Rigorózní práce

LASEROVÁ ABLACE VYSOKOENERGICKÉ VÝBUŠNINY FOX-7: NAVRHOVANÝ MECHANISMUS ROZKLADU

Mgr. Martin Civiš, Ph.D.

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí

Praha 2011

Prohlašuji, že jsem rigorózní práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré použité údaje budou řádně citovány.

V Praze 9.6.2011

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych touto cestou poděkoval za finanční podporu Ministerstva průmyslu a obchodu České Republiky pro projekt Tandem FT-TA4/124.

OBSAH

1 ÚVOD 5

Přírodní hrozby 6

Lidmi způsobené (vyvolané) hrozby 8

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 13

UV-VIS spektrometr 13

Zařízení SIFT-MS 14

3 VÝSLEDKY A DISKUZE 16

4 ZÁVĚR 25

5 LITERATURA 25

6 PUBLIKACE 27

1 ÚVOD

Jednou z priorit základního výzkumu je i oblast bezpečnosti a s ní spojený bezpečnostní výzkum, který je obecně definován jako soubor systematických činností, specifických vědeckých metod, technik a postupů s cílem zvýšení úrovně bezpečnosti státu a jeho občanů, respektive jako vědecké zkoumání. Cílem tohoto zkoumání je dosažení poznatkové, technické a technologické úrovně, která umožní osvojení, udržení a rozvíjení specifické schopnosti potřebné pro zajištění obrany a bezpečnosti státu a jeho obyvatel. V současném období je v rámci EU plněn „7. rámcový program Evropského společenství pro výzkum, technický rozvoj a demonstrace, který byl připraven na období 2007 až 2013“. Jednou z priorit je i oblast bezpečnosti s cílem:

- Vyvinout technologie a znalosti pro budování kapacit potřebných k zajištění bezpečnosti občanů před možnými hrozbami.
- Zvýšit veřejnou bezpečnost v Evropě v oblastech civilní ochrany, např. boj s bioterorismem.
- Napomoci Unii splnit její úkoly při ochraně míru, zabránit konfliktům a posílit mezinárodní bezpečnosti v souladu se zásadami Charty spojených národů.

Bezpečnost v Evropě je předpokladem prosperity a svobody. Bezpečnostní strategie EU: „Bezpečná Evropa v lepším světě“, kterou přijala Evropská rada, se zaměřuje na potřebu systému celkové bezpečnosti, který zahrnuje civilní i vojenská bezpečnostní opatření. Výzkum související s bezpečností je důležitým stavebním prvkem pro podporu společné zahraniční a bezpečnostní politiky, rovněž přispěje k rozvíjení technologií a schopností pro podporu jiných politik EU v oblastech jako je doprava, civilní ochrana, energetika a životní prostředí.

Směry zaměření výzkumu:

- Ochrana před terorismem a trestnou činností: poskytování technologických řešení pro povědomí o ohrožení, zjišťování, prevence, identifikace, ochrana, neutralizace a omezování účinků teroristických útoků a trestné činnosti.
- Bezpečnost infrastruktur a veřejných služeb: analýza a zabezpečení stávající a budoucí veřejné a soukromé infrastruktury (např. v dopravě, energetice,apod.), systémů a služeb (včetně finančních a správních služeb).
- Bezpečnost na hranicích: zaměření na technologie a schopnosti pro zvýšení efektivity a účinnosti všech systémů, zařízení, nástrojů a procesů požadovaných

ke zlepšení bezpečnosti evropských pozemních a pobřežních hranic, včetně otázek hraniční kontroly a ostrahy hranic.

