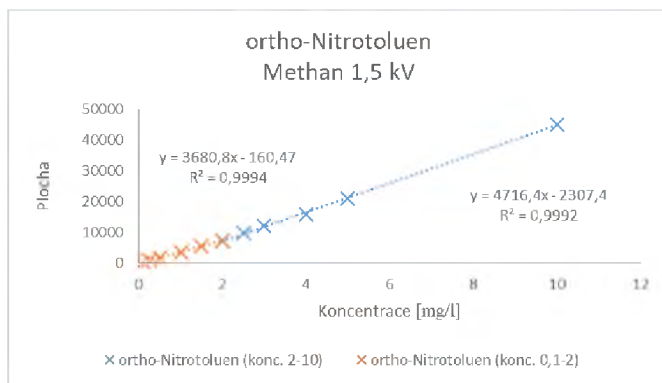
Příloha 34 – Kalibrační křivka Nitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



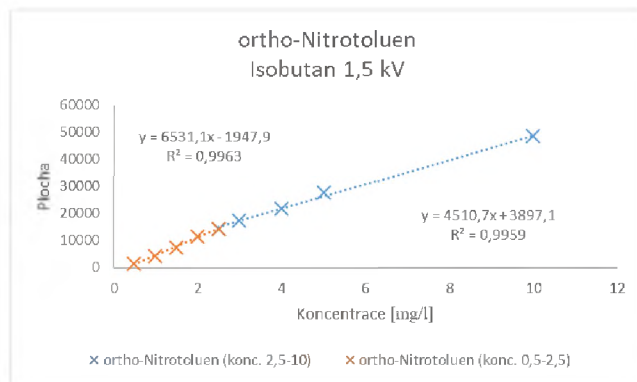
Příloha 36 – Kalibrační křivka Nitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



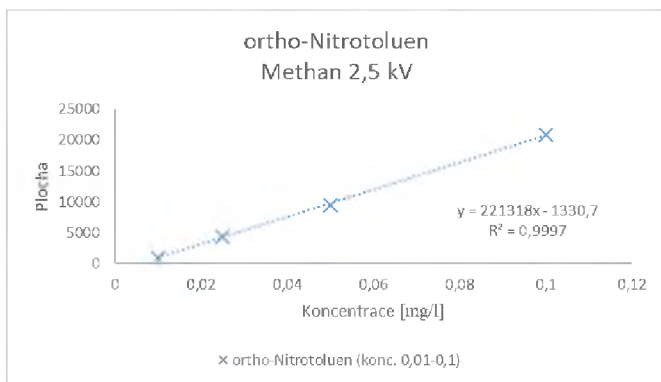
Příloha 37 – Kalibrační křivka ortho-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu



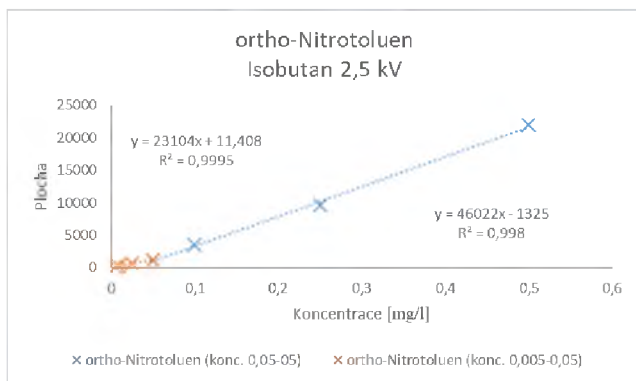
Příloha 39 – Kalibrační křivka ortho-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



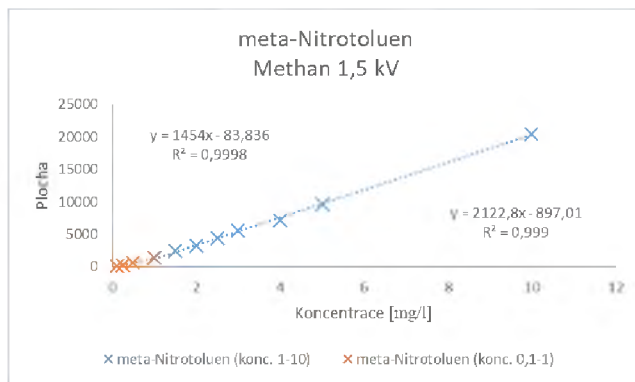
Príloha 38 – Kalibrační křivka ortho-Nitrotoluen v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



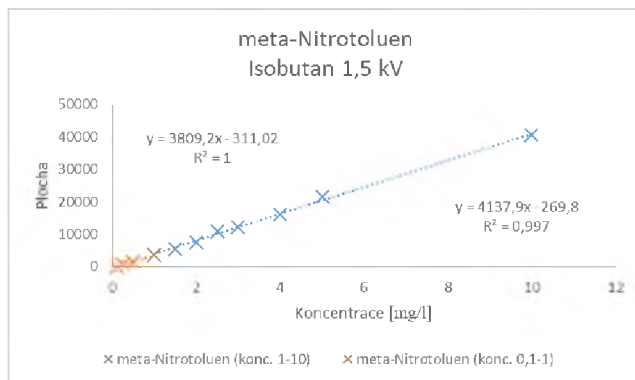
Príloha 40 – Kalibrační křivka ortho-Nitrotoluen v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



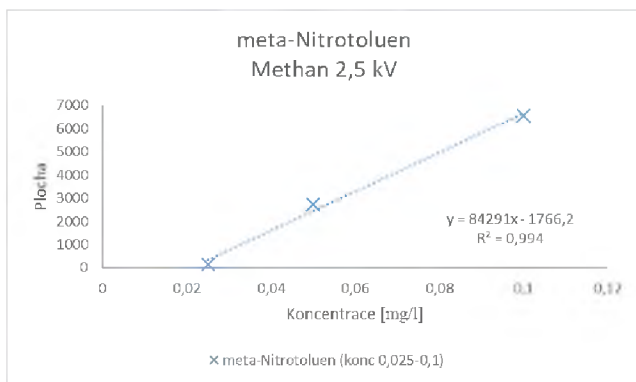
*Príloha 41 – Kalibrační křivka meta-Nitrotoluen v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu*



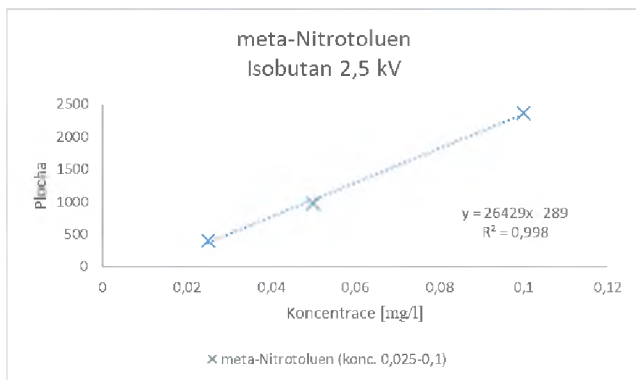
*Príloha 43 – Kalibrační křivka meta-Nitrotoluen v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu*



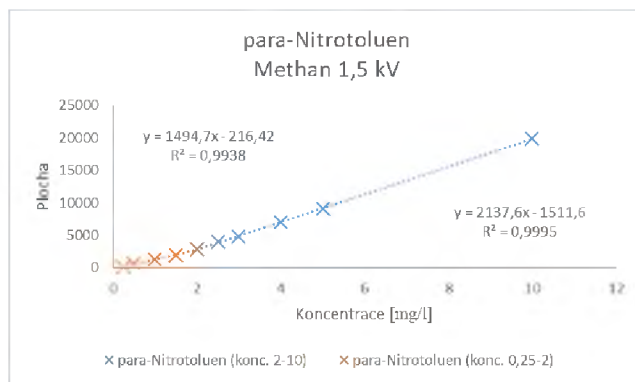
Příloha 42 – Kalibrační křivka meta-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



