

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Využití kapilární elektroforézy v kriminalistice:

Analýza zábavní pyrotechniky

N1407 Učitelství chemie pro střední školy-Učitelství geologie
a ochrany životního prostředí pro střední školy

Olomouc duben 2011

Vypracoval: Bc. Milan Eliáš

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Maier Vítězslav, Ph.D.

Konzultant: Mgr. Radim Knob

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci psal zcela samostatně pod odborným vedením RNDr. Vítězslava Maiera, Ph.D. a za použití pramenů uvedených v seznamu literatury. Souhlasím s tím, že moje práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci

V Olomouci dne 22. 04. 2011

.....

Chtěl bych tímto upřímně poděkovat svému vedoucímu diplomové práce RNDr. Vítězslavu Maierovi, Ph.D., který mě vedl při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Radimu Knobovi za cenné rady a čas. Děkuji také Jaroslavu Havlovi (kriminalisticko-technický expert, obor kriminalistika, odvětví chemie, fyzika a požární chemie, Kriminalistický ústav, Praha 1) za konzultaci k metodám odběru vzorků explozivních látek. V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům, kteří mě během celého studia podporovali a byli mi velkou oporou.

Shrnutí

Diplomová práce se zabývá využitím kapilární elektroforézy v kriminalistice jako metody pro separaci anorganických iontů, které jsou běžně zastoupeny v anorganických explozivních látkách.

Základní principy kapilární elektroforézy, včetně charakteristiky elektroforetické pohyblivosti iontů a elektroosmotického toku jsou uvedeny v teoretické části této práce. Tento okruh práce se dále zabývá teorií analýzy anorganických iontů, které jsou běžně zastoupeny v anorganických látkách, a dále metodami jejich detekce. V neposlední řadě je v práci uveden přehled, popisující stanovení anorganických iontů v povýbuchových materiálech a jiných matricích.

V experimentální části této práce byla vyvinuta metoda kapilární zónové elektroforézy kombinované s nepřímou UV-VIS detekcí v oblasti vlnových délek 190-600 nm pro separaci anorganických kationtů obsažených v materiálech zábavní pyrotechniky. Bylo vybráno 10 kationtů (NH_4^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} a Zn^{2+}), které jsou běžně zastoupeny v anorganických explozivních látkách.

Nepřímá UV-VIS detekce byla umožněna užitím 4-aminopyridinu jako vizualizačního činidla.

Za uvedených podmínek (*nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná nepotažená kapilára, $id = 50 \mu\text{m}$, $TL = 48,5 \text{ cm}$, $EL = 40,0 \text{ cm}$, BGE 10 mM 4-aminopyridin (48,02 mg v 50 ml deionizované vody ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ Millipore)) + kyselina hydroxyizomáselná, $\text{pH} = 4,3$, dávkování hydrodynamicky, $p = 50 \text{ mbar}$, $t_D = 10 \text{ s}$) bylo rozseparováno 8 z 10 vybraných kationtů. K^+ a NH_4^+ se kvůli blízkým aktuálním mobilitám rozseparovat nepodařilo. Jejich přítomnost byla dokazována specifickými reakcemi iontů.*

Pro celkové stanovení těchto 10 vybraných kationtů ve vzorcích zábavní pyrotechniky byly provedeny kvalitativní i kvantitativní analýzy (metoda kalibrační křivky), jejichž výsledky jsou uvedeny v závěrečné části práce (Výsledky a diskuze).

Summary

This work describes the utilization of the capillary electrophoresis in criminology as a method for separation of inorganic ions commonly presenting in inorganic explosive materials.

Basic principles of the capillary electrophoresis including the characteristic of the electrophoretic mobility of ions and electroosmotic flow are presented in the theoretical part. This part also included the theory of analysis of inorganic ions, with which are commonly represented in inorganic materials, and methods of their detection. Finally, the list of describing the determination of inorganic ions in post-explosives materials and in others matrices.

In the experimental part of the work a method of capillary zone electrophoresis combined with indirect UV-VIS detection in the wavelength range 190-600 nm was developed. This method was meant for the separation of inorganic cations in fireworks materials. Ten cations, namely NH_4^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} a Zn^{2+} , were chosen for analysis which are normally presented in inorganic explosive materials.

Indirect UV-VIS detection was available by using 4-aminopyridine as visualization reagent.

Under these conditions, *indirect UV-VIS detection (200 nm), uncoated silica capillary, $id = 50 \mu\text{m}$, $TL = 48.5 \text{ cm}$, $EL = 40.0 \text{ cm}$, $BGE 10 \text{ mM 4-aminopyridine (48.02 mg in 50 ml deionized water (18 } M\Omega\cdot\text{cm}^{-1} \text{ Millipore)) + hydroxyisobutyric acid, } pH = 4.3$, hydrodynamical injection, $p = 50 \text{ mbar}$, $t_I = 10 \text{ s}$* , eight from ten chosen cations were successfully separated. Potassium and ammonium cations were not separated due to their close actual mobilities. Their presence was determined by specific ion reactions.

For the final determination of these 10 cations in selected samples of fireworks both qualitative and quantitative analysis (method of calibration curve) was performed. All results are presented in the last part (results and discussion).

Obsah

1. Úvod	7
2. Teoretická část	9
2.1. Základní principy kapilární elektroforézy	10
2.2. Elektroforetická pohyblivost	10
2.3. Elektroosmotický tok.....	11
2.4. Teorie analýzy explozivních látek.....	13
2.5. Stanovení anorganických iontů	14
2.6 Detekce	21
3. Experimentální část	23
3.1. Užití chemikálie	24
3.2. Použité přístroje a materiály	25
3.3. Podmínky separace	25
3.4. Příprava roztoku základního elektrolytu (BGE).....	25
3.5. Příprava roztoků směsi vybraných kationtů	26
3.6. Příprava roztoků vzorků zábavní pyrotechniky.....	26
3.6.1. Příprava vzorků pro předvýbuchovou (pre-blast) analýzu	26
3.6.2. Příprava vzorků pro povýbuchovou (post-blast) analýzu.....	27
4. Výsledky a diskuze.....	29
4.1. Separace roztoku vybraných kationtů.....	30
4.2. Kvantitativní analýza kationtů.....	32
4.3. Separace roztoků vzorků zábavní pyrotechniky.....	36
4.3.1. Dýmovnička	37
4.3.2. Dvojitý pirát.....	42
4.3.3. Shogun Rocketd.....	46
4.3.4. Pouštní bouře	52
5. Závěr.....	58
6. Seznam zkratk.....	60
7. Seznam použité literatury	61

1. Úvod

Jednou z nedílných součástí expertíz užívaných při odhalování a dokazování trestných činností patří i chemická expertíza, která z velké části využívá metod analytické chemie. Analýzou mikroskopických stop, neboli mikrostop, získaných na místě činu lze nasměrovat vyšetřování konkrétním směrem.

Chemické metody však zasahují do hmotné podstaty zkoumaného objektu a v kriminalistické praxi je lze užít pouze tehdy, není-li případné poškození daného objektu na závadu věci. Získané výsledky lze však často i graficky zpracovat, což zjednodušuje jejich pozdější interpretaci, a dále archivovat do databáze pro trvalou dokumentaci. [1]

Jednou z expertíz kriminalistické chemie je i analýza explozivních, respektive poexplozivních látek. [2]

Mezi ně řadíme i mechanické směsi chemických látek, které souborně označujeme jako pyrotechnické slože. Pyrotechnické slože jsou charakteristické rychlým hořením doprovázeným světelnými i zvukovými efekty, kterých se hojně využívá nejen k policejním a vojenským účelům, ale také k účelům civilním, a to ve formě takzvané zábavní pyrotechniky. [3]

Zábavní pyrotechnika je běžně dostupnou výbušninou a její zacházení přináší značná rizika. Proto se stává častou příčinou nehod, které mohou přerůst do katastrofických rozměrů.

Díky povaze výbušnin a jejich snadnou dostupností se tato práce zabývá zábavní pyrotechnikou. Základním postupem této práce bylo odpálení různých druhů zábavní pyrotechniky na řadě povrchů, odběr vzorků vhodnou metodou vzorkování a následná separace látek obsažených ve vzorcích metodou kapilární elektroforézy. Dále pak nalezení vhodných podmínek separace vybraných kovových iontů přítomných v zábavní pyrotechnice.

Cílem práce bylo analyzovat ionty typické pro anorganické explozivní látky, respektive pro pyrotechnické slože, a osvojit si tak praktické dovednosti spojené s kapilární elektroforézou.

1. Introduction

One of the important parts of expertise using in solving and proving of criminal activity is analytical chemistry. Thanks to the analysis of microscopic traces sourced at the crime scene it is possible to correctly direct the investigation.

Nevertheless, chemical methods intrude into a physical nature of the surveyed object and they can be used in criminal practise only if a possible deterioration of the object doesn't have negative effect on itself.¹

Among expertises of the forensic chemistry belongs also the analysis of explosive or post-explosive materials.²

They include mechanical mixtures of chemical compounds which are generally denoted „pyrotechnical compositions“. They are characteristic with fast burning accompanied by light and sounds effects which are rich used not only for police and military purposes but also for civil amusement in the form of fireworks.³

Fireworks are commonly affordable explosive substances and a handling with it brings some risks. It could cause accidents leading even to catastrophe.

Due to the nature of fireworks and their easy accessibility this work is dealing with pyrotechnics materials. Base of this work is a launching of different pyrotechnics kinds on several types of surface, subscription of samples with appropriate method of sampling and subsequent separation of compounds presenting in the sample by the method of capillary electrophoresis. Moreover the optimalization of the separating process and comparison with standarts will be performed.

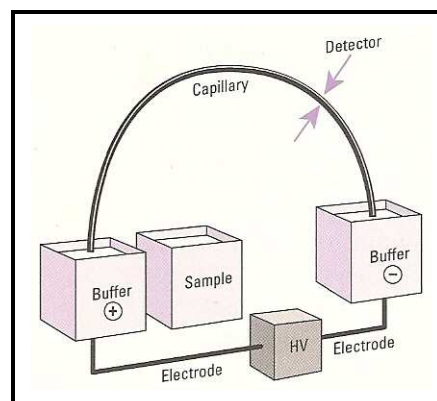
The aim of this work is analysis of ions typical for inorganic explosive materials or for „pyrotechnical compositions“ and acquire practical skills connected with using of capillary electrophoresis.