- Obnovení bezpečnosti v případě krize: zaměření na technologie podporující různé operace pro řízení mimořádných situací (jako je civilní ochrana, humanitární a záchranné úkoly) a na otázky, jako je koordinace a komunikace mezi organizacemi, distribuované architektury a lidské faktory.[1]

Těžiště bezpečnosti je dnes v oblasti technologií boje proti dopadům přírodních pohrom a v poslední době i boje proti teroristickým útokům po celém světě. Principy jsou stejné jako u řízení rizik, tj. provádí se opatření na odvrácení pohrom, jejich dopadů, nebo opatření na zmírnění těchto dopadů. Navíc je podporován princip předběžné opatrnosti. Cílem je zabezpečit racionální chování jednotlivců i skupin lidí během krizových situací, schopnost danou situaci rozpoznat, pochopit, uvědomit si, co zmírňuje dopady a co je třeba provádět, aby se zajistila ochrana zdraví a životů lidí, majetku, životního prostředí, kritické infrastruktury a státu ve velmi krátkém čase. Jak odpovídajícím způsobem reagovat na možné krizové situace od tradičních hospodářsko-ekonomických krizí přes zhroucení informačních systémů až po živelní pohromy, provozní havárie, epidemie, vnitrostátní společenské a sociální krize, terorismus a mezinárodní ozbrojený konflikt. Kladou se stále větší nároky na přípravu a vzdělávání, na zvyšování úrovně problémově orientovaných komunikačních a informačních systémů. Koordinovaný přístup k realizaci těchto priorit vyžaduje nutnost rychlého transferu získaných poznatků vědy a výzkumu do praxe, propojení vědecko-výzkumných aktivit a pedagogické činnosti spojené s procesem výchovy a vzdělávání.[1] S přihlédnutím k potenciálním hrozbám je možné takové hrozby v zásadě rozdělit do dvou skupin, a to na:

- Přírodní hrozby.
- Lidmi způsobené (vyvolané) hrozby.

Přírodní hrozby

Oslabení ochranné ozónové vrstvy v atmosféře a průnik silného kosmického záření do biosféry, extrémně silná sluneční aktivita (protuberance), magnetické bouře, magnetické anomálie v horninovém prostředí i v prostoru nad ním, srážky s meteority a jinými přírodními kosmickými předměty (planetky, komety), posuvy zemských ker

tvořících litosféru a s nimi spojená zemětřesení, vlny tsunami, sopečná aktivita a s ní spojené transfery pevných částic v ovzduší, snižující intenzitu slunečního záření na zemském povrchu, pyroklastické mraky žhavého prachu a přechodné „kyslíkové vakuum“ v atmosféře okolí vulkánů, výskyt radioaktivních rud a radonu v půdě a horninovém prostředí, půdní sesuvy a skalní řícení, průvaly tekutých písků do podzemních prostorů (při těžbách a zakládání staveb).[2]

- Dlouhodobé změny klimatu (oteplování, vysoušení půd, pokles podzemních zásob vod, přesun teplotních pásem k severu s důsledky na snížené okysličování a vydatnost povrchových vod, faunu, floru, včetně přesunu jižních - subtropických či tropických nemocí a jejich přenašečů, parazitů, jedovatých druhů pavouků, hmyzu, škorpiónů, dravců ap.).
- Krátkodobé klimatické excesy (extrémně vysoké teploty, extrémně nízké teploty, letní bouře s průtrží mračen (přívalovými dešti), údery blesku a jimi způsobované lesní a stepní požáry, zimní bouře s vánicemi, extrémní rychlosti, síla a prostorové uspořádání proudění vzduchu (orkány, tornáda), písečné bouře, větrná erose půdy a hornin, silné srážky, extrémně vysoká sněhová pokrývka, laviny, vznik silné jinovatky, námrazy, náledí, prudká oteplení spojená se srážkami, táním sněhu a ledu, řícení ledu z ledovců hor i moří, mlha, inverzní zvrstvení atmosféry a bezvětří při vysoké intenzitě emisí a koncentraci imisí v atmosféře ap.).
- Povodně, průvaly vod do jeskyní i umělých podzemních prostorů, vodní eroze půdy a hornin, extrémně vysoké vlny na moři, způsobené zemětřeseními a sopečnou činností („tsunami“).
- Přemnožení některých, zejména tzv. „škodlivých“ druhů rostlin a živočichů (hmyzu, hlodavců, dravců, šelem konkurujících člověku na vrcholech potravinových řetězců ap.) v podobě „kalamit“, transfer nepůvodních agresivních druhů rostlin a živočichů, vytlačujících původní rostlinná a živočišná společenstva nebo kulturní rostliny a plodiny, genové transmutace virů a jiných mikroorganismů, rostlin a živočichů, vymknuvší se kontrole.
- kombinace předchozích jevů, jejich synergické a kumulativní účinky v čase.[2]