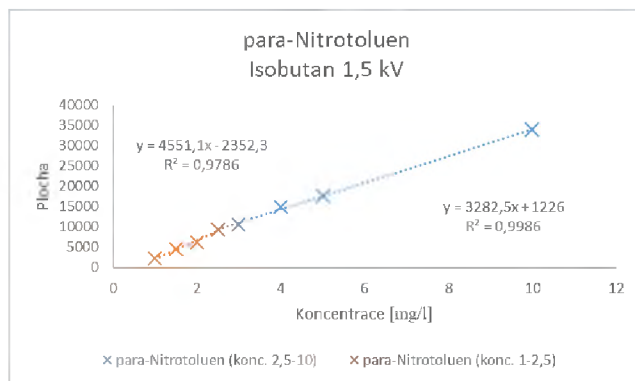
Příloha 44 – Kalibrační křivka meta-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



Příloha 45 – Kalibrační křivka para-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu

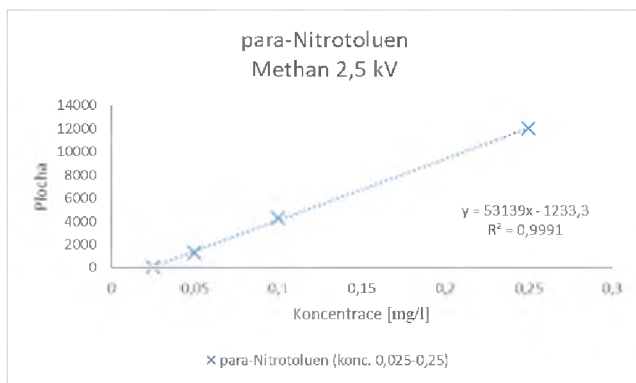


Příloha 47 – Kalibrační křivka para-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu

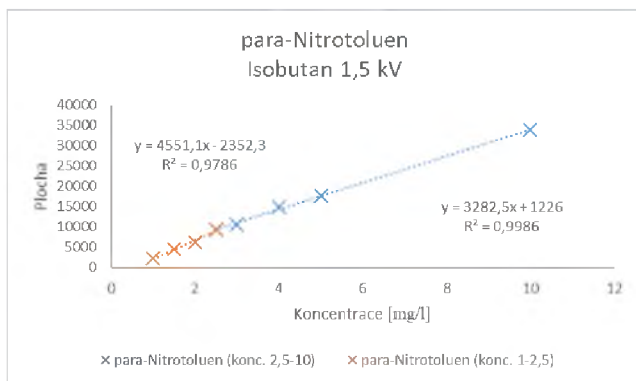




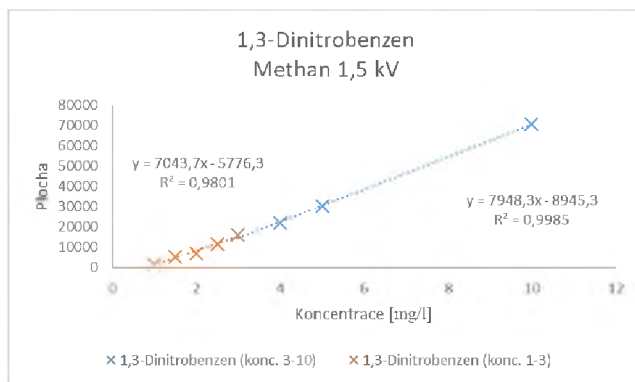
Příloha 46 – Kalibrační křivka para-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



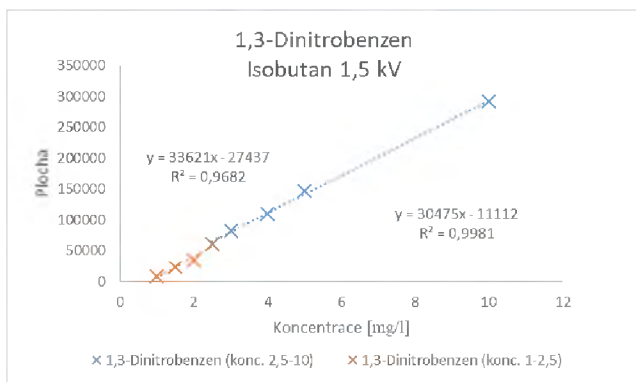
Příloha 48 – Kalibrační křivka para-Nitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



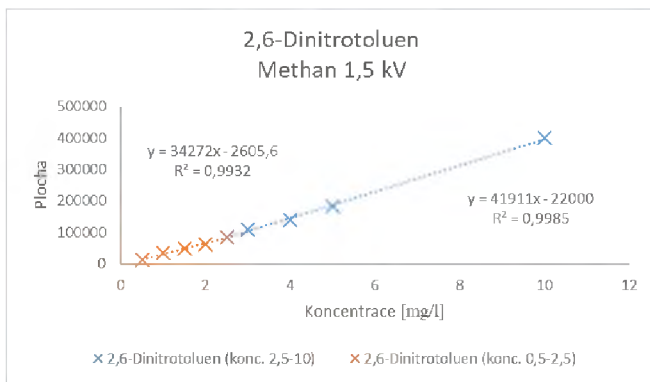
Příloha 49 – Kalibrační křivka 1,3-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu



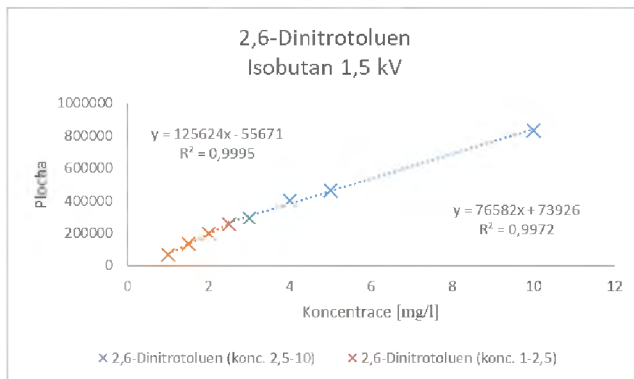
Příloha 50 – Kalibrační křivka 1,3-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



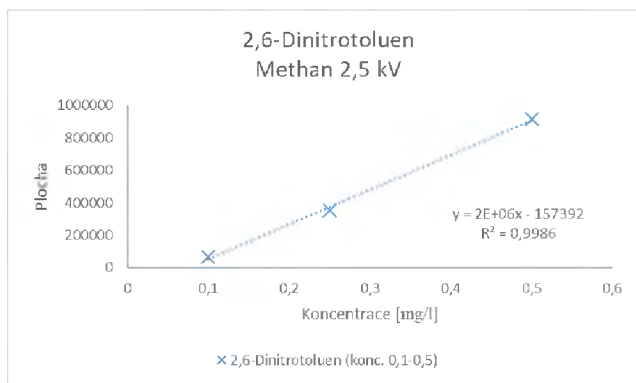
Priloha 51 – Kalibrační křivka 2,6-Dinitrotoluen v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu



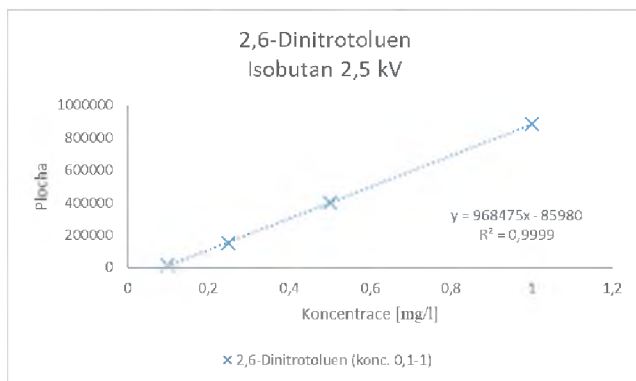
Priloha 53 – Kalibrační křivka 2,6-Dinitrotoluen v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



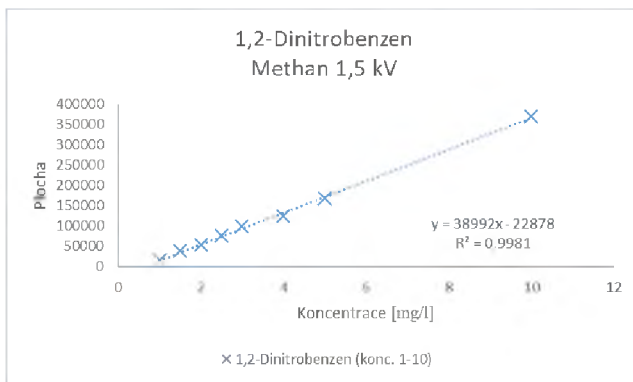
Příloha 52 – Kalibrační křivka 2,6-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napěti 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



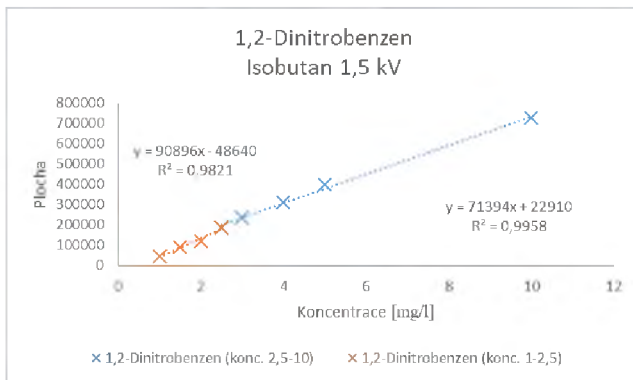
Příloha 54 – Kalibrační křivka 2,6-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napěti 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



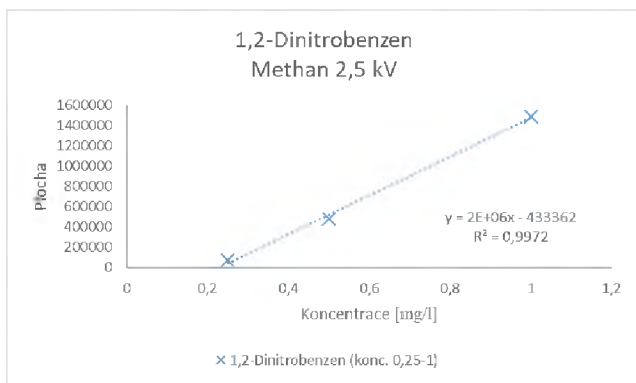
Příloha 55 – Kalibrační křivka 1,2-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu



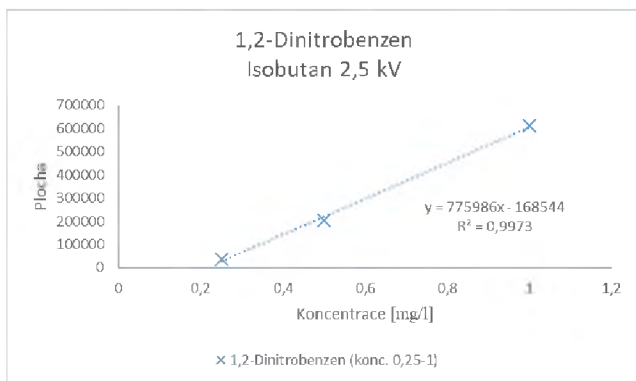
Příloha 57 – Kalibrační křivka 1,2-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



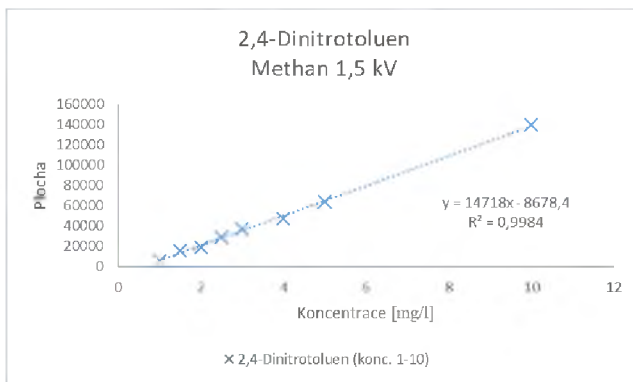
Příloha 56 – Kalibrační křivka 1,2-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



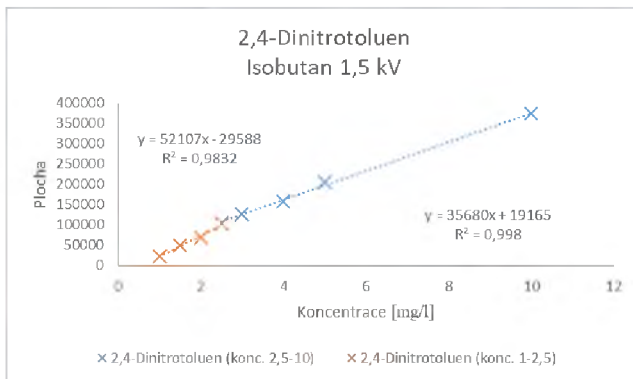
Příloha 58 – Kalibrační křivka 1,2-Dinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



Příloha 59 – Kalibrační křivka 2,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu

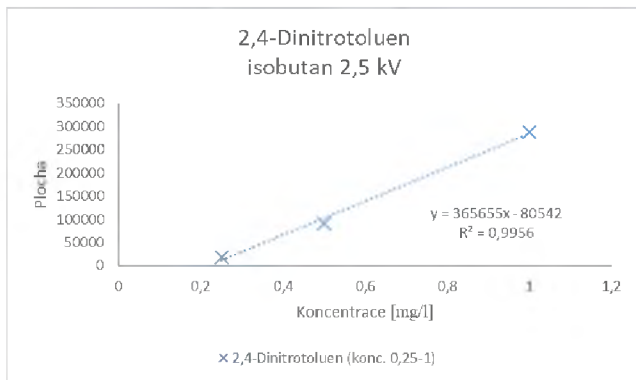


Příloha 60 – Kalibrační křivka 2,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu

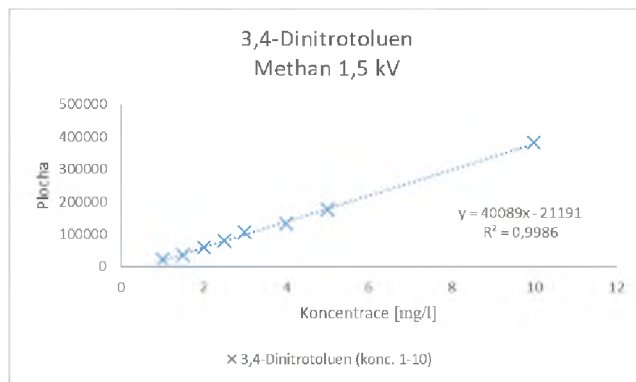




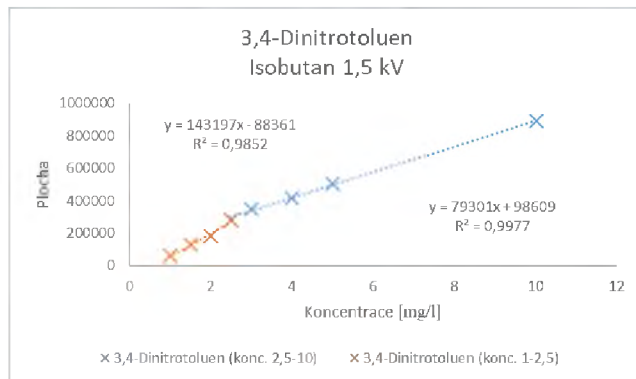
Příloha 61 – Kalibrační křivka 2,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napěti 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