2. Teoretická část

2.1. Základní principy kapilární elektroforézy

Kapilární elektroforéza (*CE, capillary electrophoresis*), respektive vysokoúčinná kapilární elektroforéza (*HPCE, high performance capillary electrophoresis*), je separační metoda, při níž se využívá rozdílných migračních rychlostí separujících se látek ve stejnosměrném elektrickém poli. [4,5,6]

Schéma systému kapilární elektroforézy je znázorněno na obrázku 1. Konce křemenných kapilár jsou zavedeny do zásobníků základního elektrolytu (*BGE, background electrolyte*). Na konce kapilár jsou dále připojeny elektrody, které zajišťují elektrické spojení mezi kapilárou a zdrojem vysokého napětí. Nejprve se kapilára naplní základním elektrolytem. Jeden ze zásobníků BGE (obvykle anodový zásobník) je následně nahrazen zásobníkem se vzorkem, který je dle předem nastavených parametrů dávkován do kapiláry. Jakmile je vzorek nadávkován, ponoří se konec kapiláry opět do roztoku základního elektrolytu a k systému se zapojí zdroj elektrického napětí. Mezi obě elektrody se vloží dané napětí, čímž je zahájen separační proces uvnitř kapiláry. Detekce vzorku je umožněna na opačném konci kapiláry užitím detektoru v místě, kde je k tomu kapilára speciálně upravena. [4,7]



Obr. 1:

Schéma systému CE [4]

pozn.:
buffer = pufr, BGE
sample = vzorek
capillary = kapilára
detector = detektor
electrode = elektroda
HV = zdroj napětí

2.2. Elektroforetická pohyblivost

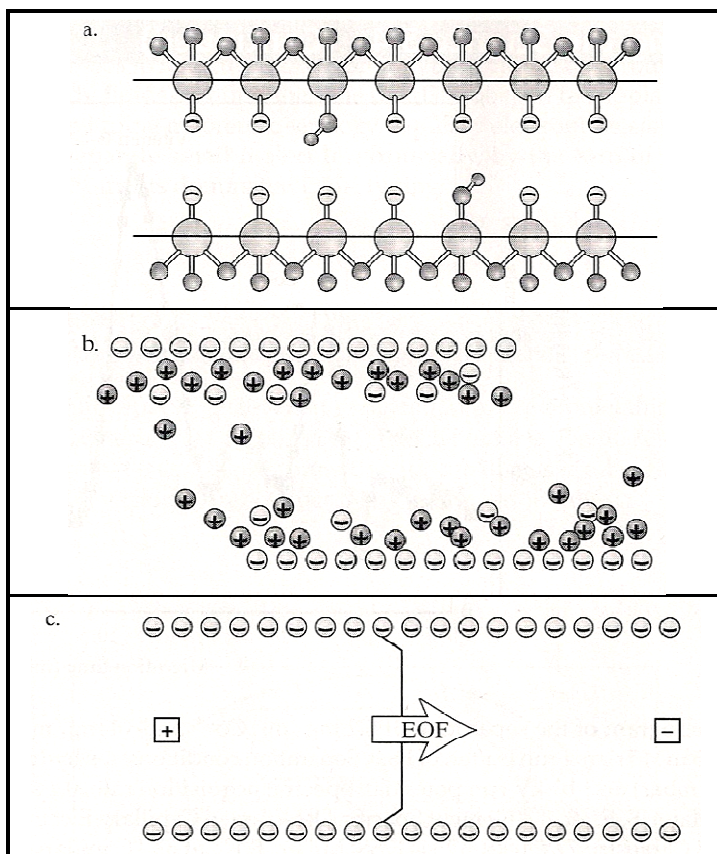
Roztok základního elektrolytu je naplněn do celého objemu kapiláry, čímž zajišťuje vodivé spojení mezi elektrodami a vede prakticky veškerý elektrický proud. Složení BGE se během analýzy nemění, což způsobuje, že vodivost systému je konstantní. Při vložení stejnosměrného proudu je intenzita elektrického pole stejná a neměnná uvnitř celé kapiláry. Díky těmto vlastnostem jsou pohyblivosti a tím i migrační rychlosti látek ve vzorku konstantní během celého procesu separace. [4,5,6]

Rychlost pohybu nabitých částic v prostředí BGE způsobená stejnosměrným elektrickým proudem je označována jako elektroforetická pohyblivost (mobilita). [4,5,6]

2.3. Elektroosmotický tok

Po aplikaci zvoleného napětí mezi elektrody se v kapiláře ustaluje tzv. elektroosmotický tok (*EOF, electrosmotic flow*). Vzniká působením stejnosměrného elektrického proudu na elektrickou dvojvrstvu roztok-kapilára. [4,5,6,8]

Křemenný povrch kapiláry je tvořen silanolovými skupinami (SiOH), které obsahují kyselý vodík. V závislosti na pH základního elektrolytu může být tento vodík disociován, čímž vzniká na vnitřní stěně kapiláry přebytek záporného elektrického náboje (SiO^-), obr. 2a. Tento náboj je okamžitě kompenzován kationty základního elektrolytu (obr. 2b). Kationty jsou tímto záporným nábojem velmi silně přitahovány za vzniku tzv. nepohyblivé Sternovy elektrické dvojvrstvy (obr. 3). [4,5,6,8]

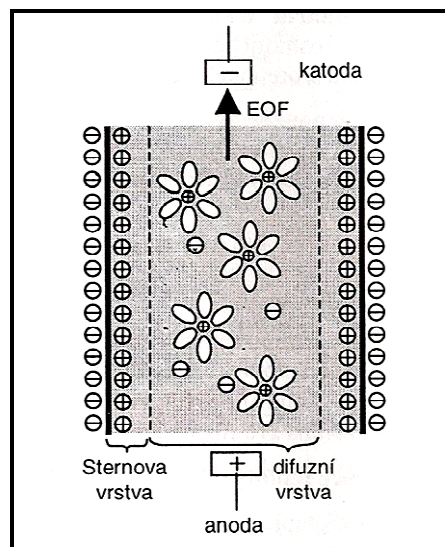


Obr. 2:

Elektroosmotický tok [4]

pozn.:

- a) aniontové formy silanolových skupin kapilární stěny
- b) hromadění kationtů z roztoku na povrchu kapiláry
- c) pohyb roztoku v kapiláře směrem ke katodě



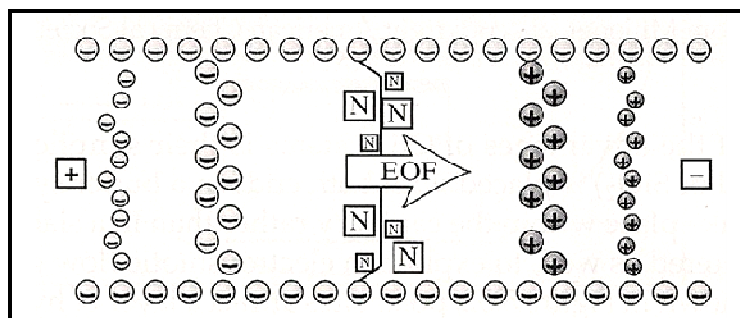
Obr. 3

Vznik elektrické dvojvrstvy [8]

Ke Sternově dvojvrstvě jsou dále přitahovány kationty přítomné v BGE. Přitažlivá síla však již není tak silná jako v předchozím případě a kationty tak mohou migrovat v elektrickém poli. Vzniká tak druhá vrstva kationtů, která je označována jako pohyblivá difuzní dvojvrstva (obr. 3). [4,5,6,8]

Po vložení daného napětí mezi elektrody dochází k migraci kationtů ke katodě a zároveň k odpuzování kationtů obsažených v nepohyblivé Sternově a pohyblivé difuzní dvojvrstvě. Tyto kationty jsou solvatovány rozpouštědlem a jejich pohyb proto ovlivňuje pohyb roztoku uvnitř kapiláry směrem ke katodě (obr. 2c). [4,5,6,8]

Výhodou EOF je, že zapříčiňuje pohyb všech částic v jednom směru stejnou rychlostí bez ohledu na jejich náboj. Působí tedy jako neselektivní síla. Významně však ovlivňuje výslednou migrační rychlost analytů a tím účinnost separace a dobu analýzy. Za podmínek pozitivní polarizace (katoda je umístěna u výstupního konce kapiláry) je proud částic směřován od anody ke katodě. Jelikož účinky elektroosmotického toku jsou mnohem silnější než účinky jejich elektroforetických pohyblivostí, budou i anionty unášeny směrem ke katodě. Všechny částice putují ve stejném směru, a tak mohou být kationty, neutrální částice a anionty rozděleny v jediném průtoku kapilárou. Tento jev je znázorněn na obrázku 4. Jelikož elektroforetický tok směřuje ke katodě a EOF má stejný směr, putují kationty nejrychleji. Neutrální látky jsou unášeny rychlostí určenou pouze silou EOF, avšak nejsou od sebe nijak separovány. A anionty migrují nejpomaleji, protože jejich migrační rychlost je dána EOF zmenšenou o přitažlivou sílu k anodě. [3,6]



Obr. 4:

Migrace částic roztoku vlivem EOF [9]

Charakter silanolových skupin vnitřní stěny kapiláry je silně závislý na pH prostředí základního elektrolytu. Účinky EOF se tedy budou lišit při různých hodnotách pH. Při vysokých hodnotách pH, kdy jsou silanolové skupiny deprotonizovány a nabitý záporně, je EOF výrazně větší než při nízkých hodnotách pH, kdy jsou tyto skupiny protonizovány. [4,8]

Kromě pH pracovního elektrolytu je EOF také závislý na iontové síle roztoku. Zvětšující se iontová síla má za následek stlačení elektrické dvojvrstvy a tím zmenšení EOF. [4,8]

EOF je dále možné ovlivňovat i změnou BGE (složení, koncentrace, viskozita), respektive užitím kapiláry z jiného materiálu (např. teflonu). [4,8]