Lidmi způsobené (vyvolané) hrozby

- Oteplování atmosféry a rozkolísání klimatu v důsledku „skleníkového efektu“ emisí znečišťujících látek do ovzduší, zejména CO_2 ze spalovacích procesů, tání ledovců a růst hladiny světových moří, tání horských ledovců a nárůst rizik provalení přírodních valů a morén přírodních vodních akumulací (vysokohorských ples, jezer).
- Oslabování stratosférické ochranné ozónové vrstvy v důsledku emisí redukčních činidel a dalších znečišťujících látek do ovzduší z průmyslové i zemědělské výroby i osídlení (čpavek, methan, chlor, fluor ap.).
- Masivní úniky velkých množství jedovatých, výbušných, hořlavých, radioaktivních, bakteriologických, kancerogenních, mutagenních, teratogenních nebo jinak nebezpečných látek při průmyslových haváriích či sabotážích, hromadné otravy lidí, živočichů i rostlin látkami rozptýlenými v ovzduší.
- Požáry a výbuchy v přírodním i urbánním prostředí.
- Přirozené záplavy způsobené ztrátou akumulačních schopností krajiny jímat vodu (odlesnění, zornění, scelování lánů spojené s odstraňováním mezí, remízků, likvidací mokřadů, přírodních bezodtokých akumulací vody („nebesáků“), melioracemi zemědělských pozemků, zatrubňováním, napřimováním a tvrdou, nepropustnou regulací dna a břehů vodních toků, urychlující odtok vody v krajině).
- Záplavy způsobené haváriemi (protržením) hrází a přehrad uměle vytvořených vodních akumulací, těžebních a průmyslových odkališť, rozbředáním materiálu špatně založených a zajištěných těžebních odvalů, výsypek, skládek odpadů.
- Havárie pozemních nebo podzemních staveb, staveb dopravní a technické infrastruktury, způsobené chybným založením, statickým řešením, použitím nevhodně zvolených nebo nekvalitních stavebních materiálů, vadnými dílčími konstrukcemi, instalacemi, nevhodným nebo nesprávným užíváním a nedostatečnou údržbou či opravami staveb apod., havárie v zásobování energiemi, vodou, odkanalizování a čištění odpadních vod, havárie počítačových sítí a spojovacích systémů.
- Havárie dopravních prostředků, způsobené selháním techniky nebo lidí je užívajících.

- Epidemie přenosných nemocí.
- Obecná a „sofistikovaná“ kriminalita, teroristické útoky na obyvatele, osídlení, dopravní, technickou a občanskou infrastrukturu, zdroje a zásoby surovin, energetické zásoby, vodní zdroje a akumulace, průmyslová zařízení a zdroje energie, výrobny a sklady nového a úložiště vyhořelého jaderného paliva.
- Ztráta půdní úrodnosti nedostatečným nebo jinak nevhodným hnojením, kontaminací půdy škodlivými látkami, erozí, zamokřením, nevhodným obděláváním (stlačování a zhušťování půdy tlakem zemědělské techniky, vypuzení půdního vzduchu a zánik potřebných mikroorganismů oživujících půdní profil).
- Vědomý i nevědomý transfer nepůvodních až exotických druhů virů, mikroorganismů, rostlinných i živočišných druhů, spojený s globalizací výměny zboží, sílící dopravou osob a celosvětovým cestovním ruchem, ohrožující životní prostředí a veřejné zdraví.
- Obrovský nárůst objemu produkce a přepravy odpadů a jejich nedostatečné a nedůsledné, hygienicky nevhodné až nebezpečné „zneškodňování“, nárůst počtu nedostatečně zabezpečených a „černých“ skládek odpadů, narůstající nelegální manipulace s odpady a objemů jejich transportu přes hranice států, do podzemních prostorů po těžbě, do vodotečí a světových moří.
- Rostoucí riziko regionálních i globálních konfliktů o zdroje surovin, energie, vody, půdu vhodnou k produkci potravin, rostoucí riziko použití zbraní hromadného ničení (jaderných, chemických, bakteriologických) s jejich rozšiřováním do nestabilních států a nestátních (stále častěji nadnárodních) zájmových skupin, rostoucí riziko spojené s technickým nebo lidským selháním či úmyslným poškozením samotných zbraní nebo nosičů zbraní hromadného ničení,
- Rostoucí riziko pádu umělých kosmických těles, pohybujících se na oběžné dráze kolem země, z nichž některé jsou osazeny jadernými reaktory pro zásobování energií, které s rostoucí velikostí nemusejí bezpečně shořet ve vysokých vrstvách atmosféry.
- Kombinace antropogenních rizik navzájem a antropogenních a přírodních rizik.[2]