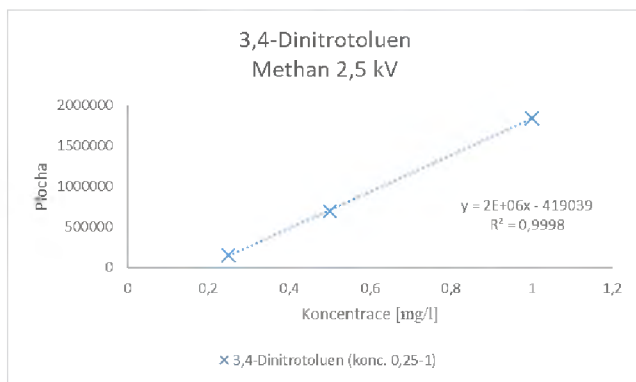
Příloha 62 – Kalibrační křivka 3,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu



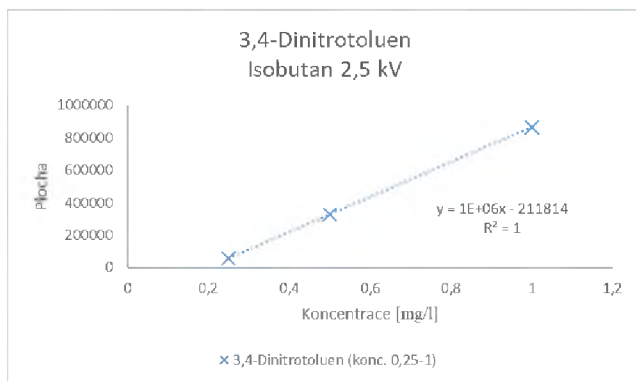
Příloha 64 – Kalibrační křivka 3,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



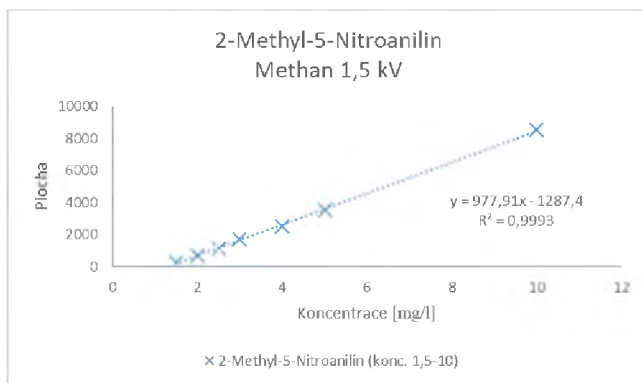
Příloha 63 – Kalibrační křivka 3,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



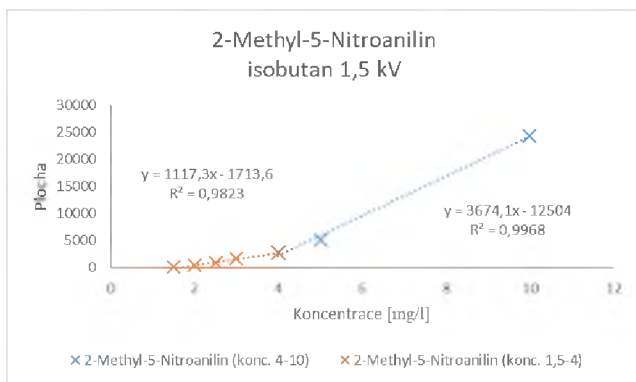
Příloha 65 – Kalibrační křivka 3,4-Dinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



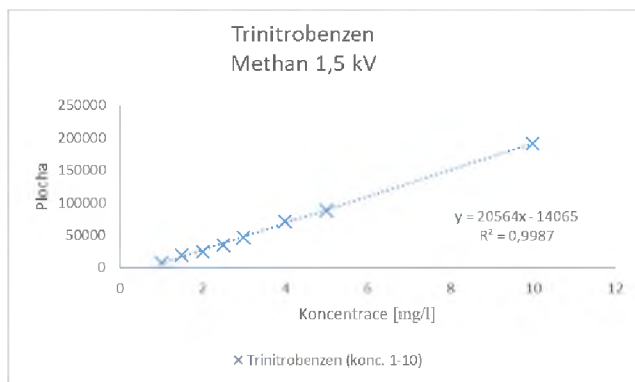
*Priloha 66 – Kalibrační křivka 2-Methyl-5-Nitroanilinu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu*



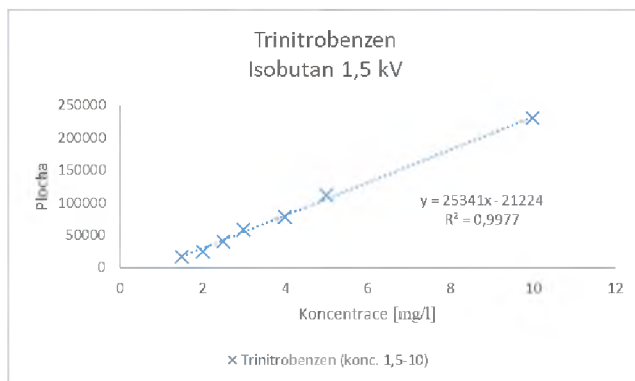
Příloha 67 – Kalibrační křivka 2-Methyl-5-Nitroanilinu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



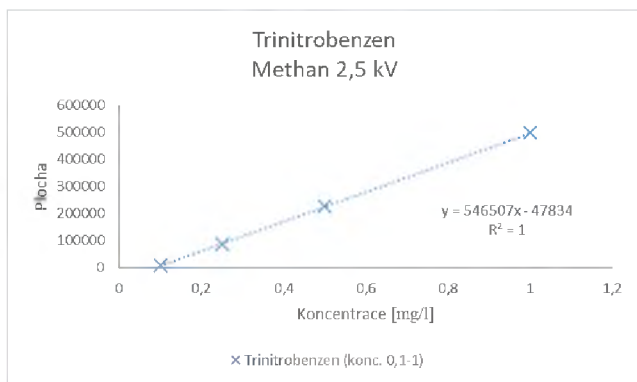
Příloha 68 – Kalibrační křivka Trinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu



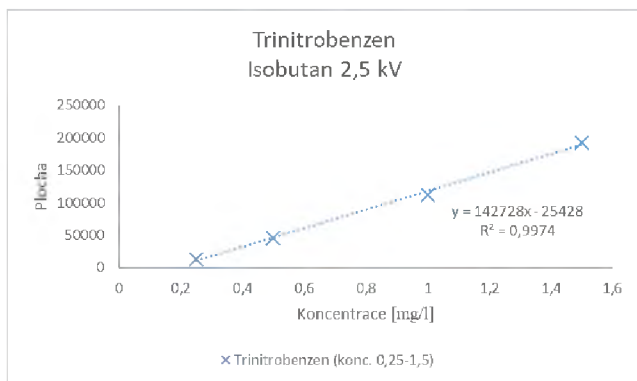
Příloha 70 – Kalibrační křivka Trinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



