

## OPTIMALIZÁCIA PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE PRE STANOVENIE TOXICKÝCH CHEMICKÝCH LÁTOK V MOBILNOM LABORATÓRIU

ŠTEFAN BOVA<sup>a</sup> a PAVEL PULIŠ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Vojenský útvar 7945, Rožňava, Šafáriková 109, 048 01 Rožňava, <sup>b</sup> Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice  
pavel.pulis@tuke.sk, stefan.bova@gmail.com

Došlo 21.12.12, prijaté 25.2.13.

Kľúčové slová: identifikácia, mobilné laboratórium, plynová chromatografia, optimalizácia, sulfidický yperit, tabun, cyklozin

### Úvod

Nízka účinnosť zavedených systémov pre poľnú analýzu do roku 1990 a ich nekompatibilita s potenciálnymi partnermi determinovali potrebu obstarania nového, moderného prostriedku pre mobilnú laboratórnu kontrolu v Ozbrojených silách SR, najmä po rokovaníach o vstupe SR do NATO.

V súlade so štandardizačnými dohodami<sup>1,2</sup> je hlavnou úlohou mobilných laboratórií poskytnúť zodpovedným orgánom okamžité informácie o prítomnosti a orientačnom stupni kontaminácie prostredia známymi toxickými chemickými látkami, ale tiež o prítomnosti neznámeho druhu kontaminácie.

Získaný výsledok predbežnej a následne potvrdzujúcej identifikácie neznámej látky musí byť k dispozícii do doby, ktorá umožňuje korekciu prvotných ochranných opatrení v zasiahnutom priestore a prijatie účinných komplexných opatrení. Stupeň jednoznačnej identifikácie je určený len pre stacionárne národné identifikačné laboratóriá.

V rámci tvorby koncepcie mobilného laboratória sa systematicky vyhodnocovali klasické i najmodernejšie analytické postupy a metódy, ktoré je možné uplatniť v identifikácii toxickéj chemickej látky. Definovali sa taktické a technologické požiadavky na mobilné laboratórium<sup>3</sup>. Jednotlivé experimenty boli uskutočňované ako vopred plánovaný proces s vytvorenou hypotézou, ktorú potvrdilo alebo vyvrátilo meranie a získané údaje sa stali základom pre celkový koncept mobilného laboratória a aplikovaných metód.

Hlavné analytické metódy využívané v mobilnom chemickom laboratóriu

Na základe štúdie realizovateľnosti<sup>3</sup> pre mobilné chemické laboratórium sú využívané:

Plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou, vybavená tvrdou ionizačnou technikou – ionizácia elektrónovým lúčom (GC/MS-EI), doplnená o plameňovo-ionizačnú detekciu (FID). Metóda umožňuje kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu väčšiny prchavých a stredne prchavých organických látok, ale aj analýzu niektorých významných málo prchavých toxických chemických látok a nízkomolekulových toxínov po použití derivatizačných techník. Predpokladá analýzu vzoriek v rozpúšťadle s použitím manuálneho nástreku a automatického injektora, analýzu vzoriek na sorbentoch po ich tepelnej desorpcii, analýzu pevných vzoriek po extrakcii inertným plynom za podmienok tepelnej desorpcie a desorpciu vlákna pre extrakciu tuhou fázou (SPE).

Kvapalinová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou, ktorá používa mäkkú ionizačnú techniku elektro-sprejom (LC/MS-ESI) a spektrofotometer pracujúci v ultrafialovej a viditeľnej oblasti (UV-VIS). Metóda umožňuje priamo analyzovať väčšinu málo prchavých a tepelne nestálych látok, ďalej na úrovni predbežnej identifikácie zistiť aj proteínové toxíny.

Ramanova spektrometria (RS) je určená na kvalitatívnu predbežnú kontrolu vzoriek podozrivého materiálu a štúdiom štruktúry izolovaných látok z podozrivého materiálu v rámci potvrdzujúcej identifikácie.

Röntgenová fluorescenčná spektrometria (XRF) umožňuje identifikáciu a stanovenie prakticky všetkých významných toxických elementov. Vzhľadom na relatívne slabý detekčný limit je spravidla nutné použiť prekonzentračné techniky.

Techniky preparácie, optimalizované pre použitie v mobilnom laboratóriu, zahŕňajú hlavne extrakciu tuhú fázou (SPME a SPE), urýchlenú kvapalinovú extrakciu (ASE), biomagnetickú separáciu (BMS) a separáciu na základe teploty micelárneho zákalu (CPE).

Pre mobilné chemické laboratórium kľúčovú úlohu zohráva metóda GC/MS-EI, ktorej je venovaná ďalšia časť príspevku.