Výzkum prezentovaný v této studii je úzce spojen s bodem „obecná a „sofistikovaná“ kriminalita, teroristické útoky na obyvatele“ s hlavním cílem nalézt vhodný analytický nástroj použitelný k detekci výbušnin ještě před jejich použitím. Nalezená detekční metoda by měla splňovat následující kriteria: selektivitu, citlivost, spolehlivost, rychlost, přenosnost a měla by taktéž minimalizovat falešnou detekci. Ve spolupráci s Explosií a.s. v Pardubicích byl řešen výzkumný projekt Ministerstva obchodu a průmyslu TANDEM, jehož náplní bylo nalézt vhodné metody studia výbušnin a produktů jejich rozkladu a zároveň navrhnout a vyvinout jednoduché detekční zařízení schopné jejich detekce. K výzkumu byla použita metoda laserem indukovaného plazmatu- LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) a metoda hmotnostní spektrometrie v proudové trubici pomocí vybraných iontů- SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Mass Spektrometry). Nová metoda byla vy která byla aplikována na studium vysokoeneregické výbušniny FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylen).

Hrozba teroristických útoků a potřeba detekovat nebezpečné chemické látky o nízkých koncentracích volá po stále modernějších technologiích, které zaručují spolehlivost, jsou schopné měřit v reálném čase a měří širokou škálu látek, které představují akutní hrozbu pro soudobou společnost. V dnešní době je nutné ve stopovém množství detekovat různé látky od výbušnin přes narkotika a další chemické nebo biologické látky. Velký důraz se v dnešní době klade na detekci malého množství různých druhů výbušnin.

Fox-7 (1,1,-diamino-2,2-dinitroethylen) patří do rodiny nových vyskokoenergických výbušnin a má stejný stechiometrický vzorec jako velice populární výbušnina RDX (1,3,5-trinitro-2-oxo-1,3,5-triazacyklohexan) a HMX (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazocyklooktan). V této práci byly zkombinovány metody LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy)[3] a SIFT-MS (selected ion flow tube mass spektrometry)[4] za účelem zjištění dekompozičních mechanismů, které vznikají během simulované exploze malého množství vysokoenergické výbušniny FOX-7.

Spektroskopická metoda LIBS využívá světlo emitované z laserem indukované mikroplazmy ke stanovení složení vzorku z elementárních nebo molekulárních spekter. Specifickým rysem metody LIBS je rozbití molekul vzorku, které generuje celou řadu nejrůznějších chemických reakcí vedoucích k celé paletě spektroskopicky detekovatelných spécií. Metoda LIBS má celou řadu praktických výhod oproti konvenčním analytickým metodám, protože probíhá bez nutnosti přímého kontaktu se

vzorkem, je velice citlivá, generuje výsledky v reálném čase a ve většině případů nemusí být vzorek před analýzou upravován. Možnost citlivě detegovat vzorky v reálném čase a možnost zkoumat celou škálu různých materiálů dává upřednostňuje použití metody LIBS před jinými metodami k detekci nebezpečných látek.[5] Tato metoda byla použita pro chemické, [6,7] biologické [8-10] a explozivní materiály [11-14] jak v laboratoři tak mocí remote sensing exploziv umístěných ve vozidle vzdáleném okolo 30 m.[15] Plasma, která vznikne během analýzy LIBS vede ke vzniku stabilních plynných produktů, které mohou být předmětem studií hmotnostní spektrometrie využitím metod přesného měření množství stopových plynů SIFT-MS. Kombinace těchto metod je zatím stále ve svých začátcích. V této studii jsme se zabývali kombinací těchto dvou technik při řešení problému charakterizace produktů exploze při mikroskopických laboratorních experimentech bez nutnosti iniciace makroskopických explozí výbušnin o větší hmotnosti. Metoda LIBS byla použita k iniciaci mikrogramového množství čisté výbušniny a pak jsme zkoumali časově rozlišená emisní spektra a data koncových produktů těchto mikroskopických explozí, protože není zatím kompletně znám detailní mechanismus procesů vznikajících během LIBS. Zkoumané časové pásmo po provedení LIBS (několik mikrosekund) velice dobře koresponduje s časem reálné explozivní reakce v měřítku 1 mm. Detailní popis obou metod použitých závoroveň v jednom experimentu může čtenář najít v publikaci Sovová a kol. 2010, která se zabývala studiem produktů exploze hexogenu, oktogenu, pentritu a trinitrotoluenu.[16]