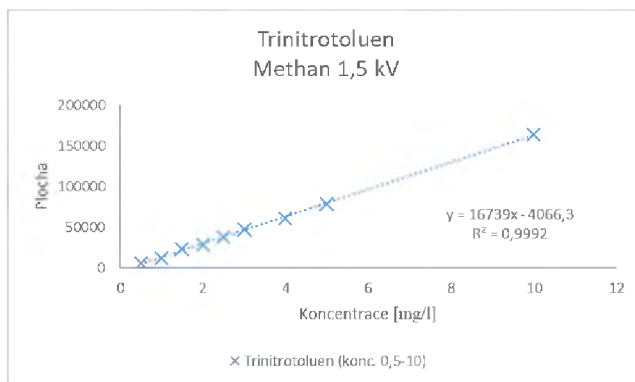
*Príloha 69 – Kalibrační křivka Trinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu*



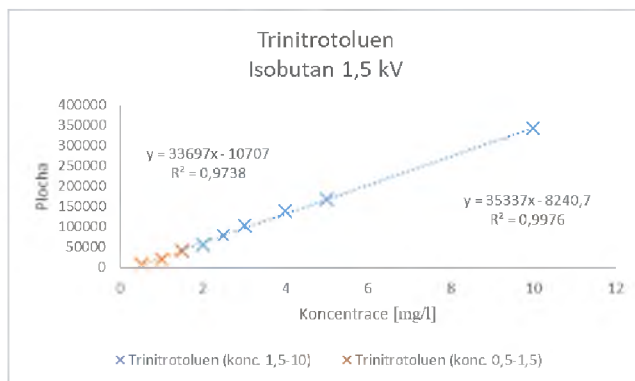
*Príloha 71 – Kalibrační křivka Trinitrobenzenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu*



*Príloha 72 – Kalibrační křivka Trinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu*

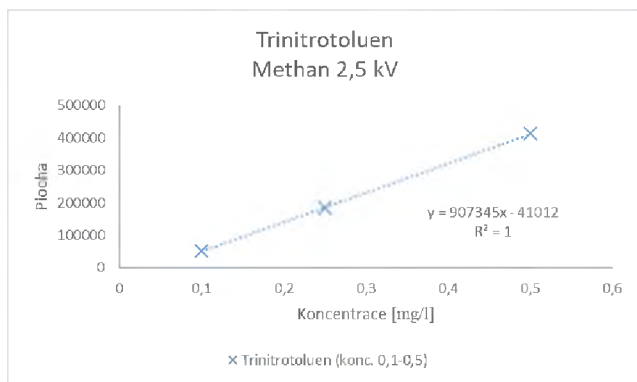


*Príloha 74 – Kalibrační křivka Trinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu*

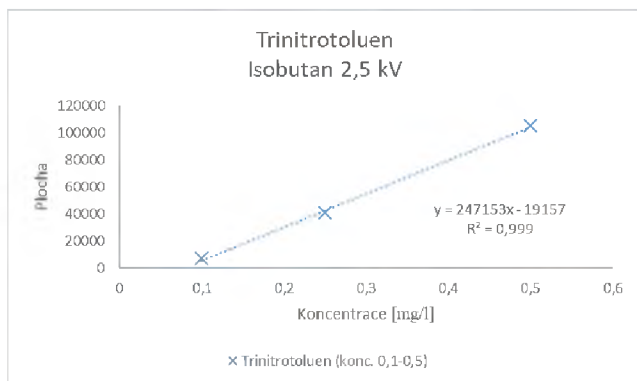




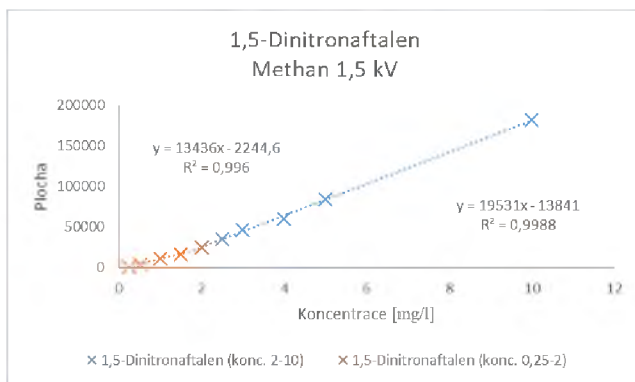
Příloha 73 – Kalibrační křivka Trinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



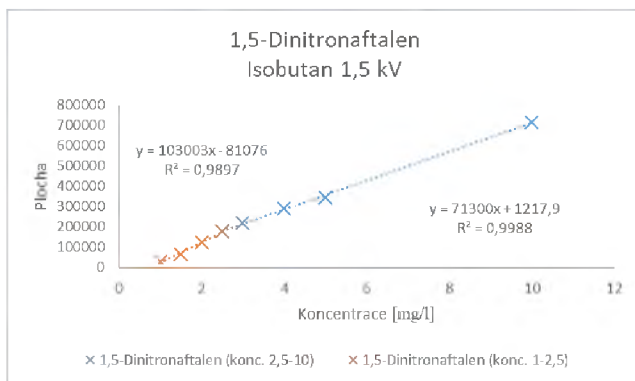
Příloha 75 – Kalibrační křivka Trinitrotoluenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



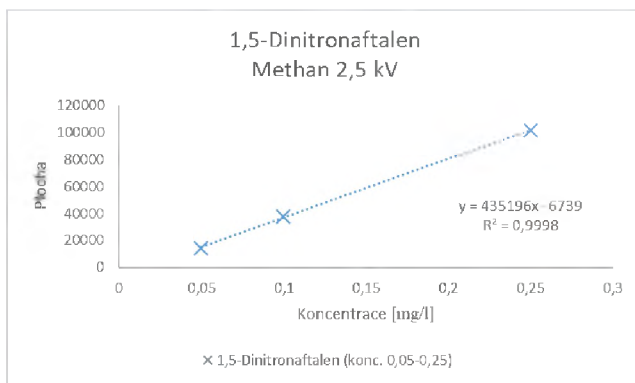
Příloha 76 – Kalibrační křivka 1,5-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu



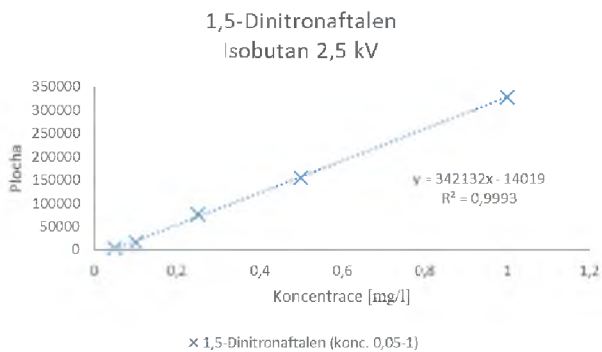
Příloha 78 – Kalibrační křivka 1,5-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



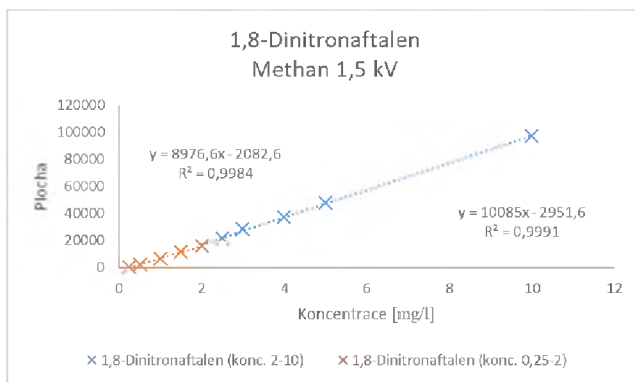
Příloha 77 – Kalibrační křivka 1,5-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