Pro úspěšnou separaci je mnohdy nutné eliminovat vliv EOF. Příkladem může být separace proteinů, peptidů, ale i nízkomolekulárních látek. Pro takové separace se užívají křemenné kapiláry, jejichž vnitřní povrch je modifikován ochranným povlakem. Pokrytí kapilární stěny může mít dvě formy: [4,10,11,12]

- 1) trvalá modifikace pomocí kovalentní vazby nebo mechanicky přidaných povlaků
- 2) dynamická deaktivace pomocí příměsí přidaných do užitého základního elektrolytu

V prvním případě se nejběžněji užívá polyakrylamidový kovalentní povlak. V takto upravené kapiláře separované látky migrují pouze na základě svých elektroforetických hybností. [4,13]

2.4. Teorie analýzy explozivních látek

Analýzu explozivních látek lze rozdělit do dvou kategorií: [14]

- 1) předvýbuchová analýza (*pre-blast analysis*)
- 2) povýbuchová analýza (*post-blast analysis*)

V prvním případě se jedná o detekci a identifikaci explozivních látek a jejich složek před samotnou detonací. V druhém případě jde o detekci a identifikaci povýbuchového odpadu nebo zbytků samotných výbušnin po detonaci. [14]

Zábavní pyrotechnika je řazena mezi tzv. pyrotechnická slože. Pyrotechnické slože jsou mechanické směsi chemických látek. Mají charakter hořavin, oxidovadel, pojidel apod. Při explozi dochází k rychlému hoření doprovázeného různými světelnými a zvukovými efekty. Těchto vlastností se využívá k policejním, civilním i vojenským účelům. [3]

Pyrotechnických složí je velké množství. Připravují se pouhým smícháním příslušných komponent. Nicméně jsou velice citlivé na vnější podněty a za jistých podmínek mohou explodovat již při jejich přepravě nebo dokonce při samotné přípravě. [3]

Hlavní součásti těchto složí jsou látky schopné oxidace sloužící jako palivo (např. kovy Al, Mg, Zn apod.) a dále tzv. *okysličovadla*, neboli látky, které jsou palivem oxidovány (NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , apod.). Obecně lze tedy říci, že pyrotechnické slože jsou založeny na bázi anorganických solí nebo peroxidů, mimo jiné také protože tyto látky jsou běžně dostupné a levné. [3,14]

Zábavní pyrotechnika je tedy směsí anorganických kationtů (např. NH_4^+ , Na^+ , Ba^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} aj.) a aniontů (např. CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, BrO_3^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , Cl^- , ClO_4^- , ClO_2^- , CrO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , I^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} aj.). [15,16,17]

Kapilární elektroforéza je jednou z možných metod, jak anorganické ionty v explozivních a poexplozivních látkách analyzovat. Výhody kapilární elektroforézy jsou vysoká citlivost, selektivita, rychlost a levná dostupnost. Další předností CE může být schopnost pracovat jen s minimálním množstvím vzorku. Díky nízkým detekčním limitům je prostřednictvím CE možné analyzovat i stopová množství zkoumaných látek. [14,18,19]

2.5. Stanovení anorganických iontů

Metody stanovení anorganických iontů užitím metod kapilární elektroforézy jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Tab. 1 (část a):

Metody pro stanovení anorganických iontů

výchozí matrice	detekce	základní elektrolyt (BGE) pro kationty		kationty	anionty	poznámky	odkaz
poexplozivní zbytky	C ⁴ D	<ul style="list-style-type: none"> • 10 mM His, • 50 mM kyselina octová, • 1 mM HIBA, • 0,7 mM 18-crown-6 ether <p>pH = 4,2</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 70 mM TRIS, • 70 mM CHES <p>pH = 8,6</p>	NH ₄ ⁺ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	Cl ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , CN ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , C ₆ H ₅ COO ⁻ , ClO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻	<ul style="list-style-type: none"> • přenosná instrumentace 	15
	nepřímá UV detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 10 mM pyridinium acetát • 4 mM 18-crown-6 ether <p>pH = 4,3</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 40 mM kyselina boritá, • 1,8 mM dichroman draselný, • 2 mM tetraboritan sodný <p>pH = 8,6</p>	NH ₄ ⁺ , K ⁺	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	<ul style="list-style-type: none"> • CZE, • pH BGE_(anionty) titrací diethylen tetraminem, • TMAOH modifikátor EOF_(separace aniontů) 	20
	UV detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 5 mM Uvcatl (Waters), • 6,5 mM (HIBA), • 2 mM 18-crown-6 ether 	<ul style="list-style-type: none"> • 5 mM chroman, • 5 mM Nice-Pak (Waters) 	NH ₄ ⁺ , Na ⁺	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₂ ⁻	-	18
	nepřímá fotometrická detekce se světlem emitující diodou	<ul style="list-style-type: none"> • 10 mM chrysoidin v methanolu 	<ul style="list-style-type: none"> • 10 mM CrO₃, • 10 mM Na₂CrO₄, • 40 mM tris(hydroxymethyl)-aminomethan <p>pH 8,05</p>	NH ₄ ⁺ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	CH ₃ COO ⁻ , C ₆ H ₅ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , ClO ₂ ⁻ , CN ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	<ul style="list-style-type: none"> • přenosná instrumentace, • do BGE_(kationty) ledová kyselina octová (0,7% v/v) jako aditivum (protonizace chrysoidinu, zvýšení selektivity) • HDMB modifikátor EOF_(aniontů) 	16,17
	nepřímá UV detekce	-	<ul style="list-style-type: none"> • 2 mM boritan • 40 mM kyselina boritá • 1 mM dietylenetriamin • 1,8 mM dichromanový chromofor <p>pH = 7,8</p>	-	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , S ²⁻ , ClO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , ClO ₄ ⁻	<ul style="list-style-type: none"> • dietylenetriamin (EOF modifikátor) 	21

Tab. 1 (část b):

Metody pro stanovení anorganických iontů

výchozí matrice	detekce	základní elektrolyt (BGE) pro		kationty	anionty	poznámky	odkaz
		kationty	anionty				
poexplozivní zbytky	UV detekce	-	<ul style="list-style-type: none"> • 1,8 mM dichroman • 40 mM kyselina boritá • 2 mM boritan pH = 7,65	-	$S_2O_3^{2-}$, Br^- , CrO_4^{2-} , I^- , Cl^- , SO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, N_3^- , SCN^- , ClO_3^- , F^- , $HCOO^-$	<ul style="list-style-type: none"> • titrováno diethyltetraminem 	22
	UV detekce	-	<ul style="list-style-type: none"> • 2 mM tetraborát sodný • 40 mM kyselina boritá • 1,8 mM dichroman draselný • 1 mM DETA pH = 7,8	-	I^- , $C_2H_3O_2^-$, F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Br^- , ClO_3^- , NO_3^- , $HCOO^-$, N_3^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $C_4H_4O_5^{2-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, S^{2-} , IO_3^- , SCN^- , ClO_4^- , CO_3^{2-}	<ul style="list-style-type: none"> • reverzní polarita • DETA modifikátor EOF 	23
	nepřímá UV detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 15 mM HIBA • 6 mM imidazol • 4 mM 18-crown-6 ether • 3 mM 1,3,6-NTS • 5% (v/v) acetonitril pH = 6,5	<ul style="list-style-type: none"> • 15 mM HIBA • 6 mM imidazol • 4 mM 18-crown-6 ether • 3 mM 1,3,6-NTS • 5% (v/v) acetonitril pH = 6,5	NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , SCN^- , ClO_3^- , CN^-	<ul style="list-style-type: none"> • CZE • BGE na separaci všech iontů • pH BGE titrací 0,5 M TMAOH 	24
	nepřímá UV detekce	-	<ul style="list-style-type: none"> • 10 mM CrO_3 • 10 mM Na_2CrO_4 • 40 mM Tris pH = 8,2	-	Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , $S_2O_3^{2-}$, ClO_4^- , ClO_3^- , SCN^- , N_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	-	25
	nepřímá UV detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 17,5 mM HIBA • 6 mM imidazol • 4 mM 18-crown-6 ether • 5% acetonitril pH = 4,4	-	K^+ , NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$, Sr^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , Co^{2+} , Zn^{2+}	-	<ul style="list-style-type: none"> • pH BGE titrací hydroxidem tetrametylamonným 	26

Tab. 1 (část c):

Metody pro stanovení anorganických iontů

výchozí matrice	detekce	základní elektrolyt (BGE) pro		kationty	anionty	poznámky	odkaz
		kationty	anionty				
poexplozivní zbytky	nepřímá fotometrická detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 15 mM HIBA • 6 mM imidazol • 3 mM NTS • 4 mM 18-crown-6 ether • 5% (v/v) acetonitril <p>pH = 6,5</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 15 mM HIBA • 6 mM imidazol • 3 mM NTS • 4 mM 18-crown-6 ether • 5% (v/v) acetonitril <p>pH = 6,5</p>	Sr ²⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Br ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , SCN ⁻ , ClO ₃ ⁻ , CN ⁻	<ul style="list-style-type: none"> • CZE • současná separace aniontů a kationtů • pH BGE titrací TMAOH 	27
	C ⁴ D	<ul style="list-style-type: none"> • 20 mM MES/His • 7,5 mM 18-crow-6 ether <p>pH = 6,1</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 20 mM MES/His • 7,5 mM 18-crow-6 ether <p>pH = 6,1</p>	NH ₄ ⁺ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	<ul style="list-style-type: none"> • mikročipová CE • současná separace aniontů a kationtů 	28
	UV detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 40 mM kyselina boritá • 16 mM SDS • 0,5 mM CDTA 	-	Sb ³⁺ , Fe ³⁺ , Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺	-	<ul style="list-style-type: none"> • MEKC • simultánní separace organických a anorganických složek 	29
	nepřímá UV detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 5 mM DDP • 2 mM 18-crown-6 ether • 6 mM HIBA <p>pH = 4,6</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 2,25 mM kyselina pyromellitová • 6,5 mM NaOH • 0,75 mM hydroxid hexamethonia • 16 mM triethanolamin <p>pH = 7,7</p>	NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Li ⁺	Br ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻ , PO ₄ ³⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , SCN ⁻ , NO ₂ ⁻	-	30
	UV detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 40 mM kyselina boritá • 16 mM SDS • 0,5 mM CDTA <p>pH = 9,2</p>	-	Sb ³⁺ , Fe ³⁺ , Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺	-	<ul style="list-style-type: none"> • simultánní separace organických a anorganických složek 	31