V literatuře lze naleznout několik studií, které se zabývají kvantovými výpočty jednotlivých kroku chemického rozkladu molekuly FOX-7. Intermolekulární transfer vodíku, izomerizace dusitanových skupin a disociace vazby C-NO_2 byka studována Dorsettovou.[17] Dorsettová zjistila, že intermolekulární přenos vodíku vede ke vzniku radikálových mezičlánků a vody za termolytických podmínek. Naopak disociace vazby C-NO_2 vyžaduje hodně energie, a tak tato reakce pravděpodobně probíhá za podmínek vysokých teplot a tlaků generovaných během třesku. Mechanismus rozkladu molekuly FOX-7 založeném na teoretických výpočtech byl proveden Gindulytem a kol.[18] Jeho tým zjistil, že rozklad molekuly FOX-7 přesmykem skupin nitro a dusitanové skupiny s vypočtenou energetickou bariérou asi 59.1 kcal/mol. Teoreticky byly analyzovány kroky dekompozičního procesu vedoucí k fragmentaci NO, HONO, CO, NH_2 a HCN a finální produkty CO, N_2, H_2O spolu s uvolněnou energií, která může způsobit dekompozici dalších 2 molekul FOX-7 a tak nastolit řetězovou reakci.

Mayhew a kol. studoval interakce iontů s molekulami a detekoval stopavá množství pevných exploziv z velice nízkou tenzí páry za podmínek pokojové teploty pomocí zařízení PTR-MS-TOF (proton-transfer time-of-flight mass spektrometry).[19] Tato studie ukazuje možnosti detekce pevných látek (RDX, TNT, HMX, PENT a Semtexu A) v reálném čase analyzováním „headspace“ nad malým množstvím vzorku. Identifikovali tak jednoznačně nebezpečné činitele v komplexním chemickém prostředí, ve kterých jednotliví činitelé mezi sebou mohou reagovat.

Molekuly, které se účastní termálního zapálení vysokoenergických výbušnin byly studovány kombinací laserové odpální (180 W CO_2 laser) s hmostním spektrometrem.[20] Před samotnou explozí bylo u RDX identifikováno několik meziproduktů: N_2O, HCN, NO_2, H_2CO, NO, CO_2 a triazin.

Nedávno byla publikována studie[16], která se zabývá využitím LIBS a SIFT-MS k rozkladu 4 výbušnin (HMX, RDX, PETH a TNT). Krátké laserové pulzy ArF excimerového laseru byly využity k převedení malého množství vzorku na plazma a bylo tak získáno záření molekulových fragmentů a atomů. Metoda SIFT-MS byla využita k zevrubné charakterizaci a kvantifikaci koncentrace těkavých organických produktů v reálném čase.

Hlavní cíle naší studie byly identifikovat atomární a molekulární spécie generované pomocí LIBS a jejich zevrubná charakterizace pomocí LIBS a SIFT-MS. Předmětem zkoumání byla nová vysokoenergická molekula (explozívám) FOX-7, u které jsme se snažili najít produkty jejího rozkladu. Malé množství výbušniny bylo ozařováno krátkými laserovými pulzy v prostředí inertního plynu (Ar), nebo v prostředí vakua. U vzniklého plazmatu byly identifikovány jednotlivé produkty a jejich změna koncentrace v čase byla monitorována pomocí LIBS. Koncentrace stabilních koncových produktů byly simltálně monitorovány pomocí SIFT-MS. Výsledky experimentu byly interpretovány podle teoretického rozkladového schématu FOX-7 odvozeného z teoretické studie hustotní funkce provedené Gindulyte a kol.[18]

2 Experimentální část

Mezi základní komponenty metody LIBS patří pulsní laser, zaostřovací optika, ablační komora, zařízení pro posun vzorku, snímání emise mikroplazmatu, spektrometr, detektor a zařízení pro vyhodnocení signálu.