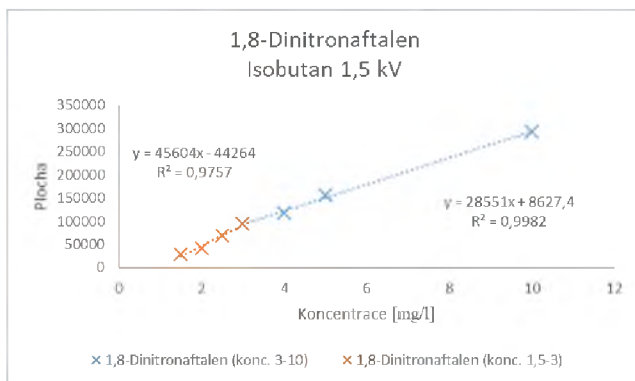
Příloha 79 – Kalibrační křivka 1,5-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



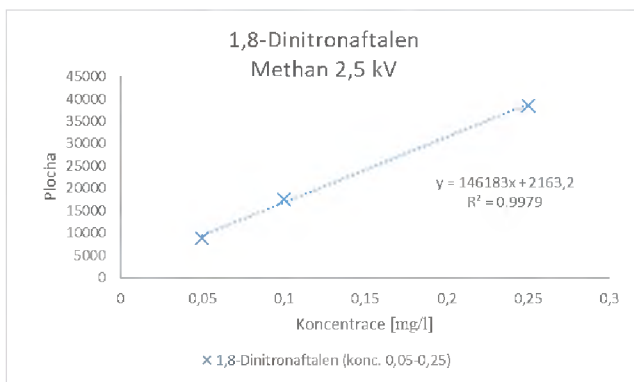
Příloha 80 – Kalibrační křivka 1,8-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a methanu jako reakčním plynu



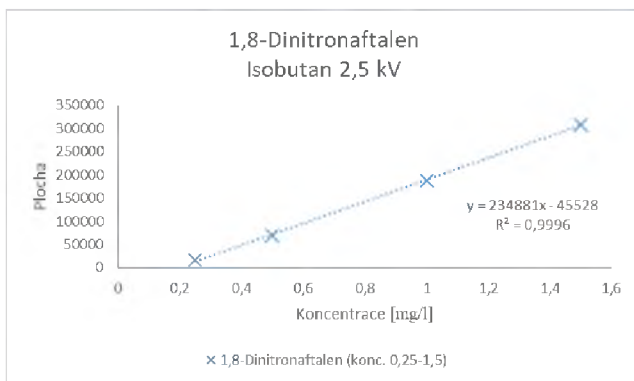
Příloha 82 – Kalibrační křivka 1,8-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 1,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



Příloha 81 – Kalibrační křivka 1,8-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a methanu jako reakčním plynu



Příloha 83 – Kalibrační křivka 1,8-Dinitronaftalenu v režimu MRM při napětí 2,5 kV a isobutanu jako reakčním plynu



<b>Nitrobenzen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
10	38746,8	0,72	10	44791,5	-1,17
5	17461	-2,50	5	23877,5	6,10
4	13342,5	-3,25	4	17618,5	-1,62
3	10100,9	2,61	3	14261,5	6,68
2,5	7811,7	0,78	2,5	10422,3	-5,60
2	5811,7	1,57	2	8126,2	-7,13
1,5	3856,5	3,59	1,5	6305,2	-2,74
1,5	3856,5	-2,32	1,5	6305,2	0,89
1	2790,1	6,34	1	3901,5	-1,44
0,5	1248,2	-3,49	0,5	1582,5	-4,73
0,25	606	-3,76	0,25	664	9,87
0,1	228	-1,80	0,25*	8936,7	0,25
0,1*	16533	-0,86	0,1*	2983,3	-2,47
0,05*	8512	4,35	0,05*	1207	3,70
0,025*	3756,7	-2,68	0,05*	1207	0,08
0,01*	1198,5	-6,50	0,025*	604,3	-0,16
			0,01*	243	-0,75
			0,005*	121	-3,02
			0,0025*	70	9,07

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>ortho-Nitrotoluen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	45072,9	0,46	<b>10</b>	48555	-1,00
<b>5</b>	20998,2	-1,17	<b>5</b>	27886,4	6,37
<b>4</b>	15926,1	-3,35	<b>4</b>	21787,4	-0,85
<b>3</b>	12008	1,17	<b>3</b>	17445	0,12
<b>2,5</b>	9877	3,34	<b>2,5</b>	14324	-7,54
<b>2</b>	7257,9	1,40	<b>2,5</b>	14324	-0,34
<b>2</b>	7257,9	0,77	<b>2</b>	11508,5	3,02
<b>1,5</b>	5365	0,08	<b>1,5</b>	7450,4	-4,07
<b>1</b>	3388,9	-3,57	<b>1</b>	4421	-2,48
<b>0,5</b>	1675,5	-0,24	<b>0,5</b>	1540	6,81
<b>0,25</b>	802,7	4,67	<b>0,5*</b>	21941,7	1,11
<b>0,1</b>	239,7	8,71	<b>0,25*</b>	9562,7	-5,37
<b>0,1*</b>	20886	0,38	<b>0,1*</b>	3445	3,65
<b>0,05*</b>	9502	-2,11	<b>0,05*</b>	1170	8,43
<b>0,025*</b>	4314,5	2,03	<b>0,05*</b>	1170	0,29
<b>0,01*</b>	918,4	1,62	<b>0,025*</b>	578	-1,91
			<b>0,01*</b>	256	5,87
			<b>0,005*</b>	121	-5,13

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>meta-Nitrotoluen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	20487,3	0,73	<b>10</b>	40585,5	-1,26
<b>5</b>	9602,4	-1,08	<b>5</b>	21565	5,54
<b>4</b>	7195,2	-4,70	<b>4</b>	16124	-0,95
<b>3</b>	5579,3	1,69	<b>3</b>	12195,5	0,42
<b>2,5</b>	4437,5	0,52	<b>2,5</b>	10948	8,44
<b>2</b>	3268,6	-1,89	<b>2</b>	7394,8	-7,38
<b>1,5</b>	2441,8	4,85	<b>1,5</b>	5532	-6,52
<b>1</b>	1374,3	6,99	<b>1</b>	3494,5	-9,03
<b>1</b>	1374,3	0,28	<b>1</b>	3494,5	-0,10
<b>0,5</b>	636,3	-0,95	<b>0,5</b>	1600	0,34
<b>0,25</b>	273,33	-1,74	<b>0,25</b>	646,5	0,55
<b>0,1</b>	70,7	6,26	<b>0,1</b>	62	-2,07
<b>0,1*</b>	6568	-1,12	<b>0,1*</b>	2371	0,65
<b>0,05*</b>	2731,8	6,73	<b>0,05*</b>	981	-3,90
<b>0,025*</b>	152,2	-8,97	<b>0,025*</b>	406	5,19

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %



<b>para-Nitrotoluen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	19935,1	0,33	<b>10</b>	33962,5	-0,27
<b>5</b>	9061,5	-1,07	<b>5</b>	17649,5	0,07
<b>4</b>	6964,9	-0,86	<b>4</b>	14927	4,35
<b>3</b>	4736,7	-2,56	<b>3</b>	10625	-4,55
<b>2,5</b>	4012,9	3,38	<b>2,5</b>	9386,2	-0,56
<b>2</b>	2865,3	2,38	<b>2,5</b>	9386,2	3,17
<b>2</b>	2865,3	3,09	<b>2</b>	6119,8	-6,92
<b>1,5</b>	1889,8	-6,06	<b>1,5</b>	4652,8	2,61
<b>1</b>	1275,9	-0,16	<b>1</b>	2290	2,00
<b>0,5</b>	572,1	5,51	<b>1*</b>	28853	-0,07
<b>0,25</b>	162,2	1,32	<b>0,5*</b>	13763,7	1,56
<b>0,25*</b>	11988	11988	<b>0,25*</b>	5339,7	-6,64
<b>0,1*</b>	4316	4316	<b>0,1*</b>	1536,7	9,51
<b>0,05*</b>	1289,5	1289,5			
<b>0,025*</b>	57,6	57,6			