Optimalizovanie podmienok metódy plynovej chromatografie a cieľ práce

Klasické prchavé a tepelne stabilné toxické chemické látky (s teplotou varu do 250 °C) sú z hľadiska identifikácie metódou GC/MS rozsiahlo publikované v odbornej literatúre<sup>4</sup> a pre väčšinu z nich je dostupná databáza MS spektrier v NIST Library 02(05), NIOSH a Verify Scientific Reference Database. Potreba ich spoľahlivej identifikácie v relatívne nízkych koncentráciách, pri použití poľných identifikačných systémov GC/MS-EI, vytvára požiadavku na porovnanie referenčných spektrálnych dát s údajmi získanými meraním a zároveň aj na optimalizovanie metódy s cieľom identifikovať v jednom meraní čo najväčší

počet záujmových analytů<sup>5</sup>. V reálné praxi musí byť identifikácia vykonaná veľmi rýchlo, pretože skoro vždy pôjde o neznámu toxickú chemickú látku, detegovanú poľnými detektormi v relatívne zložitej zmesi, s dostupnou informáciou o skupine látok, do ktorej patrí. Určenie takýchto identifikačných údajov si vyžaduje optimalizovať spôsob prípravy vzorky pre GC/MS-EI analýzu, ale hlavne GC systém pre veľký rozsah látok, ktoré predstavujú riziko a porovnať ich v optimálnych podmienkach pre konkrétnu techniku a odozvu MS detektora s referenčnou databázou<sup>6</sup>. Charakter analýzy si vyžaduje použitie čistých autentických štandardov, ktoré nemôžu byť v celom svojom rozsahu transportované v obmedzenom priestore mobilného laboratória, preto musia byť údaje získané ešte v dobe prípravy laboratória na nasadenie. Časové a priestorové obmedzenia v poľnej analýze neumožňujú realizovať náročné preparačné a preconcentračné techniky, z tohto dôvodu sa javí detekčný limit metódy ako ďalší významný faktor, ktorý musí korešpondovať s toxicitou konkrétnej analyzovanej chemickej látky. Jeho experimentálne stanovenie zároveň vytvára podmienky na zostavenie databázy pre kvantitatívne stanovenia, ktoré majú v procese rýchlej analýzy po udalosti sekundárnu úlohu a uplatňujú sa až pri kontrole zvyškovej kontaminácie, napr. po dekontaminačných procesoch.

Overenie metódy analýzy a jej optimalizovanie bolo vykonané na základný rozsah látok v súlade so štandardom Stanag 4632, príloha A (cit.<sup>1</sup>). Dokument obsahuje základné požiadavky na štruktúru mobilných laboratórií v NATO, ale aj najmenší rozsah chemických, biologických a rádioaktívnych látok, ktoré musí byť laboratórium schopné identifikovať. Všetky merania s toxickými chemickými látkami, za účelom optimalizácie metódy GC/MS-EI, boli vykonané na špecializovaných pracoviskách ozbrojených síl (OS SR), určených na výcvik s týmito látkami.

## Experimentálna časť

### Príprava experimentu a opis zariadenia

Na vykonanie meraní bol použitý prenosný GC/MS-EI prístroj Hapsite Smart od firmy Inficon. Prístroj možno použiť na predbežnú kontrolu vzoriek priamo v teréne, ale aj v laboratóriu vzhľadom na dostupnú techniku kontroly pár nad vzorkou s ručnou sondou (Probe) a Head Space na analýzu pevných vzoriek (piesok alebo pôda) a vzoriek vody. Pre ručnú sondu Probe je možné zvoliť výberové metódy GC/MS (Loop), podobne ako pre Head Space (HSS), alebo preconcentrovanie na sorbente Tenax Concentrator, ale aj metódu MS/on-line (Survey) na monitorovanie prostredia s okamžitou odozvou. Prístroj má rozsah 45 až 300  $m/z$ , pre režim GC/MS Full Scan a 1 až 300  $m/z$  pre Single Ion Monitoring (SIM). Je vybavený kvadrupólovým analyzátorom a vstavanou mierne polárnou GC-15 m kapilárnou kolónou s podobnými vlastnosťami ako DB-5ms. Ionizačný zdroj EI má pevné nastavenie 70 eV.

Vstavaný systém umožňuje použitie konverznej trubičky ručnej sondy, alebo konverznej náplne HSS modulu pre stanovenie toxickej chemickej látky – látky VX.

Druhý z rozhodujúcich prístrojov mobilného chemického laboratória je prenosný variant GC/MS-EI s označením EM-640 od firmy Bruker. Prístroj má tiež kvadrupólový detektor a hmotnostný rozsah 1 až 640  $m/z$ . Umožňuje rýchlu výmenu GC-kolón. K dispozícii je modul pre manuálnu injekčnú vzorku, ktorá je reálne plnená digitálnym injektorom Hamilton, čiastočne eliminujúcim chyby operátora v nastrieknutom objeme vzorky. Prístroj má zabudovaný termodesorpčný modul pre termodesorpčné rúrky SKC 8 × 110 mm. Môže byť pripojený aj k ručnému vzorkovaciemu zariadeniu na kontrolu povrchov vzoriek a k vzorkovaču prchavých organických látok vo vode s koncentrátorom WS-100.