Na obrázku č.1 je schematicky znázorněna sestava použitá pro potřeby předkládané práce. Laserový svazek vychází z ArF excimerového laseru. Skrz 15 cm čočku je svazek fokusován přímo na vzorek s výbušninou FOX-7 umístěnou na pohyblivém hliníkovém terči. Jedním pulzem je odpařeno nepatrné množství materiálu. Emise záření vzniklého plazmatu je snímána kamerkou a vedena optickým vláknem do spektrometru (UV-VIS spektrometr MS 257) vybaveným ICCD detektorem. V získaném spektru lze nalézt spektrální čáry prvků, fragmentů molekul a jiných nanočástic.

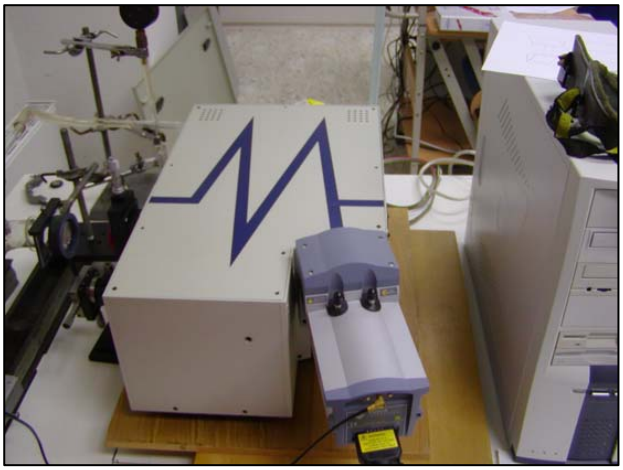
V této práci byla metoda LIBS spojena ještě s další komponentou - SIFT-MS. Výstupem měření pak, kromě emisních spekter v UV-VIS oblasti, byla také hmotnostní spektra. V případě SIFT-MS byla emise z plazmatu vedena kapilárou přímo do přístroje. Během měření byla ablační cela naplněna atmosférou argonu při tlaku jedné atmosféry.

UV-VIS spektrometr

UV-VIS spektrometr MS257 s ICCD (obr.1) detektorem pokrývá spektrální oblast v rozsahu 190-1000 nm. Součástí jsou dvě difrakční mřížky o různé hustotě vrypů. Méně rozlišená mřížka o hustotě vrypů 150/mm je schopna zaznamenat emisní spektrum v rozsahu 400 nm. Při měření byla využita především k rychlému screeningu zajímavých spektrálních oblastí ve výše zmíněném rozsahu. Druhá, rozlišenější mřížka s hustotou vrypů 1200/mm umožňuje měřit emisní spektrum v rozsahu 60 nm s rozlišením 0,08 nm/pixel.

Jedinečnost ICCD spočívá v možnosti zaznamenat emisní spektrum v širokém spektrálním rozsahu při jediném měření a detegovat i jediný foton. Světlo vstupuje přes vstupní štěrbinu do spektrometru, kde je rozděleno na jednotlivé spektrální linie disperzní mřížkou. Dispergované světlo pak směřuje do ICCD detektoru, kde dopadá na fotokatodu. Zde jsou fotony přeměněny na elektrony (fotoelektrony), které jsou

následně zesíleny elektrickým polem směrem k mikrokanálové desce (microchannel plate- MCP). MCP obsahuje množství kanálů o průměru asi 10 μm, které jsou pokryty vrstvou odolného materiálu s vysokým koeficientem sekundární emise. Na MCP je vložen vysoký potenciálový rozdíl (od 500V do 1000V), způsobující že dopadající fotoelektrony procházející jednotlivými kanály kaskádově produkují sekundární elektrony. Celkové zesílení může být řádově 10^4. Elektronový oblak je následně urychlen potenciálovým rozdílem na fosforovou vrstvu kde se energie elektronů přeměnění na světlo, které je následně detekováno optickým CCD detektorem.