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>1,3-Dinitrobenzen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	70829,2	0,37	<b>10</b>	291897	-0,57
<b>5</b>	30238,4	-1,40	<b>5</b>	146872,8	3,68
<b>4</b>	21919,6	-2,92	<b>4</b>	109342,6	-1,18
<b>3</b>	16093,3	5,01	<b>3</b>	82665	2,57
<b>3</b>	16093,3	3,49	<b>2,5</b>	60293	-6,28
<b>2,5</b>	11544,1	-1,64	<b>2,5</b>	60293	4,37
<b>2</b>	7061,1	-8,87	<b>2</b>	34423,8	-8,00
<b>1,5</b>	5202,6	3,91	<b>1,5</b>	22730,2	-0,53
<b>1</b>	1654,7	5,50	<b>1</b>	8155,2	5,86

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>2,6-Dinitrotoluen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	399310	0,52	<b>10</b>	834552,5	-0,68
<b>5</b>	183019	-2,17	<b>5</b>	464051	1,88
<b>4</b>	140170,7	-3,27	<b>4</b>	397891,6	5,76
<b>3</b>	109871,3	4,88	<b>3</b>	292616	-4,81
<b>2,5</b>	84454,1	1,60	<b>2,5</b>	256781,4	-4,49
<b>2,5</b>	84454,1	1,61	<b>2,5</b>	256781,4	-0,51
<b>2</b>	62727,3	-4,68	<b>2</b>	198142,5	1,02
<b>1,5</b>	49710,2	1,77	<b>1,5</b>	132462	-0,16
<b>1</b>	33967	6,71	<b>1</b>	69301,2	-0,52
<b>0,5</b>	13154	-8,03	<b>1*</b>	883095	0,06
<b>0,5*</b>	913443	0,66	<b>0,5*</b>	399189,3	0,19
<b>0,25*</b>	355952	-3,49	<b>0,25*</b>	150054	-2,51
<b>0,1*</b>	66999	5,46	<b>0,1*</b>	15421	4,70

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>1,2-Dinitrobenzen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	370504,6	0,89	<b>10</b>	729257	-1,06
<b>5</b>	167682,6	-2,26	<b>5</b>	401361,2	6,02
<b>4</b>	123947,7	-5,86	<b>4</b>	310651	0,76
<b>3</b>	99496,7	4,62	<b>3</b>	237184,5	0,04
<b>2,5</b>	76531,5	1,98	<b>2,5</b>	185262,8	-9,04
<b>2</b>	53348	-2,25	<b>2,5</b>	185262,8	2,93
<b>1,5</b>	39389,5	6,46	<b>2</b>	121668,2	-6,32
<b>1</b>	16836,1	1,85	<b>1,5</b>	90678,4	2,18
<b>1*</b>	1493953	0,76	<b>1</b>	44100	2,03
<b>0,5*</b>	479180,2	-4,58	<b>1*</b>	613254,5	0,75
<b>0,25*</b>	74024,6	6,11	<b>0,5*</b>	202012	-4,49
			<b>0,25*</b>	37077,5	5,99

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>2,4-Dinitrotoluen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	139475,9	0,66	<b>10</b>	373927	-0,57
<b>5</b>	63720,2	-1,62	<b>5</b>	205161	4,26
<b>4</b>	47485,7	-4,60	<b>4</b>	158905	-2,09
<b>3</b>	37419	4,40	<b>3</b>	127768,5	1,46
<b>2,5</b>	28666,3	1,50	<b>2,5</b>	104228,4	-4,64
<b>2</b>	19134,8	-5,51	<b>2,5</b>	104228,4	2,72
<b>1,5</b>	15419,3	9,15	<b>2</b>	68265,6	-6,10
<b>1</b>	6068,8	0,20	<b>1,5</b>	50649,4	2,66
			<b>1</b>	23255,4	1,41
			<b>1*</b>	288631,3	0,96
			<b>0,5*</b>	91732,3	-5,77
			<b>0,25*</b>	17907,7	7,70

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>3,4-Dinitrotoluen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	381982,3	0,57	<b>10</b>	887565	-0,51
<b>5</b>	176178,8	-1,53	<b>5</b>	505191	2,54
<b>4</b>	132073,3	-4,42	<b>4</b>	415605,2	-0,07
<b>3</b>	105440	5,29	<b>3</b>	347618,8	4,67
<b>2,5</b>	80712,9	1,68	<b>2,5</b>	279947	-8,53
<b>2</b>	58391,2	-0,74	<b>2,5</b>	279947	2,88
<b>1,5</b>	35762	-5,29	<b>2</b>	182001	-5,60
<b>1</b>	22522,3	9,04	<b>1,5</b>	127555,6	0,52
<b>1*</b>	1843273	0,18	<b>1</b>	59433,5	3,21
<b>0,5*</b>	697571,8	-1,10	<b>1*</b>	864639,3	0,01
<b>0,25*</b>	153811,2	1,47	<b>0,5*</b>	325895,3	-0,08
			<b>0,25*</b>	57558,33	0,11

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>2-Methyl-5-Nitroanilin</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků</b>	<b>Průměrná plocha</b>	<b>Odchylka konc.</b>	<b>Koncentrace roztoků</b>	<b>Průměrná plocha</b>	<b>Odchylka konc.</b>
<b>[mg/l]</b>	<b>**</b>	<b>[%]</b>	<b>[mg/l]</b>	<b>**</b>	<b>[%]</b>
<b>10</b>	8555	0,65	<b>10</b>	24358,3	0,33
<b>5</b>	3506	-1,97	<b>5</b>	5140	-3,96
<b>4</b>	2516	-2,77	<b>4</b>	2798	4,12
<b>3</b>	1691,8	1,55	<b>4</b>	2798	0,95
<b>2,5</b>	1145,1	-0,50	<b>3</b>	1734,3	2,87
<b>2</b>	694,1	1,31	<b>2,5</b>	859,3	-7,89
<b>1,5</b>	261,5	5,59	<b>2</b>	461	-2,68
			<b>1,5</b>	104	8,45

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>Trinitrobenzen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	191303	-0,13	<b>10</b>	230189,2	-0,79
<b>5</b>	88496,6	-0,25	<b>5</b>	111153,4	4,48
<b>4</b>	71714,9	4,29	<b>4</b>	78380,2	-1,74
<b>3</b>	46457,5	-1,89	<b>3</b>	58520,4	4,89
<b>2,5</b>	35336	-3,91	<b>2,5</b>	40275,2	-2,93
<b>2</b>	24099,3	-7,20	<b>2</b>	25115	-8,57
<b>1,5</b>	19153,3	7,69	<b>1,5</b>	17356,2	1,49
<b>1</b>	7265,9	3,73	<b>1,5*</b>	192048	1,58
<b>1*</b>	498526,2	-0,03	<b>1*</b>	111777,7	-3,87
<b>0,5*</b>	226229,8	0,30	<b>0,5*</b>	45581	-0,50
<b>0,25*</b>	87514	-0,94	<b>0,25*</b>	12746,33	6,99
<b>0,1*</b>	7432	1,13			