### Chemikálie pre experiment

Pre experiment boli použité pripravené toxické chemické látky<sup>7</sup>: sulfidický yperit v xyléne s koncentráciou 42,3  $\mu\text{g cm}^{-3}$ , tabun a cyklozín v trichlórmétáne, s čistotou 98,95 %. Na kvalitatívnu analýzu boli pripravené presným riedením na koncentrácie jednotlivých látok v rozsahu 42,1 až 45,4  $\mu\text{g cm}^{-3}$ . Vzorky boli ihneď po príprave spracované.

Sulfidický yperit (bis(2-chloretyl)sulfid). Relatívna molekulová hmotnosť 158  $\text{g mol}^{-1}$ , teplota varu 217 °C, teplota tuhnutia 14,4 °C, tlak pár 0,072 mm Hg (20 °C), výparnosť 610  $\text{mg m}^{-3}$  (20 °C), rozklad 149 °C, LD<sub>50</sub> cez kožu vo forme pár 5000  $\text{mg min m}^{-3}$ , alebo 1400  $\text{mg min m}^{-3}$  pre kvapalnú formu, inhalačná otrava LCt<sub>50</sub> 1500  $\text{mg min m}^{-3}$ .

Tabun (*O*-etyldimetylamidokyanofosfát). Relatívna molekulová hmotnosť 162  $\text{g mol}^{-1}$ , bod varu 240 °C, tlak pár 0,037 mm Hg (20 °C), výparnosť 610  $\text{mg m}^{-3}$  (25 °C), rozklad 150 °C, letálna dávka (LD<sub>50</sub>) cez kožu vo forme pár 15 000  $\text{mg min m}^{-3}$ , alebo 1500  $\text{mg min m}^{-3}$  pre kvapalnú formu.

Cyklozín (cyklohexylmetylfuorofosfonát). Relatívna molekulová hmotnosť 180  $\text{g mol}^{-1}$ , bod varu 239 °C, tlak pár 0,044 mm Hg (20 °C), výparnosť 438  $\text{mg m}^{-3}$  (25 °C), LD<sub>50</sub> cez kožu vo forme pár 2500  $\text{mg min m}^{-3}$ , alebo 350  $\text{mg min m}^{-3}$  pre kvapalnú formu a LCt<sub>50</sub> 150  $\text{mg min m}^{-3}$  pre inhalačnú otravu<sup>8</sup>.

### Realizácia experimentu

Identifikácia látok a ich stanovenie bolo vykonané prístrojom Hapsite Smart s využitím Head Space modulu pri fixnej teplote extrakcie 80 °C zvolenou metódou Head Space 20 min 60 s Loop, doba analýzy 15 min, vzorkovanie pár pre nástrek 15 s, štart 60 °C, koniec 180 °C, gradient 10 °C min<sup>-1</sup>, nosný plyn dusík 120 kPa – vstup, podľa odporúčania v manuáli výrobcu Inficon. Jednotlivé vzorky (sulfidický yperit, tabun a cyklozín) boli presne odmerané v objeme po 100  $\mu\text{l}$  do 40ml vialiek so septom, naplnených 100 g suchého kremičitého piesku (120 °C, 2 h),

homogenizované pretrepaním a vložené do Head Space prístroja Hapsite. Sledovaná bola MS (EI) odozva pri hodnote iónového zdroja 70 eV a porovnaná bola s databázou NIOSH, vo forme vyhľadania 10 najvýznamnejších píkov meraní a vyhodnotenia zhody v %. Zároveň bola spätne vykonaná predikcia fragmentácie identifikovanej látky softvérom MS Interpreter pre ióny zistené v meraní, ktoré nie sú uvedené v NIST databáze. Meranie bolo vykonané 6× pre každú vzorku s percentuálnym vyhodnotením opakovateľnosti identifikovaných významných píkov, uvedených zároveň aj v NIST databáze. Pre spracovanie záznamu analýzy bol použitý softvér Smart IQ a AMDIS. Zároveň bola vykonaná porovnávacia analýza pripravených štandardov GC/MS-EI prístrojom EM-640 Bruker po manuálnom nástreku 1  $\mu\text{l}$  pripraveného štandardu.

V druhej fáze experimentu boli optimalizované podmienky GC separácie zmenou teplotného programu prístroja EM-640 pri konštantnom vstupnom tlaku dusíka (nosný plyn) 100 kPa (tab. I).