Tab. 2 (část a):

Metody pro stanovení anorganických iontů

výchozí matrice	detekce	základní elektrolyt (BGE) pro		kationty	anionty	poznámky	odkaz
		kationty	anionty				
tělní tekutiny	nepřímá UV detekce	-	<ul style="list-style-type: none"> • 2,25 mM pyromellitová kyselina • 1,6 mM triethanolamin • 0,75 mM hydroxid hexamethonia • 6,5 mM NaOH <p>pH = 7,7</p>	-	Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SCN^- , N_3^- , Br^- , CrO_4^{2-} , BrO_3^- , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, CO_3^{2-} , F^- , HCOO^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HCO_3^- , ClO_2^- , $\text{FC}_2\text{H}_2\text{O}_2^-$, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$	<ul style="list-style-type: none"> • anionty toxické pro lidský organismus 	32,33
	bezkontaktní vodivostní detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 7,5 mM L-arginin • 6,5 mM kyselina maleinová • 1,5 mM 18-crown-6 ether <p>pH = 5,5</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 15 mM L-arginin • 13 mM kyselina maleinová <p>pH = 5,5</p>	K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+	Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	<ul style="list-style-type: none"> • BGE_(anionty) 1 mM CATB/5% (v/v) methanol modifikátor EOF 	34
léčiva	vodivostní detekce	-	<ul style="list-style-type: none"> • 50 mM CHES • 20 mM LiOH.H₂O • 0,03% Triton X-100 	-	Br^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HCOO^- , CH_3SO_3^- , $\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2^-$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, C_7SO_3^-	<ul style="list-style-type: none"> • CIE • kapilára promyta CATB (reverze EOF) • porovnání účinnosti dvou BGE 	35

Tab. 2 (část b):

Metody pro stanovení anorganických iontů

výchozí matrice	detekce	základní elektrolyt (BGE) pro		kationty	anionty	poznámky	odkaz
		kationty	anionty				
pitná a dešťová voda	nepřímá UV detekce	-	<ul style="list-style-type: none"> • 2,5 mM pyromellitová kyselina • 6,5 mM NaOH • 0,75 mM hydroxid hexamethonia • 1,6 mM trietanolamin pH = 7,7	-	Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , N ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , F ⁻ , HCOO ⁻ , ClO ₂ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , C ₂ H ₅ SO ₃ ⁻ , C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ , C ₂ H ₅ CO ₂ ⁻ , C ₃ H ₇ SO ₃ ⁻ , C ₄ H ₇ O ₂ ⁻ , C ₇ H ₅ O ₂ ⁻	-	36
minerální voda	C ⁴ D	<ul style="list-style-type: none"> • 100 mM kyselina octová • 10 mM L-histidin pH = 3,76	<ul style="list-style-type: none"> • 100 mM kyselina octová • 10 mM L-histidin pH = 3,76	Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	<ul style="list-style-type: none"> • GEMBE instrumentace • anoda na výstupním konci kapiláry 	37
lidský pot	nepřímá UV detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 10 mM 4-methylbenzylamin • 6,5 mM HIBA • 2 mM 18-crown-6 ether 	-	NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺	-	<ul style="list-style-type: none"> • simultánní stanovení s DEA, TEA, ornitin, histidin, lysin, arginin • pH = 4,25 titrováno 2-ethyl-n-másečná kyselina 	38,39
lidské sliny	přímá UV detekce	-	<ul style="list-style-type: none"> • 5 mM HCl • 0,1% (m/v) HPC pH = 4,4	-	Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SCN ⁻	<ul style="list-style-type: none"> • tITP-CE • LE 5,0 mM kyselina 6-aminodithionová pH = 7,2 • TE 10 mM kyselina mravenčí • pH = 4,4 titrováno kyselinou 6-aminokapronovou 	40

Tab. 2 (část c):

Metody pro stanovení anorganických iontů

výchozí matrice	detekce	základní elektrolyt (BGE) pro		kationty	anionty	poznámky	odkaz
		kationty	anionty				
nápoje	nepřímá UV detekce	<ul style="list-style-type: none"> • 12 mM imidazol • 5 mM kyselina maleinová • 1,0 mM 18-crown-6 ether pH = 4,25	-	NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}	-	<ul style="list-style-type: none"> • D_2O pro zvýšení iontové mobility 	41
laboratorní standardy	přímá UV detekce	-	<ul style="list-style-type: none"> • 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ • 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ • ředěno na 10 mM roztok pH = 7,1	-	Br^- , NO_3^- , I^- , NO_2^- , SCN^-	<ul style="list-style-type: none"> • CZE • separace s pokrytou i nepokrytou kapilárou • pokrytí = 1-butyl-3-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazol tetrafluorborát 	42
lidská moč	C^4D	<ul style="list-style-type: none"> • 2,0 M kyselina octová • 2% (w/v) polyethylen glykol pH = 2,1	-	NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Li^+	-	-	43

Vedle kapilární elektroforézy lze pro stanovení anorganických iontů užít i jiné analytické metody. Mezi běžně užívané metody řadíme iontovou chromatografií (*IC, ion chromatography*) nejčastěji v kombinaci s vodivostní detekcí. Další metou je plynová chromatografie (*GC, gas chromatography*) v kombinaci s vodivostní detekcí, elektronovým záchytem, fosforescenčním detektorem či hmotnostní spektrometrií. V neposlední řadě lze pro detekci anorganických iontů užít metodu kapalinové chromatografie (*LC, liquid chromatography*) v kombinaci se spektrofotometrickou detekcí (v oblasti UV-VIS), fosforescenčním detektorem či hmotnostní spektrometrií. [44-51]

2.6 Detekce

Seznam detekčních metod, které lze užít v kapilární elektroforéze, je uveden v tabulce 3. [52]

Tab. 3:

Seznam detekčních metod užívaných v CE [52]

Metoda detekce
absorbance
absorbance, diodové pole
absorbance, nepřímá UV-VIS detekce
vodivostní
fluorescenční
fluorescenční, nepřímá
fluorescenční, laserem indukovaná
indukčně vázaná plazma
indukčně vázaná plazma s hmotnostní spektrometrií
NMR

Jednou z často užívaných metod detekce anorganických iontů je UV-VIS, respektive nepřímá UV-VIS detekce. [4,6,52]

Princip UV-VIS detekce je jednoduchý. V určitém místě kapiláry je při zvolené vlnové délce měřena absorpce záření pohybujícího se základního elektrolytu a jednotlivých zón vzorku. Při práci s křemennými kapilárami je detekováno záření 200 nm až 380 nm, což

je oblast UV spektra, a 380 nm až 770 nm, oblast viditelného světla. Protože optické okénko je umístěno přímo v kapiláře, nedochází k nežádoucímu rozmývání zón v důsledku mrtvého objemu nebo přidáváním dalších složek. Výhodou je, že detekce může probíhat během separačního procesu (tzv. online detekce na kapiláře). [4,6]

UV-VIS detekce může být ovlivněna řadou činitelů, které zhoršují limit detekce. Některé vlastnosti se dají ovlivnit během analýzy. Například detekční šum se dá minimalizovat výběrem takového základního elektrolytu, který neabsorbuje vlnové délky detekčního paprsku. Plný průchod detekčního paprsku skrze kapiláru lze regulovat šířkou detekčního okénka nebo zvolením kapiláry s větším průměrem. [52]

Nepřímá UV-VIS detekce je vhodná pro stanovení látek, které samy o sobě nejsou schopny absorbovat záření v těchto vlnových délkách. Proto se do roztoku základního elektrolytu přidává vizualizační činidlo, které absorbuje záření právě v oblasti UV-VIS. Při detekci se pak ustálí základní linie v důsledku absorpce záření tohoto činidla. Po nadávkování sledovaného vzorku do BGE sníží jednotlivé zóny separovaných iontů absorpci vizualizačního činidla. Na výsledném detekčním záznamu, elektroferogramu, se tyto zóny projeví jako negativní píky s absorpčními maximy pod úrovní základní linie.[53]

3. Experimentální část

3.1. Užité chemikálie

Seznam užitých chemikálií pro separaci vybraných kationtů zábavní pyrotechniky je uveden v tabulce 4.

Tab. 4:
Seznam užitých chemikálií pro separaci

sloučenina	čistota	výrobce
kyselina dusičná	65%	PENTA
hydroxid sodný	99,99%	Sigma-Aldrich, Německo
4-aminopyridin	98%+	Sigma-Aldrich, Německo
kyselina hydroxyisomáselná	99%	Fluka-Chemica, Švýcarsko

Seznam sloučenin pro přípravu roztoků směsi kationtů je uveden v tabulce 5.

Tab. 5:
Seznam sloučenin pro přípravu roztoků směsi vybraných kationtů

sloučenina	čistota	výrobce	kationt
dusičnan amonný	p.a.	LACHEMA	NH ⁴⁺
chlorid draselný	p.a.	LACHEMA	K ⁺
dusičnan barnatý	p.a.	LACHEMA	Ba ²⁺
dusičnan strontnatý	p.a.	LACHEMA	Sr ²⁺
dusičnan sodný	p.a.	LACHEMA	Na ⁺
dusičnan vápenatý	p.a.	LACHEMA	Ca ²⁺
dusičnan hořečnatý	p.a.	LACHEMA	Mg ²⁺
dusičnan manganatý tetrahydrát	p.a.	LACHEMA	Mn ²⁺
dusičnan olovnatý	p.a.	LACHEMA	Pb ²⁺
dusičnan zinečnatý hexahydrát	p.a.	LACHEMA	Zn ²⁺

3.2. Použité přístroje a materiály

Separace roztoku směsi vybraných kationtů a separace roztoků explozivní směsi zábavní pyrotechniky byly prováděny na přístroji pro kapilární elektroforézu HP^{3D} CE společnosti Agilent Technologies. Přístroj kapilární elektroforézy byl kombinován s UV-VIS detektorem s diodovým polem měřícím v oblasti vlnových délek od 190 nm až po 600 nm.