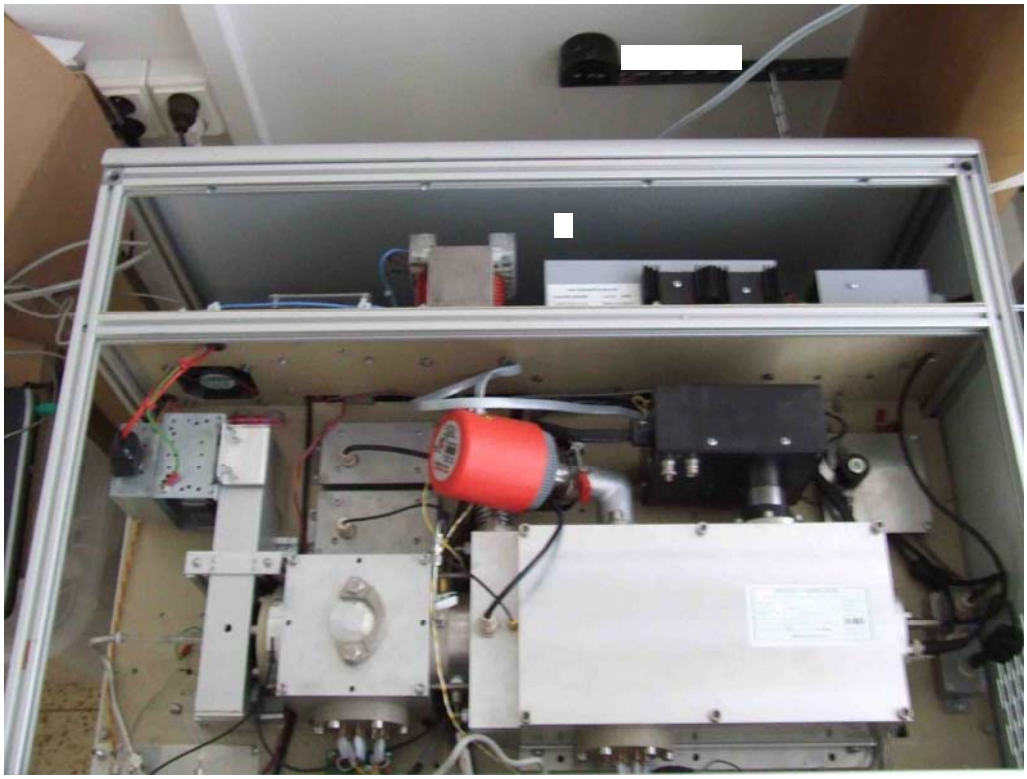


Obr.1 UV-VIS spektrometr MS 257 s ICCD detektorem.

Zařízení SIFT-MS

SIFT-MS je kombinací techniky rychlé proudové trubice, chemické ionizace a hmotnostního spektrometru. Využívá reakcí tří prekurzorů, H_3O^+, NO^+ a $O_2^{+\cdot}$ iontů. Analyzované stopové molekuly jsou přiváděny do nosného plynu (He, tlak 100 Pa), kde dochází k jejich ionizaci chemickými reakcemi s výše zmíněnými prekurzory.

Na obrázku 2. je zobrazeno zařízení SIFT-MS. Pozitivní ionty jsou vytvářeny v iontovém zdroji a vneseny do proudu nosného plynu helia. V proudové trubici dochází k reakci těchto prekurzorů se vzorkem. Reakce mezi prekurzorovými ionty a molekulami vzorku probíhají během přesně definovaného času. Vzniklé iontové produkty jsou následně detegovány hmotnostním spektrometrem s kvadrupólovým detektorem. Ten pracuje jako hmotnostní filtr. Podél jeho osy prochází jen ionty o určitém m/z.



Obr. 2. Zařízení SIFT-MS.

Výsledky a diskuze této práce jsou shrnuty v následující části, která byla publikována v časopise Analytical chemistry (IF 5,214).