Tabuľka I  
Podmienky optimalizácie GC analýzy

Meranie	Štart [°C]	Ukončenie [°C]	Gradient [°C min <sup>-1</sup> ]
1.	30	250	10
2.	50	300	10
3.	100	350	10

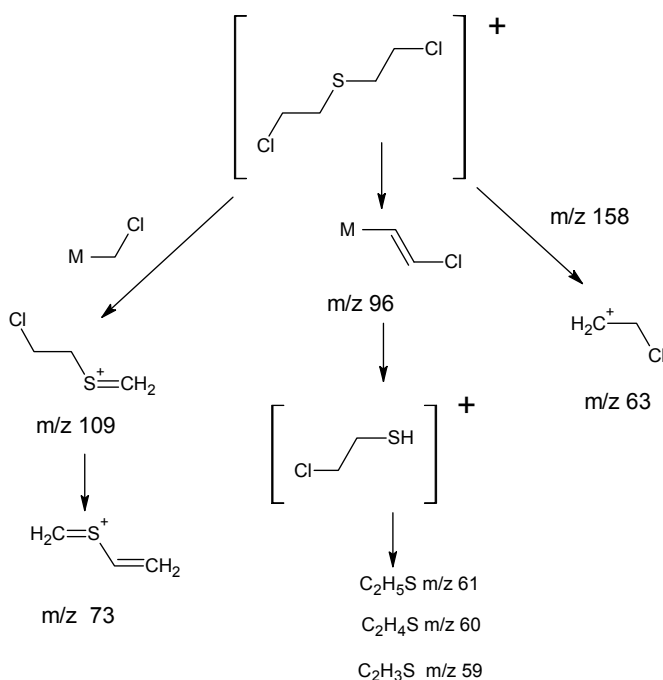
Sledovaný bol v GC zázname nárast a pokles TIC (Total Ion Current) pre konkrétnu látku.

Optimalizovaný teplotný program (štart 50 °C, koniec 300 °C, gradient 10 °C min<sup>-1</sup>) bol použitý nielen na overenie MS-EI dát oproti referenčným databázam, ale aj na získanie prvotných informácií pre budúcu tvorbu vlastnej databázy pre látky, ku ktorým sú takéto údaje nedostupné.

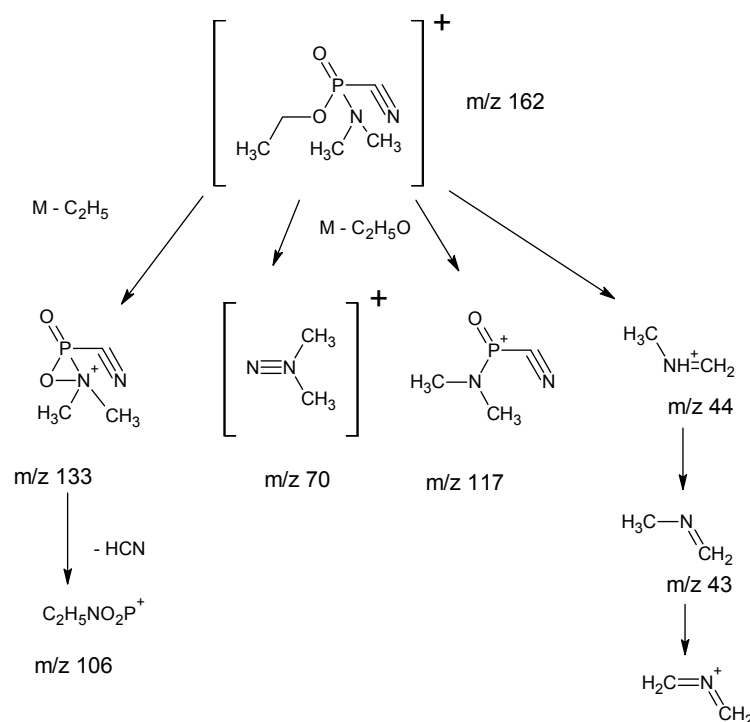
V oboch prípadoch bola dekonvolúcia GC píkov vykonaná automaticky softvérom Amdis 32 a získané MS spektrá boli porovnávané s referenčnou databázou NIOSH. Získané hodnoty hmotností fragmentov boli overené z hľadiska ich pravdepodobnosti výskytu a skutočného merania pomocou softvéru MS Interpreter ako predikcia fragmentácie známej štruktúry (obr. 1 až 3). Do hodnotenia neboli zahrnuté údaje uvedené v NIST, ktoré boli mimo merací rozsah prístrojov.

#### Stanovenie detekčných limitov

Cieľom stanovenia látok sulfidický yperit, tabun a cyklozín vo vzorkách (kremičitý piesok) bolo získať kvantifikačné údaje pre GC/MS(EI) analyzátory EM-640 a Hapsite Smart. Posudzované boli údaje o medzi dôkazu vybraných látok – detekčný limit (LOD) a o medzi stanoviteľnosti (LOQ). Tieto hodnoty sú veľmi významné z hľadiska posúdenia požiadaviek na prípravu vzoriek, v ktorých musí byť toxický analyt identifikovaný ešte pod hodnotou koncentrácie, kedy už začína v organizme spôsobovať akútne toxický účinok.