Při všech separacích byla použita křemenná nepokrytá kapilára (Microsolv Technology Corporation) o rozměrech 50 μm vnitřního průměru, 48,5 cm celkové délky a 40,0 cm efektivní délky. Optické okénko bylo vytvořeno pomocí přístroje Micro Solv CE the Window Maker.

3.3. Podmínky separace

Při všech separačních procesech byla zvolena kladná polarita systému (katoda na výstupním konci kapiláry) a na elektrody bylo vloženo napětí o hodnotě +20 kV. Dávkování roztoku směsi kationtů a roztoků vzorků explozivních látek bylo zvoleno hydrodynamicky po dobu 10 s tlakem 50 mbar.

Nová kapilára byla nejprve 10 min. promyta 10 mM roztokem hydroxidu sodného, dále pak 10 min. deionizovanou vodou (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ Millipore) a nakonec 10 min. roztokem základního elektrolytu (BGE). Tento postup byl opakován pokaždé před začátkem série separací.

3.4. Příprava roztoku základního elektrolytu (BGE)

Jako základní elektrolyt byl použit 10 mM roztok 4-aminopyridinu připravený rozpuštěním 48,02 mg této látky v 50 ml deionizované vody. Výsledného pH 4,30 bylo docíleno adekvátním přídatkem kyseliny hydroxyizomáselné. Pro měření pH základního elektrolytu byl použit pH-metr INOLAB vybavený skleněnou elektrodou. Přístroj byl předem nakalibrován sadou elektrolytů o pH 4,01 a 7,00.

3.5. Příprava roztoků směsi vybraných kationtů

Roztoky směsí vybraných kationtů byly připraveny o koncentraci 1 mg.ml^{-1} rozpuštěním jejich vhodných sloučenin uvedených v tabulce 5 v deionizované vodě. K analýze byl připraven výsledný roztok o koncentracích $0,01 \text{ mg.ml}^{-1}$ (NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+) a $0,02 \text{ mg.ml}^{-1}$ (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}).

3.6. Příprava roztoků vzorků zábavní pyrotechniky

Výrobky zábavní pyrotechniky byly zakoupeny v prodejně firmy Pyro & Art s.r.o. Olomouc. Seznam těchto výrobků je uveden v tabulce 6.

Tab. 6:

Seznam zakoupené zábavní pyrotechniky

název	výrobce
Dýmovnička	KLÁSEK TRADING s.r.o.
Dvojitý pirát	KLÁSEK TRADING s.r.o.
Shogun rocket multi color super 8	SHOGUN FIREWORKS
Pouštní bouře	HORNET s.r.o.

Pro stanovení vybraných kationtů ve vzorcích zábavní pyrotechniky byly připraveny 3 série roztoků. První série pro předvýbuchovou (*pre-blast*) analýzu. Další dvě série pro povýbuchové (*post-blast*) stanovení těchto kationtů. Materiál k tvorbě sérií roztoků pro povýbuchovou (*post-blast*) analýzu byl odebrán z rozdílných povrchů, konkrétně z glazury dlaždic a látky.

3.6.1. Příprava vzorků pro předvýbuchovou (*pre-blast*) analýzu

Výbušná směs byla získána mechanickou preparací jednotlivých výrobků zábavní pyrotechniky.

Shogun rocket ve svém obalu obsahovala dvě oddělené vrstvy explozivní látky, přičemž první z nich sloužila jako palivo pro vertikální pohon a zároveň jako iniciátor exploze vrstvy druhé. Druhá vrstva sestávala z výbušných kuliček a krystalů, které po iniciaci vyvolávaly světelné a zvukové efekty.

Zábavní pyrotechnika Pouštní bouře ve svém obalu rovněž obsahovala výbušné kuličky a krystalky, které po iniciaci vyvolávaly světelné a zvukové efekty. Jednotlivé obaly této zábavní pyrotechniky byly uspořádány do tzv. fontány. V takto vzniklém kompaktu jsou obaly explozivní směsi propojeny zápalnou šňůrou tak, aby po jejím zapálení iniciovala jejich postupnou detonaci.

Ze získané směsi byly nejprve připraveny suspenze o koncentracích 1 mg.ml^{-1} deionizované vody. Tyto suspenze byly následně umístěny na 10 min. do ultrazvuku kvůli extrakci anorganických iontů. Filtrací přes mikrofiltry (Nylon $0,45 \mu\text{m}$) byly získány roztoky s obsahem anorganických iontů o výsledných koncentracích 1 mg.ml^{-1} . Tyto roztoky byly dále ředěny deionizovanou vodou pro získání výsledného elektroferogramu.

3.6.2. Příprava vzorků pro povýbuchovou (post-blast) analýzu



Obr. 5:

Improvizovaný odpalovací box pro detonaci výrobků zábavní pyrotechniky

pozn.: vlastní výroba

Postup pro získání materiálu zábavní pyrotechniky po její detonaci byl konzultován s panem Jaroslavem Havlem (kriminalisticko-technický expert, obor kriminalistika, odvětví chemie, fyzika a požární chemie, Kriminalistický ústav, Praha 1).

Jednotlivé výrobky zábavní pyrotechniky byly postupně odpáleny v improvizovaném odpalovacím boxu (obr. 5). Vnitřní povrch boxu byl vyložen dlaždicemi.

Před každou detonací byl povrch dlaždic odpalovacího boxu pečlivě očištěn koncentrovanou kyselinou dusičnou a následně opláchnut destilovanou vodou. Tento postup zajišťoval sterilní prostředí pro odběr vzorků explodované zábavní pyrotechniky.

3.6.2.1. Odběr materiálu po explozi z povrchu dlaždic

Odběr vzorku byl proveden metodou suchého seškrabu, tzv. *švabováním*. Pomocí vatového tampónku byla setřena vrstva materiálu vzniklého explozí výrobku zábavní pyrotechniky. Kousky vaty z tampónku s takto odebraným materiálem byly ponořeny do 1 ml deionizované vody a umístěny na 20 min. do ultrazvuku pro extrakci anorganických iontů. Vzniklá suspenze explozivního materiálu a deionizované vody byla filtrována přes mikrofiltry (Nylon 0,45 μm) na výsledný roztok anorganických iontů. Tyto roztoky byly dále ředěny deionizovanou vodou na vhodnou koncentraci pro získání CE záznamu, elektroferogramu.

Z rozdílů hmotností kousků vaty z vatového tampónku před extrakcí a po ní byly získány informace o hmotnostech odebraného povýbuchového materiálu, na základě čehož bylo možné stanovit koncentraci výsledných roztoků anorganických iontů reálných vzorků zábavní pyrotechniky.

3.6.2.2. Odběr materiálu po explozi z látky

Jednotlivé výrobky zábavní pyrotechniky byly obaleny látkou, která sloužila jako materiál pro odběr poexplozivních zbytků. Po detonaci se poexplozivní materiál na látce zachytil. Kousky látky s takto získaným materiálem byly ponořeny do 1 ml deionizované vody a umístěny na 20 min. do ultrazvuku pro extrakci anorganických iontů. Vzniklá suspenze explozivního materiálu a deionizované vody byla filtrována přes mikrofiltry (Nylon 0,45 μm) na výsledný roztok anorganických iontů. Tyto roztoky byly dále ředěny deionizovanou vodou na vhodnou koncentraci pro získání CE záznamu, elektroferogramu.

Z rozdílů hmotností kousků látky před extrakcí a po ní byly získány informace o hmotnostech odebraného poexplozivního materiálu, na základě čehož bylo možné stanovit koncentraci výsledných roztoků anorganických iontů reálných vzorků zábavní pyrotechniky.

4. Výsledky a diskuze

Separace 10 vybraných anorganických kationtů (NH_4^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} a Zn^{2+}), které jsou běžně zastoupeny v anorganických explozivních látkách, byla provedena metodou kapilární zónové elektroforézy (CZE, capillary zone electrophoresis) s nepřímou UV-VIS detekcí. Nepřímá UV-VIS detekce byla umožněna užitím 4-aminopyridinu jako vizualizačního činidla. Detekce těchto kationtů byla prováděna v celém spektru vlnových délek (190-600 nm). K dalšímu vyhodnocení byly vybrány vlnové délky 200 nm a 214 nm, přičemž se jako nejvhodnější pro detekci všech deseti vybraných kationtů jevila vlnová délka 200 nm.

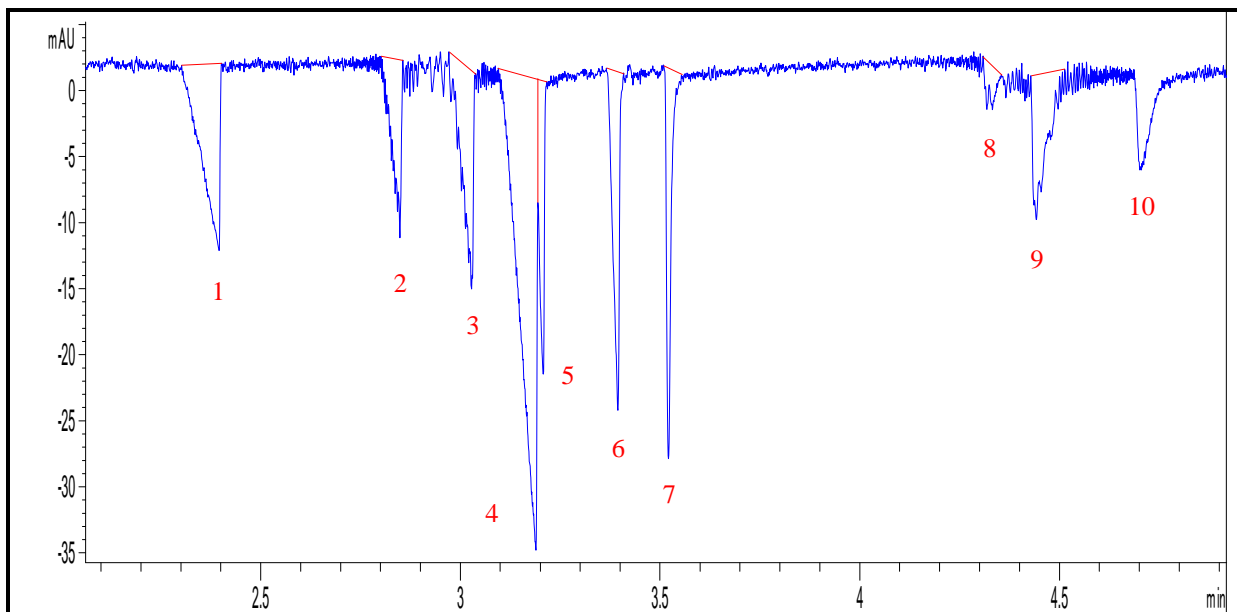
Podmínky pro separaci byly shodné jak pro roztok vybraných kationtů tak pro všechny roztoky zábavní pyrotechniky (nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná nepokrytá kapilára, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, $t_D = 10$ s).