4 Závěr

Metoda použití kombinace LIBS a SIFT-MS umožnila analýzu atomárních a molekulárních částic, které vznikly laserem indukovaným rozpadem exploziva FOX-7. Naměřená časově rozlišená emisní spektra umožnila určit doby života jednotlivých částic a podat informaci o rekačním mechanismu, kterým částice podléhají. Metodou SIFT-MS jsme získali stopová množství koncových produktů charakteristických pro FOX-7. Tato studie ukazuje na fakt, že dekompozicí explozivních molekul stechiometrických produktů jako N_2, CO_2 a H_2O, ale také kombinací komplexnějších produktů. Tyto produkty (např. NO_2, NO, HONO, CH_3CH_2OH, C_2H_2, HCN a NH_3) jsou také přítomny v plynné fázi, která je generována bezprostředně po explozi. Navržená metodologie nabízí způsob bezpečné a nedestruktivní studie charakteristických produktů exploze bez nutnosti iniciace většího množství výbušnin ve formě testovaných náloží.

5 Literatura

(1) http://ec.europa.eu/research/fp7/

(2) http://www.stuz.cz/Zpravodaje/zpr0501.pdf

(3) Pasquini, C.; Cortez, J.; Silva, L. M. C.; Gonzaga, F. B. *J. Bra. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 463.

(4) Smith, D.; Španěl, P. *Mass Spec. Rev.* **2005**, *24*, 661.

(5) Gottfried, J. L.; De Lucia, F. C.; Munson, C. A.; Miziolek, A. W. *Spectrochim. Acta, Part B* **2007**, *62*, 1405-1411.

(6) Dudragne, L.; Adam, P.; Amouroux , J. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 1321-1327.

(7) DeLucia, F. C.; Samuels, A. C.; Harmon, R. S.; Walters, R. A.; McNesby, K. L.; LaPointe, A.; Winkel, R. J.; Miziolek, A. W. *IEEE Sensors J.* **2005**, *5*, 681-689.

(8) Morel, S.; Leone, N.; Adam, P.; Amouroux, J. *Appl. Opt.* **2003**, *42*, 6184-6191.

(9) Hybl, J. D.; Lithgow, G. A.; Buckley, S. G. *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 1207-1215.

(10) Dixon, P. B.; Hahn, D. W. *Anal. Chem.* 2005, **77**, 631-638.

(11) Schade,W.; Bohling,C.; Hohmann, K.; Scheel, D. *Laser Part. Beams* **2006**, *24*, 241-247.

(12) Harmon,R. S.; DeLucia,F. C.; LaPointe, A.; Winkel, R. J.; Miziolek, A. W. *Anal. Bioanal.Chem.* **2006**, *385*, 1140-1148.

(13) Dikmelik,Y.; McEnnis, C.; Spicer, J. B. *Opt. Express* **2008**, *16*, 5332-5337.

(14) DeLucia, F. C.; Gottfried, J. L.; Munson, C. A.; Miziolek, A. W. *Spectrochim. Acta, Part B* **2007**, *62*, 6.

(15) Lopez-Moreno, C.; Palanco, S.; Laserna, J. J.; DeLucia, F.; Miziolek, A. W.; Rose, J.; Walters R. A.; Whitehouse, A. I. *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 55-60.

(16) Sovová, K.; Dryahina, K.; Španěl, P.; Kyncl, M.; Civiš, S. *Analyst* **2010**, *135*, 1106.

(17) Dorsett, H. *Aeronautical and Maritime Research Laboratory* **2000,** DSTO-TR-1054.

(18) Gindulyte, A.; Massa, L.; Juany, L.; Karle, J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11045.

(19) Mayhew, C.A.; Sulzer, P.; Petersson, F.; Hidacher, S.; Jordan, A.; Märk, L.; Watts, P.; Märk, T. D. *Int. J. Mass Spec.* **2010**, *289*, 58.

(20) Őstmark, H.; Bergman, H.; Ekvall, K. *J. Analytical Appl. Pyr.*, **1992**, *24*, 163.

6 Publikace

Civiš, M., Civiš, S., Sovová, K., Dryahina, K., Španěl, P. a Kyncl, M. (2011): Laser Ablation of FOX-7: Proposed Mechanism of Decomposition, *Analytical Chemistry*, **83** (3), s. 1069-1077.