Obr. 1. Schéma fragmentácie sulfidického yperitu v MS-EI (70 eV)



Obr. 2. Schéma fragmentácie tabunu v MS-EI (70 eV)

Podľa normy Európskej únie, ES č. 466/2001 je pre potraviny stanovená medza dokázateľnosti na 1/10, najmenej 1/5 dolného limitu prahovej toxicity pre konkrétnu látku. Takáto hodnota pre mobilné laboratórium je príliš náročná a pri kontrole účinnosti dekontaminácie by predstavovala vážne spomalenie analýz. Vzhľadom na účel kontroly účinnosti dekontaminácie by zrejme postačovala hodnota dolnej hranice prahovej toxicity látky, ktorá sa pre organofosfáty pohybuje okolo  $0,000\ 1\ \text{mg}\ \text{cm}^{-3}$  a pre ostatné bojové chemické látky do maximálnej hodnoty  $0,02\ \text{mg}\ \text{cm}^{-3}$ .

Vzhľadom na potrebu zostaviť kalibračné štandardy o známej koncentrácii, boli počas experimentu vytvorené kalibračné závislosti pre kvantitatívne stanovenia. Kalibračné závislosti boli zostavené zo 6 bodov a každý bod bol meraný 3× za rovnakých podmienok. Vzorky pre prístroj EM-640, ktoré obsahovali látku sulfidický yperit a cyklozín, boli pripravené postupným riedením základného autentického štandardu, ako v predchádzajúcom prípade. Vzorky pre prístroj Hapsite, s použitím optimalizovanej metódy HSS 15 min, nástrek 15 s, Loop, boli pripravené do 40ml meracích nádobiek s uzáverom a septom. Po dosiahnutí pomeru signál : šum / 3 : 1 bola pre vhodné množstvo, koncentráciu a druh vzorky použitá metóda Tenax Concentrator za rovnakých podmienok analýzy.

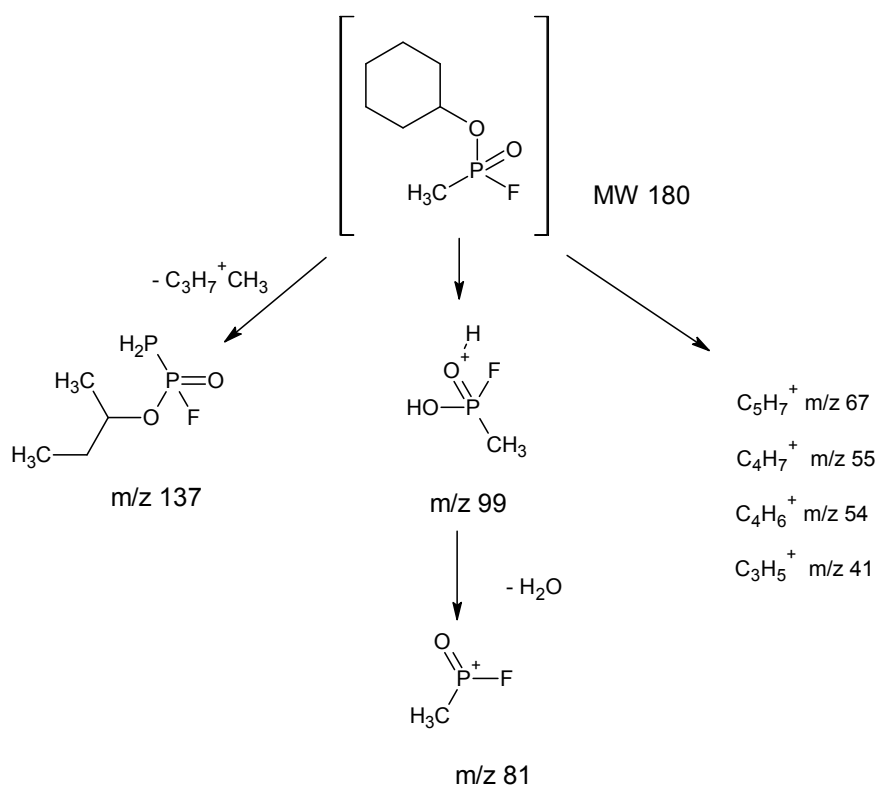
## Výsledky a diskusia

Porovnávanie dát, získaných analýzou s referenčnou databázou a optimalizácia metódy pre vybraný rozsah látok bola predmetom ďalšieho skúmania.

Preparáty s obsahom sulfidického yperitu, tabunu a cyklozínu poskytli v optimalizovaných podmienkach kvalitný chromatografický záznam TIC (Total Ion Current peak area) s dobre odčítateľnými píkmi analytov. Po dekonvolúcii bolo získané pre každý pík hmotnostné spektrum analytu, zodpovedajúce ionizácii EI pri 70 eV. Porovnanie získaných spektier s referenčnou databázou v automatickom režime s využitím softvéru AMDIS potvrdilo prítomnosť predpokladaných látok.