4.1. Separace roztoku vybraných kationtů

Na obrázku 6 je uveden výsledný elektroferogram směsi vybraných kationtů. Z obrázku je patrné, že za uvedených podmínek bylo dosaženo úspěšné separace 8 z 10 vybraných kationtů. Kationty NH_4^+ a K^+ se díky velmi blízkým aktuálním mobilitám separovat nepodařilo. Jejich přítomnost ve vzorcích zábavní pyrotechniky byla dokazována specifickými reakcemi iontů. Stanovované kationty migrovaly v pořadí NH_4^+ + K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} a Zn^{2+} .

Pro získání vhodného záznamu elektroferogramu byl roztok směsi vybraných kationtů připraven o koncentracích $c_1 = 0,01 \text{ mg.ml}^{-1}$ (NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+), $c_2 = 0,02 \text{ mg.ml}^{-1}$ (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}).

Na výsledném elektroferogramu roztoku směsi kationtů byl patrný pík neidentifikovaného kationtu (pík 10). Jeho přítomnost nijak neovlivnila stanovení vybraných kationtů v roztocích zábavní pyrotechniky.



Obr. 6:

Elektroforegram roztoku směsi vybraných kationtů

1 = NH_4^+ , K^+

2 = Ba^{2+}

3 = Sr^{2+}

4 = Na^+

5 = Ca^{2+}

6 = Mg^{2+}

7 = Mn^{2+}

8 = Pb^{2+}

9 = Zn^{2+}

10 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, $i_d = 50 \mu\text{m}$, $TL = 48,5 \text{ cm}$, $EL = 40,0 \text{ cm}$, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, $\text{pH} = 4,3$, dávkování hydrodynamicky, $p = 50 \text{ mbar}$, $t_D = 10 \text{ s}$, kationty $c_1 = 0,01 \text{ mg.ml}^{-1}$ (NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+), $c_2 = 0,02 \text{ mg.ml}^{-1}$ (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+})

4.2. Kvantitativní analýza kationtů

Kvantitativní analýza kationtů v roztocích vzorků explozivních látek byla provedena metodou kalibrační křivky užitím dvou sérií roztoků o koncentracích $c_1 = 0,01 \text{ mg.ml}^{-1}$, $c_2 = 0,05 \text{ mg.ml}^{-1}$, $c_3 = 0,10 \text{ mg.ml}^{-1}$, $c_4 = 0,15 \text{ mg.ml}^{-1}$ a $c_5 = 0,20 \text{ mg.ml}^{-1}$. Jednotlivé série obsahovaly následující kationty:

- Série 1 (NH_4^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+})
- Série 2 (K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+})

Kationty do těchto sérií byly vybrány z důvodu maximálních rozdílů migračních časů.

Z výsledných elektroferogramů byly odečteny závislosti ploch pík na vzrůstající koncentraci roztoku, na jejichž základě byly sestaveny kalibrační křivky jednotlivých kationtů. Tyto křivky byly sestaveny vzhledem k vybrané vlnové délce 200 nm. Na základě těchto kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, bylo možné vypočítat koncentraci kationtů ve vzorcích zábavní pyrotechniky před a po explozi.

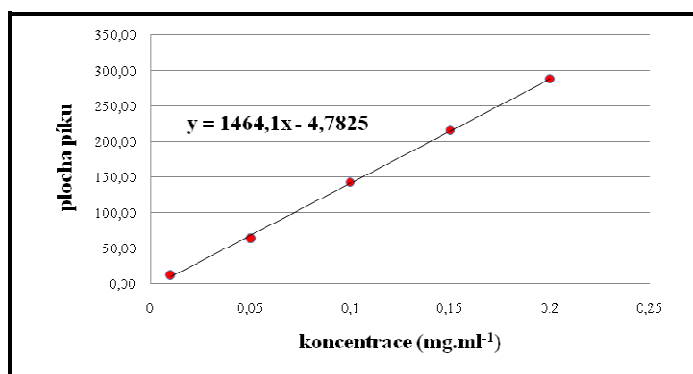
Na^+ ionty nebyly kvantitativně vyhodnocovány. Jejich přítomnost, mimo jiné i v deionizované vodě, znemožňovala objektivní stanovení.

Tabulky s hodnotami ploch pík jednotlivých kationtů a koncentracemi roztoků směsí vybraných kationtů a k nim příslušející grafy kalibračních křivek jsou uvedeny dále (tab. 7-15, obr. 7-15).

Tab. 7:

Kalibrační křivka koncentrace NH_4^+

koncentrace (mg.ml^{-1})	plocha píku
0,01	12,80
0,05	63,70
0,10	142,60
0,15	215,90
0,20	287,80



Obr. 7:

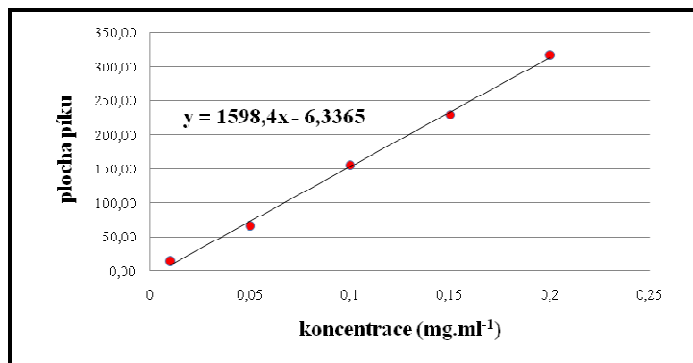
Graf kalibrační křivky koncentrace NH_4^+ iontů

pozn.: rovnice lineární regrese uvedena v oblasti grafu

Tab. 8:

Kalibrační křivka koncentrace K^+

koncentrace ($mg.ml^{-1}$)	plocha píku
0,01	15,30
0,05	66,40
0,10	155,50
0,15	229,50
0,20	316,80



Obr. 8:

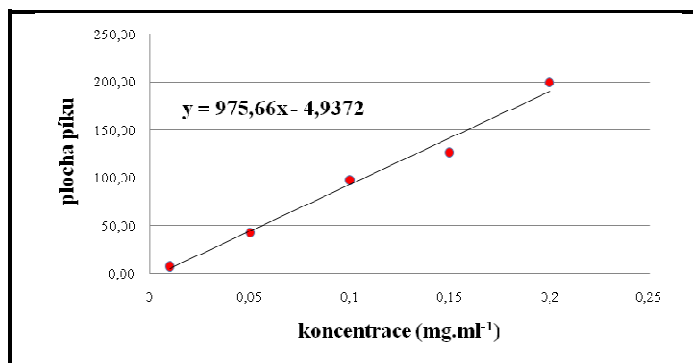
Graf kalibrační křivky koncentrace K^+ iontů

pozn.: rovnice lineární regrese uvedena v oblasti grafu

Tab. 9:

Kalibrační křivka koncentrace Ba^{2+}

koncentrace ($mg.ml^{-1}$)	plocha píku
0,01	7,40
0,05	42,50
0,10	97,40
0,15	126,10
0,20	199,50



Obr. 9:

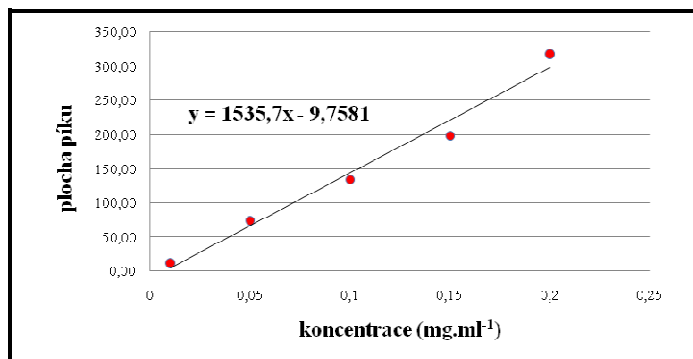
Graf kalibrační křivky koncentrace Ba^{2+} iontů

pozn.: rovnice lineární regrese uvedena v oblasti grafu

Tab. 10

Kalibrační křivka koncentrace Sr^{2+}

koncentrace ($mg.ml^{-1}$)	plocha píku
0,01	11,70
0,05	73,60
0,10	133,50
0,15	198,30
0,20	317,30



Obr. 10:

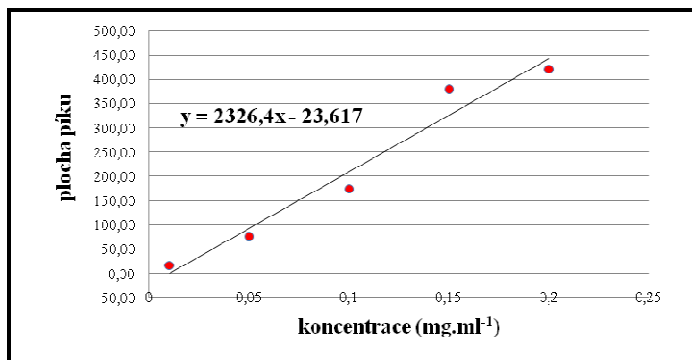
Graf kalibrační křivky koncentrace Sr^{2+} iontů

pozn.: rovnice lineární regrese uvedena v oblasti grafu

Tab. 11:

Kalibrační křivka koncentrace Ca^{2+}

koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$)	plocha píku
0,01	16,10
0,05	77,00
0,10	174,00
0,15	380,00
0,20	421,30