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %



<b>Trinitrotoluen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	164318,5	0,59	<b>10</b>	342570,5	-0,72
<b>5</b>	78491,8	-1,36	<b>5</b>	168320,5	-0,07
<b>4</b>	60647,7	-3,35	<b>4</b>	139314,6	4,39
<b>3</b>	47323,5	2,33	<b>3</b>	104798	6,63
<b>2,5</b>	38124,6	0,82	<b>2,5</b>	79490,8	-0,69
<b>2</b>	28247,2	-3,48	<b>2</b>	55811,7	-9,37
<b>1,5</b>	23073,9	8,09	<b>1,5</b>	41434,5	-6,28
<b>1</b>	11993,1	-4,06	<b>1,5</b>	41434,5	3,16
<b>0,5</b>	4993,6	8,25	<b>1</b>	19798	-9,47
<b>0,5*</b>	413179,4	0,11	<b>0,5</b>	7737,2	9,47
<b>0,25*</b>	184438	-0,61	<b>0,5*</b>	105105	0,55
<b>0,1*</b>	50588	0,95	<b>0,25*</b>	40803	-2,96
			<b>0,1*</b>	6701	4,62

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>1,5-Dinitronaftalen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	181794,8	0,17	<b>10</b>	716988	0,39
<b>5</b>	84698,2	0,91	<b>5</b>	345043	-3,56
<b>4</b>	60491,6	-4,85	<b>4</b>	292434,3	2,11
<b>3</b>	46825	3,54	<b>3</b>	218913	1,77
<b>2,5</b>	35471,2	0,99	<b>2,5</b>	179564	0,05
<b>2</b>	25243,4	0,06	<b>2,5</b>	179564	1,22
<b>2</b>	25243,4	2,29	<b>2</b>	124941	0,00
<b>1,5</b>	16931,5	-4,85	<b>1,5</b>	64014,2	-6,09
<b>1</b>	11434,5	1,81	<b>1</b>	28200,6	6,09
<b>0,5</b>	4327	-2,18	<b>1*</b>	328120,3	0,10
<b>0,25</b>	1380,7	7,93	<b>0,5*</b>	155237	-1,38
<b>0,25*</b>	101876,6	-0,17	<b>0,25*</b>	76622,7	4,84
<b>0,1*</b>	37513,5	1,68	<b>0,1*</b>	19695	-5,14
<b>0,05*</b>	14471	-2,53	<b>0,05*</b>	4067,7	-2,10

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

<b>1,8-Dinitronaftalen</b>					
<b>Methan</b>			<b>Isobutan</b>		
<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>	<b>Koncentrace roztoků [mg/l]</b>	<b>Průměrná plocha **</b>	<b>Odchylka konc. [%]</b>
<b>10</b>	97473,8	-0,43	<b>10</b>	293596	-0,19
<b>5</b>	48166,6	1,37	<b>5</b>	155691,2	3,02
<b>4</b>	37531,9	0,35	<b>4</b>	117975,2	-4,25
<b>3</b>	28484,6	3,90	<b>3</b>	95361,8	1,26
<b>2,5</b>	22055,3	-0,82	<b>3</b>	95361,8	2,06
<b>2</b>	15842,7	-6,82	<b>2,5</b>	68523,6	-1,07
<b>2</b>	15842,7	-0,16	<b>2</b>	40946,4	-6,58
<b>1,5</b>	11652	2,00	<b>1,5</b>	28547,4	6,44
<b>1</b>	6481,5	-4,60	<b>1,5*</b>	308359	0,44
<b>0,5</b>	2490,6	1,89	<b>1*</b>	187519,7	-0,78
<b>0,25</b>	247,5	3,83	<b>0,5*</b>	69593,7	-1,98
<b>0,25*</b>	38514	0,53	<b>0,25*</b>	15782	4,41
<b>0,1*</b>	17561,5	5,34			
<b>0,05*</b>	8887,4	8,00			

\* Měřeno při napětí na detektoru 2,5 kV

\*\* Relativní směrodatná odchylka nepřesáhla 5 %

		<b>Získaná plocha</b>		
<b>Konc. standardu [mg/l]</b>		<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
<b>Acetonitril + Vortex</b>	1,3-DNB	308	2536,6	4055,8
	2,6-DNT	1078	6897,8	8842,4
	1,2-DNB	945,5	6923,1	9956,7
	2,4-DNT	342	2650	3778
	3,4-DNT	857,1	6094,7	9805,8
	2M-5NA	30,1	203,1	248,5
	TNB	75,7	608,7	1425,5
	TNT	254,7	2165,5	5089,7
	1,5-DNN	913,7	7345,6	10855,3
	1,8-DNN	407,7	3069,8	4598,8
<b>Acetonitril + Ultrazvuková lázeň</b>	1,3-DNB	492	3520	5400
	2,6-DNT	1724,5	10178,5	13814
	1,2-DNB	1507,5	9822,6	15571,3
	2,4-DNT	591,25	4076,6	5600,7
	3,4-DNT	1555,7	10602,8	15428,3
	2M-5NA	46,5	256,4	306,3
	TNB	122	1005,3	2242
	TNT	469	3696,3	8312
	1,5-DNN	1460,8	9717,9	16661
	1,8-DNN	574,4	4218,2	6556,8

		<b>Získaná plocha</b>		
<b>Konc. standardu</b>		<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
<b>[mg/l]</b>				
<b>Aceton + Vortex</b>	1,3-DNB	321	2398,8	3725
	2,6-DNT	997,3	5863	8429,5
	1,2-DNB	856	5699,1	9026
	2,4-DNT	308,7	2101,5	3030,5
	3,4-DNT	776,5	5252,8	8282,7
	2M-5NA	30,5	168,4	199,5
	TNB	67,5	532,7	1287,5
	TNT	256,8	2086	4576,8
	1,5-DNN	783	5638,3	10362,8
	1,8-DNN	387,8	2682	4057,8
<b>Aceton + Ultrazvuková lázeň</b>	1,3-DNB	504,8	3514	5334,3
	2,6-DNT	1654,8	9456,6	13066
	1,2-DNB	1464,4	9765	15437
	2,4-DNT	525	3654,1	5106,5
	3,4-DNT	1525	10335,2	14906,6
	2M-5NA	47	254,3	305,3
	TNB	125	994,3	2292,5
	TNT	457,3	3712,7	8153,3
	1,5-DNN	1441,6	9617,3	16032,5
	1,8-DNN	544,8	4016,2	6176,6

		<b>Získaná plocha</b>		
<b>Koncentrace standardu</b>		<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
<b>[mg/l]</b>				
<b>Methanol + Vortex</b>	1,3-DNB	286,6	1993,6	3085
	2,6-DNT	974	5863	7521
	1,2-DNB	802,4	5486	8754,7
	2,4-DNT	329	2285,1	2997
	3,4-DNT	854	5835	8317,7
	2M-5NA	28	154,3	186
	TNB	69	570	1349
	TNT	260,5	2012,3	4748
	1,5-DNN	891,7	5699,3	9682
	1,8-DNN	357,6	2612,4	4031,7
<b>Methanol + Ultrazvuková lázeň</b>	1,3-DNB	498	3460	5266,7
	2,6-DNT	1547	9065,2	13011,3
	1,2-DNB	1274,3	8910	13568
	2,4-DNT	552	3902,3	5370
	3,4-DNT	1402	9418,5	14177,5
	2M-5NA	47	250,8	305,6
	TNB	120	987,3	2251
	TNT	450,7	3654,3	8128,7
	1,5-DNN	1441	9520	16530,3
	1,8-DNN	551,7	4063,3	6245