Sulfidický yperit (MW 158). Získaný bol v rozhodujúcej miere základný fragment s pomerom  $109\ m/z$   $[\text{Cl}\ \text{CH}_2\text{CH}_2\ \text{S}\ \text{CH}_2]^+$  poukazujúci na prítomnosť yperitov a fragment  $111\ m/z$ . Prítomný bol aj intenzívny signál  $63\ m/z$   $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}]^+$  a  $65\ m/z$ , ktorý odlišuje prítomnosť sulfidického yperitu od sesquického yperitu. Molekulový ión  $[\text{M}]^+$  bol získaný ako slabší signál s pomerom  $158\ m/z$ .

Tabun (MW 162). EI spektru tabunu dominujú fragmenty dimethylamino skupiny s pomerom 43 a 44  $m/z$ , ale aj charakteristický ión s  $m/z$  70, ktorý vzniká stratou etyl skupiny z iónu  $133\ m/z$ . Získaný bol aj molekulový ión s pomerom  $135\ m/z$ .



Obr. 3. Schéma fragmentácie cyklozínu v MS-EI (70 eV)

Tabuľka II

Optimalizácia ionizačnej energie EI vo vzťahu k istote identifikácie analytov pre prístroj EM-640 a Hapsite Smart

Látka (analyt)	Prístroj /opt. energia [eV]	Najvýznamnejšie píky [m/z] NIST	Merané píky [m/z]	Zhoda [°C]	Neidentifik. píky z NIST/naviac
Sulfidický yperit	EM-640 / 70	109, 111, 63, 27, 158, 160, 47, 45, 65, 59	109, 111, 63, 158, 160, 47, 59, 65	88,88	45 / 73, 58, 96
Tabun		43, 70, 44, 133, 162, 106, 117, 108, 45, 47	43, 70, 44, 133, 162, 106	70,00	108, 45, 47 / 0
Cyklozín		99, 67, 54, 41, 39, 82, 81, 55, 137, 83	99, 67, 54, 41, 82, 81, 55, 137, 83	90,00	39 / 0
Sulfidický yperit	Hapsite Smart / 70	109, 111, 63, 27, 158, 160, 47, 45, 65, 59	109, 111, 63, 158, 160, 47	66,66	45, 65, 59 / 0
Tabun		43, 70, 44, 133, 162, 106, 117, 108, 45, 47	43, 70, 44, 133, 162, 106	60,00	117, 108, 45, 47 / 0
Cyklozín		99, 67, 54, 41, 39, 82, 81, 55, 137, 83	99, 67, 54, 41, 82, 81, 55	77,77	137, 83 / 53, 47, 79

Cyklozín (MW 180). Stratou alkenyl radikálu z molekulového iónu bol získaný charakteristický ión pre alkyl metylfosfonofluoridát s hodnotou 99 *m/z*. Molekulový ión nebol získaný pre jeho disociáciu na ľahšie fragmenty.

Molekulový ión, ako ión s najvyšším pomerom hmotnosti a náboja v spektre, nemusí byť získaný pre každú analyzovanú látku vzhľadom na použitú energiu fragmentácie. Znížením ionizačnej energie v móde EI, alebo použitím CI, je možné tento ión získať. Táto energia však nemu-

sí zodpovedať hodnote, pri ktorej bolo získané referenčné spektrum uvedené v knižnici.

#### Optimalizácia energie ionizácie pre GC/MS

Pre zvolené ionizačné energie prístroja EM-640 a Hapsite Smart bola zistená fragmentácia a následne vykonaná optimalizácia ionizačnej energie EI (tab. II).

Optimalizácia ionizačnej energie EI poukázala na nevyhnutnosť použiť hodnotu 70 eV, ak má byť výsledok merania porovnávaný s NIST/NIOSH databázou.

Pri opakovaných meraniach, pri rovnakých podmienkach experimentu, bola dosiahnutá zhoda pri identifikácii píkov. Analýza látok sulfidický yperit, tabun a cyklozín na prístroji EM-640 a aj na prístroji Hapsite potvrdila dobrú opakovateľnosť identifikovaných fragmentov v spektre (tab. III). Tieto hodnoty zodpovedajú použitým poľným

Tabuľka III

Opakovateľnosť výsledkov identifikácie metódou GC/MS

Látka	Prístroj	Opakovateľnosť [°C]
Sulfidický yperit	EM-640	99,75
	Hapsite	98,01
Tabun	EM-640	98,81
	Hapsite	76,30
Cyklozín	EM-640	99,78
	Hapsite	98,85

Tabuľka IV

Optimalizácia podmienok pre GC, prístroj EM-640

Program GC	Maximálny signál (TIC)		
	sulfidický yperit	tabun	cyklozín
(30/250/10)	504,078	3,337	802,988
(50/300/10)	502,889	3,346	815,422
(100/350/10)	499,030	3,206	832,401

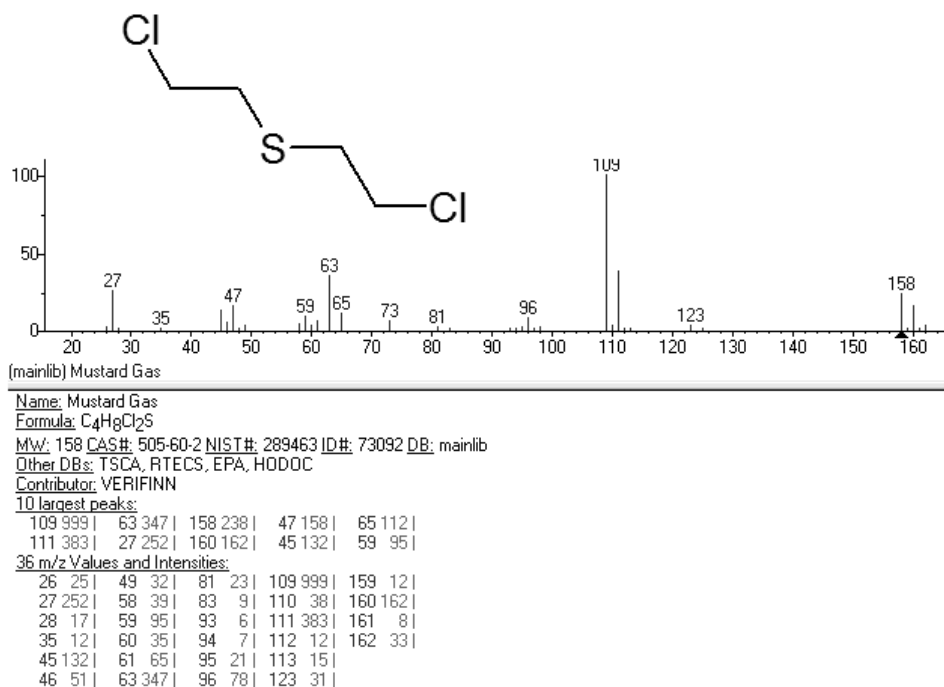
analytickým prístrojom a ich úlohe predbežne identifikovať toxickú chemickú látku.

Pre plynovú chromatografickú separáciu v troch zvolených programoch boli zistené najvyššie úrovne signálu (TIC) vzhľadom na analyt (tab. IV). GC systém v zvolených podmienkach sa javí ako optimálny pre analýzu použitých toxických chemických látok.

Po vyhodnotení získaných hmotnostných spektier, ich porovnaním s databázou NIOSH, následne po posúdení mechanizmu fragmentácie a izotopových pomerov, možno konštatovať, že pripravené preparáty použité ako štandardy, zodpovedajú svojou štruktúrou uvažovaným látkam.

Z dosiahnutých hodnôt maximálneho signálu (TIC) a zvoleného programu vyplýva optimálna voľba režimu teplôt pre GC (50/300/10), pri ktorom bola pre všetky skúšané analyty dosiahnutá čo najvyššia priemerná intenzita (tab. V).

Zistené hodnoty retenčného indexu sa v týchto podmienkach najviac približujú priemeru z publikovaných hodnôt retenčného indexu – zvoleného teplotného progra-



Obr. 4. Hmotnostné spektrum sulfidického yperitu v referenčnej databáze

Tabuľka V  
Identifikácia látok sulfidický yperit, tabun a cyklozín metódou plynovej chromatografie

GC program	Retenčný index		
	sulfidický yperit	tabun	cyklozín
Program 2 (optimalizovaný teplotný program)	1172,6	1131,7	1208,0
Program 3 (zvolený teplotný program)	1172,1	1131,9	1207,8

mu (Program 3). Na porovnanie boli zistené hodnoty retenčného indexu pre optimalizovaný teplotný program (Program 2) použité pre jednu z vybraných podmienok, ktorá patrí do skúšaných nastavení GC optimalizácie.

Látka sulfidický yperit poskytuje pri energii ionizácie 70 eV zodpovedajúci molekulový ión s hodnotou 158  $m/z$  (obr. 4). Ďalšia najvyššia hmotnosť fragmentu s hodnotou 123  $m/z$  korešponduje s neutrálnou stratou chlóru 35  $m/z$ . V spektre sú prítomné vyššie hmotnosti 159, 160, 161 a 162  $m/z$ , s menším signálom ako molekulový ión, zodpovedajúce izotopovému molekulovému iónu. Prírodný výskyt izotopov  $^{35}\text{Cl}$  a  $^{37}\text{Cl}$  v pomere 3:1 zodpovedá zisteným relatívnym intenzitám a odráža prítomnosť dvoch atómov Cl v štruktúre molekuly.

Rovnaký záver o štruktúre analyzovaných látok je možné prijať aj po interpretovaní meraní štandardov tabunu a cyklozínu.

Získané kalibračné závislosti poukazujú na dobré hodnoty RSD pre prístroj EM-640 a merané látky. Slabšie, ale stále akceptovateľné hodnoty RSD, boli dosiahnuté s použitím prístroja Hapsite (tab. VI). Zapričiňuje to obmedzenie aplikácií pre vstup vzorky do prístroja, ktorý je

Tabuľka VI  
Výsledky kvantitatívneho stanovenia nebezpečných látok a hodnoty vybraných validačných charakteristík

Prístroj	Analyt	LOD [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	LOQ [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	$\sigma^a$ [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	R <sup>b</sup> [°C]	RSD [°C]
EM-640 (manuálna injekčná)	sulfidický yperit	0,047	0,141	$3,7 \cdot 10^{-6}$	99,69	4,2
	tabun	0,033	0,099	$3,4 \cdot 10^{-6}$	99,90	2,2
Hapsite HSS, Loop	sulfidický yperit	4,11	12,33	$6,3 \cdot 10^{-6}$	97,89	11,0
	tabun	2,65	7,95	$5,1 \cdot 10^{-6}$	98,75	9,7
Hapsite HSS Tenax Concentrator	sulfidický yperit	0,175	0,525	$2,9 \cdot 10^{-6}$	99,88	3,3
	tabun	0,098	0,294	$2,8 \cdot 10^{-6}$	99,94	3,1

<sup>a</sup>  $\sigma$  – smerodajná odchýlka k slepému pokusu, <sup>b</sup> R – koeficient determinácie ( $R = r^2 \cdot 100$  (%))

určený na vykonávanie analýz priamo v kontaminovanom teréne.

## Záver

Preparáciu, identifikáciu a stanovenie vybraných toxických chemických látok metódou GC MS je možné považovať za optimálnu, pretože umožňuje vykonanie analýzy v požadovanom časovom horizonte, s akceptovateľnou kvalitou. Boli tak vytvorené predpoklady na zostavenie časti optimálneho originálneho postupu, ktorý umožní v prvej fáze rýchlo zistiť prítomnosť rizikovej látky s relatívne vysokou pravdepodobnosťou vo vzorkách podozrivého materiálu a prostredia. Minimalizuje sa nebezpečenstvo prehliadnutia rizikovej látky, prítomnej vo vzorke. V druhej fáze je možné jednoduchým spresnením podmienok merania spoľahlivo identifikovať konkrétnu látku v súlade s normami NATO, vrátane jej kvantifikácie. Účinnosť tohto riešenia bola potvrdená experimentálne, výberom kľúčových prvkov pre overenie. Na základe týchto meraní boli spracované postupy, určené na rýchlu analýzu environmentálnych vzoriek a vzoriek podozrivého materiálu, pre mobilné chemické laboratórium.

## LITERATÚRA

1. NATO: *Standardizační dohoda STANAG NBC 4632: Deployable NBC Analytical Laboratory*, 1. vyd. NATO, Brusel 2006.
2. NATO: *Priručka NATO pre odber vzoriek a identifikáciu bojových biologických a otravných látok AEP-10*, diel 1, 5. vyd. NATO, Brusel 2000.
3. MO SR: *Mobilné detekčné chemické laboratórium, štúdia realizovateľnosti*. MO SR, Bratislava 2005.
4. Subramaniam R.: *Simplified Routines for Sample Preparation and Analysis of Chemical Warfare Nerve*

- Agent Degradation Products*. Swedish Defence Research Agency, FOI, Sweden 2012.
5. Yinon J.: *Advances in Forensic Applications of Mass Spectrometry*. CRC Press LLC, Boca Raton 2004.
  6. Ekman R.: *Mass spectrometry, Instrumentation, Interpretation and Applications*. J. Wiley, New York 2009.
  7. Hoenig S. L.: *Compendium of Chemical Warfare Agents*. Springer Science, Berlin 2007.
  8. Bova Š.: *Doktorandská dizertačná práca*. Technická univerzita v Košiciach, Košice 2010.

**Š. Bova<sup>a</sup> and P. Puliš<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Military unit 7945, Rožňava, Slovak Republic*, <sup>b</sup> *Department of Chemistry, Faculty of Metallurgy, Technical university, Košice, Slovak Republic*): **Optimization of Gas Chromatography for Determination of Toxic Chemicals in Mobile Laboratory**

This review deals with the use of GC-MS for qualitative and quantitative analysis of hazardous chemicals. The limits of detection of the analyses must be lower than the toxicity limits of chemicals. The time periods required for the determinations are important in field analyses. Therefore, the conditions of analyses of tabun, yperite and cyklozine were verified. Based on the favorable results, the method can be recommended for field analysis.