Obr. 11:

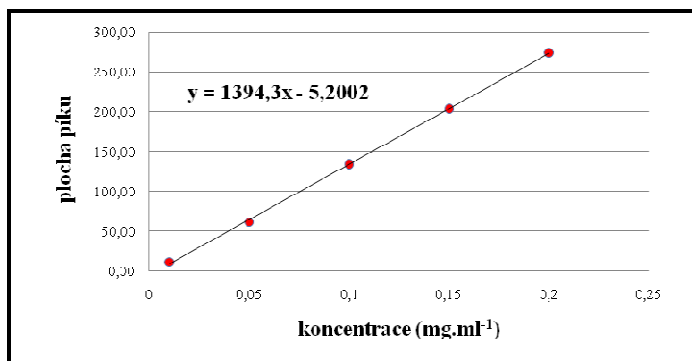
Graf kalibrační křivky koncentrace Ca^{2+} iontů

pozn.: rovnice lineární regrese uvedena v oblasti grafu

Tab. 12:

Kalibrační křivka koncentrace Mg^{2+}

koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$)	plocha píku
0,01	11,10
0,05	61,40
0,10	134,50
0,15	203,80
0,20	274,30



Obr. 12:

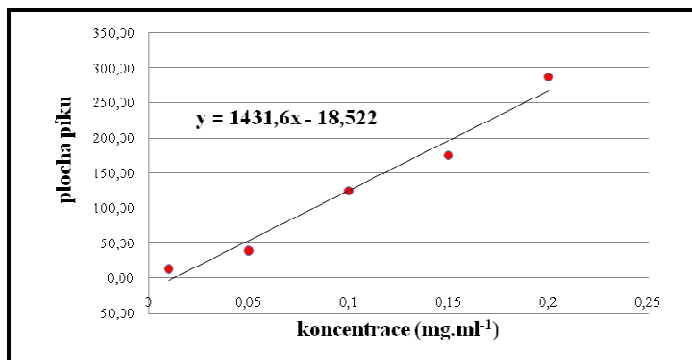
Graf kalibrační křivky koncentrace Mg^{2+} iontů

pozn.: rovnice lineární regrese uvedena v oblasti grafu

Tab. 13:

Kalibrační křivka koncentrace Mn^{2+}

koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$)	plocha píku
0,01	13,10
0,05	38,70
0,10	124,10
0,15	174,60
0,20	287,00



Obr. 13:

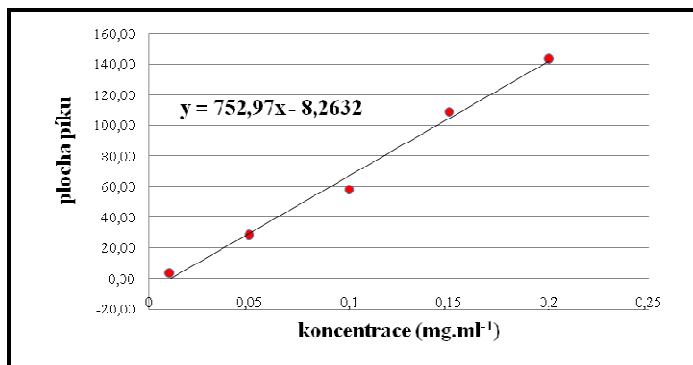
Graf kalibrační křivky koncentrace Mn^{2+} iontů

pozn.: rovnice lineární regrese uvedena v oblasti grafu

Tab. 14.

Kalibrační křivka koncentrace Pb²⁺

koncentrace (mg.ml⁻¹)	plocha píku
0,01	3,40
0,05	28,60
0,10	58,20
0,15	109,00
0,20	143,50



Obr. 14:

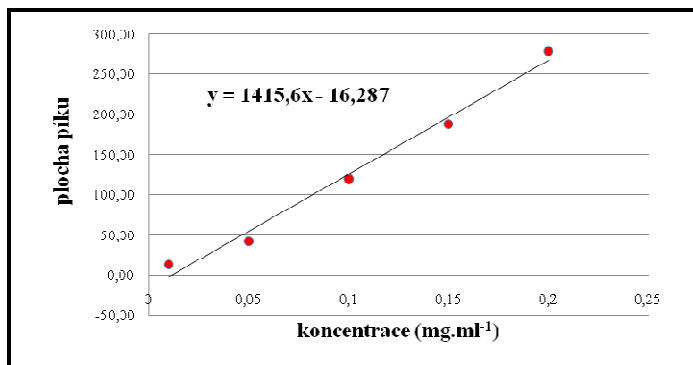
Graf kalibrační křivky koncentrace Pb²⁺ iontů

pozn.: rovnice lineární regrese uvedena v oblasti grafu

Tab. 15:

Kalibrační křivka koncentrace Zn²⁺

koncentrace (mg.ml⁻¹)	plocha píku
0,01	13,20
0,05	41,70
0,10	119,50
0,15	187,70
0,20	278,40



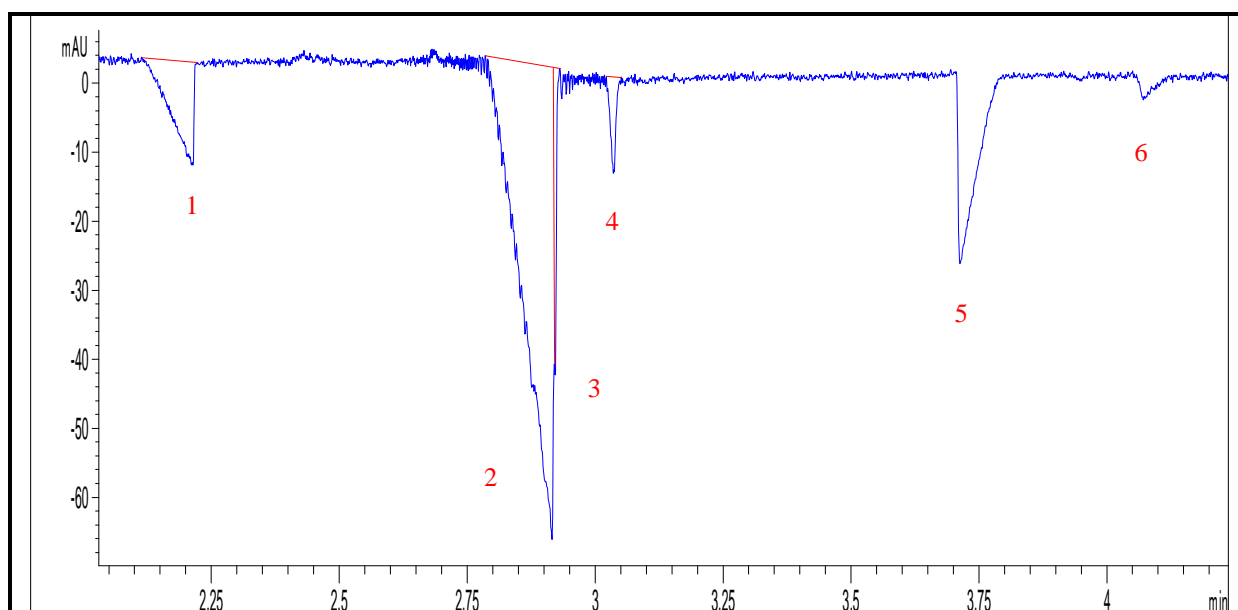
Obr. 15:

Graf kalibrační křivky koncentrace Zn²⁺ iontů

pozn.: rovnice lineární regrese uvedena v oblasti grafu

4.3. Separace roztoků vzorků zábavní pyrotechniky

Jednotlivé výrobky zábavní pyrotechniky byly postupně odpáleny na dvou různých površích (glazura dlaždic, látka). Před detonací zábavní pyrotechniky na látce byl odebrán kus látky jako blank. Separací roztoku tohoto blanku byl získán elektroferogram (obr. 16), který byl použit pro zpřesnění stanovení vybraných kationtů ve vzorcích zábavní pyrotechniky po odpálení na látce.



Obr. 16:

Elektroferogram roztoku látky jako srovnávacího blanku

1 = NH_4^+ , K^+

2 = Na^+

3 = Ca^{2+}

4 = Mg^{2+}

5 a 6 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm , TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyzomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, $t_D = 10$ s, $c_{\text{roztoku}} = 0,15 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

První pík obsahoval vedle K^+ také NH_4^+ ionty. Přítomnost NH_4^+ byla potvrzena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla.

V roztoku blanku byly patrné dva píky neidentifikovaných kationtů (píky 5 a 6). Tyto píky nijak neovlivnily stanovení vybraných kationtů v roztocích vzorků zábavní pyrotechniky.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku blanku. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 16.

Tab. 16:

Koncentrace kationtů v roztoku blanku

Kationt	Plocha píku	Koncentrace (mg.g ⁻¹)
NH ₄ ⁺	41,8	neměřitelné, píky smyty
K ⁺		
Ca ²⁺	11,2	99,78
Mg ²⁺	9,7	71,24

pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu

4.3.1. Dýmovníčka

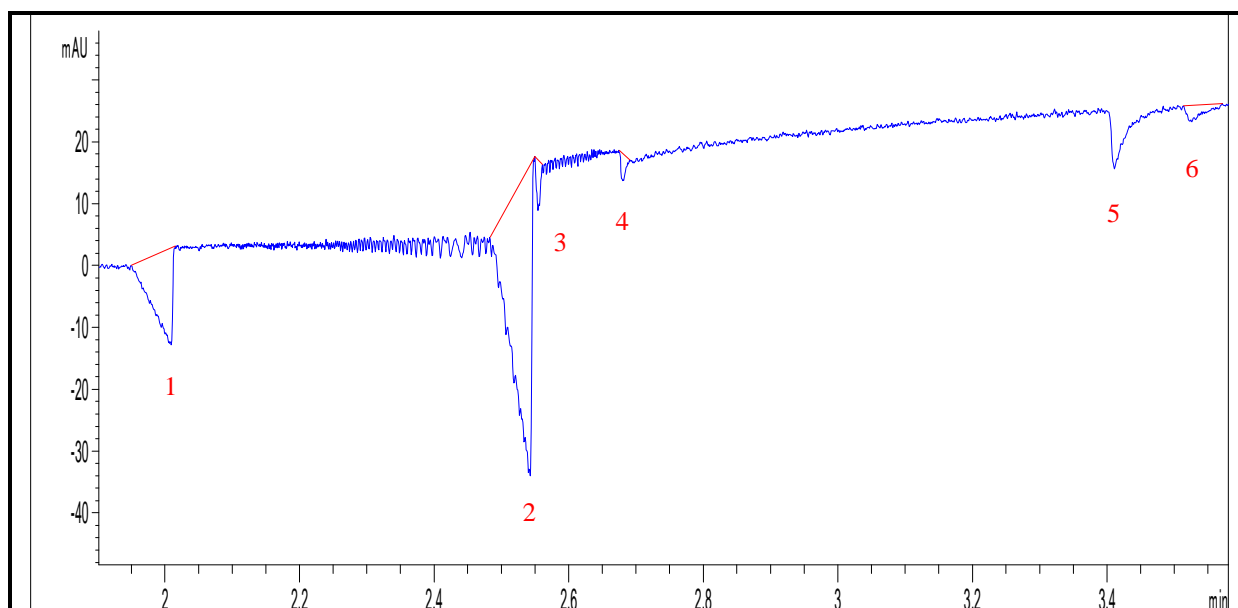


Obr. 17:

Dýmovníčka

Dýmovníčka (obr. 17) patří mezi výrobky zábavní pyrotechniky určené pro děti. Principem toho produktu je tvorba barevného hustého dýmu. Barva Dýmovníčky je odrazem barvy tohoto dýmu (např. fialová dýmovníčka, fialový dým).

Na obrázku 18 je uveden výsledný elektroferogram Dýmovníčky před explozí.



Obr. 18:

Elektroferogram Dýmovníčky před explozí

1 = K^+

2 = Na^+

3 = Ca^{2+}

4 = Mg^{2+}

5 = nebylo identifikováno

6 = Pb^{2+}

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm , TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, $t_D = 10$ s, $c_{roztoku} = 0,1$ mg. ml^{-1}

První pík obsahoval pouze K^+ ionty. Přítomnost NH_4^+ iontů byla vyvrácena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla.

V roztoku dýmovníčky před explozí byl patrný pík neidentifikovaného kationtu (pík 5). Tento pík nijak neovlivnil stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku Dýmovníčky před explozí. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 17.

Tab. 17:

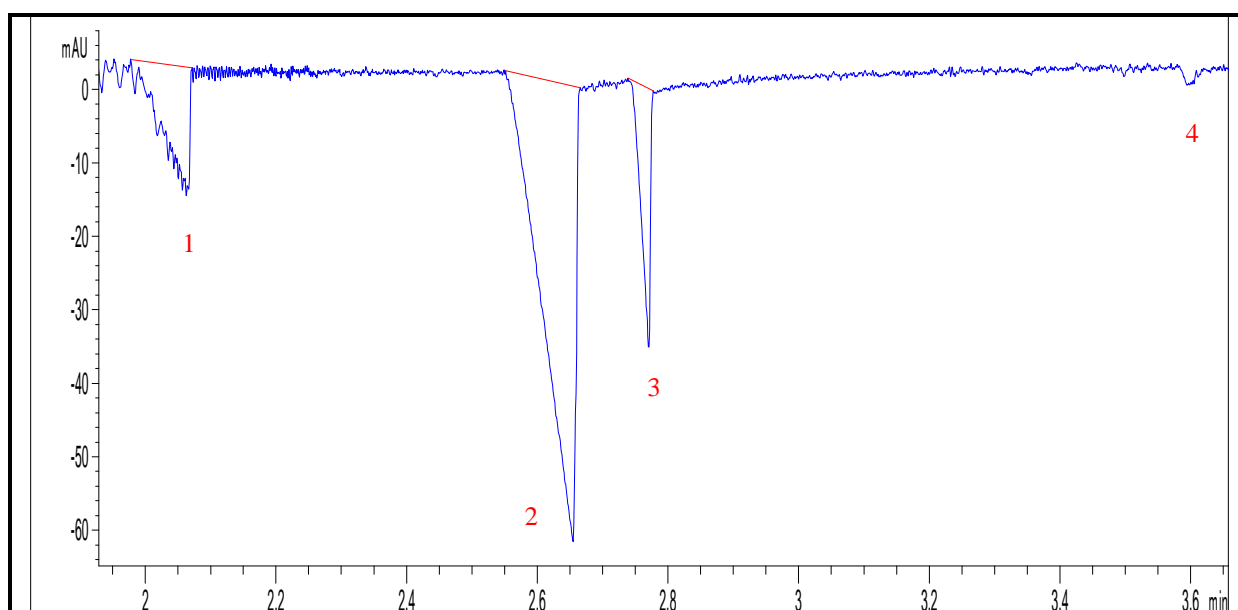
Koncentrace kationtů Dýmovníčky před explozí

Kationt	Plocha píku	Koncentrace (mg.g ⁻¹)
K ⁺	29,4	223,58
Ca ²⁺	3,1	114,84
Mg ²⁺	2,0	51,64
Pb ²⁺	2,0	136,30

pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu

Na obrázku 19 je uveden výsledný elektroferogram materiálu Dýmovníčky po explozi odebraného z povrchu glazury dlaždic.



Obr. 19:

Elektroferogram Dýmovníčky po explozi, odběr z dlaždic

1 = NH₄⁺, K⁺

2 = Na⁺, Ca²⁺

3 = Mg²⁺

4 = nebylo identifikováno

pozn.:

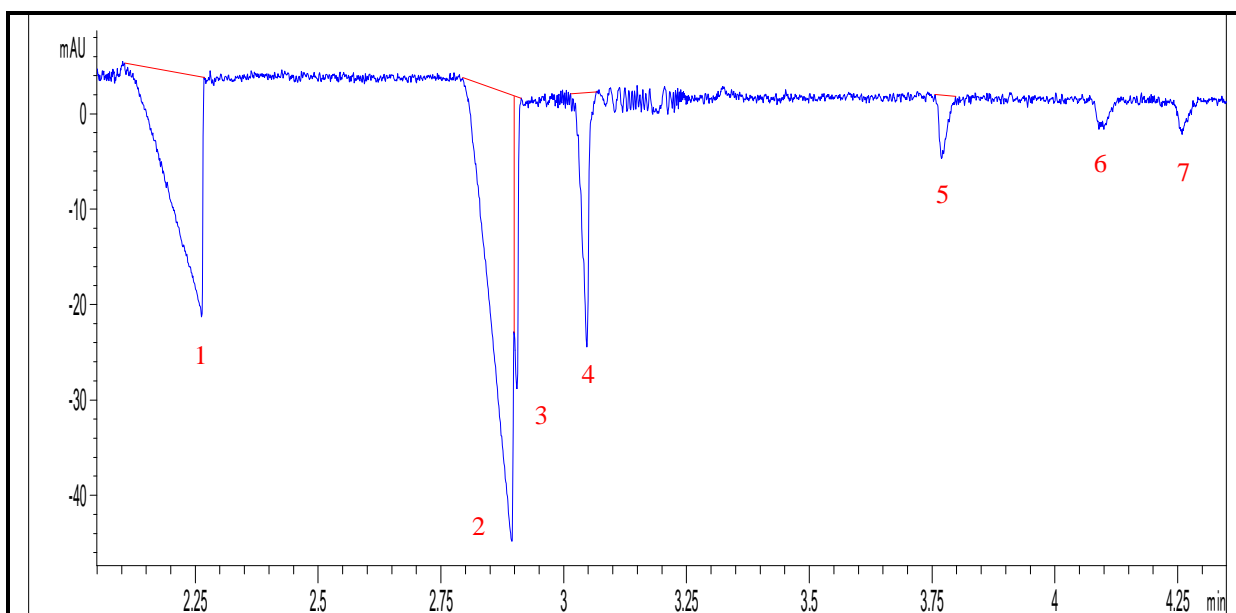
nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm, TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, t_D = 10 s, c_{roztoku} = 0,1 mg.ml⁻¹

První pík obsahoval vedle K^+ také NH_4^+ ionty. Přítomnost NH_4^+ byla potvrzena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla. Vzorek dýmovníčky byl těmito ionty pravděpodobně kontaminován detonací explozivní směsi.

V roztoku byl patrný pík neidentifikovaného kationtu (pík 4). Tento pík nijak neovlivnil stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.

Kvůli vysoké absorbanci Na^+ iontů došlo ke smytí píků s Ca^{2+} . Kvůli této skutečnosti nebylo možné provést kvantitativní analýzu těchto iontů. Pb^{2+} ionty se v záznamu kvůli nízké absorbanci nepodařilo prokázat. Kvantitativní analýza byla možná pouze u Mg^{2+} . Koncentrace těchto iontů v roztoku byla $260,35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pozn.: plocha píku 31,4, koncentrace vztažena na 1 g pevného materiálu).

Na obrázku 20 je uveden výsledný elektroferogram povýbuchového materiálu Dýmovníčky odebraného z látky.



Obr. 20:

Elektroferogram Dýmovníčky po explozi, odběr z látky

1 = NH_4^+ , Na^+

2 = Na^+

3 = Ca^{2+}

4 = Mg^{2+}

5 = Pb^{2+}

6 a 7 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm , TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyzomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, $t_D = 10 \text{ s}$, $c_{\text{roztoku}} = 0,15 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

První pík, podobně jako u roztoku blanku, obsahoval K^+ a NH_4^+ ionty.

V roztoku byly patrný píky neidentifikovaných kationtů (píky 6 a7). Tyto píky nijak neovlivnily stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku Dýmovníčky po explozi odebrané z látky. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 18.

Tab. 18:
Koncentrace kationtů Dýmovníčky po explozi,
odběr z látky

Kationt	Plocha píku	Koncentrace ($mg \cdot g^{-1}$)
NH_4^+	106,6	neměřitelné, píky smyty
K^+		
Ca^{2+}	13,9	7,73
Mg^{2+}	25,6	76,03
Pb^{2+}	6,9	134,25

pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1g pevného materiálu,
koncentrace kationtů vztažena ke koncentracím v blanku

4.3.2. Dvojitý pirát

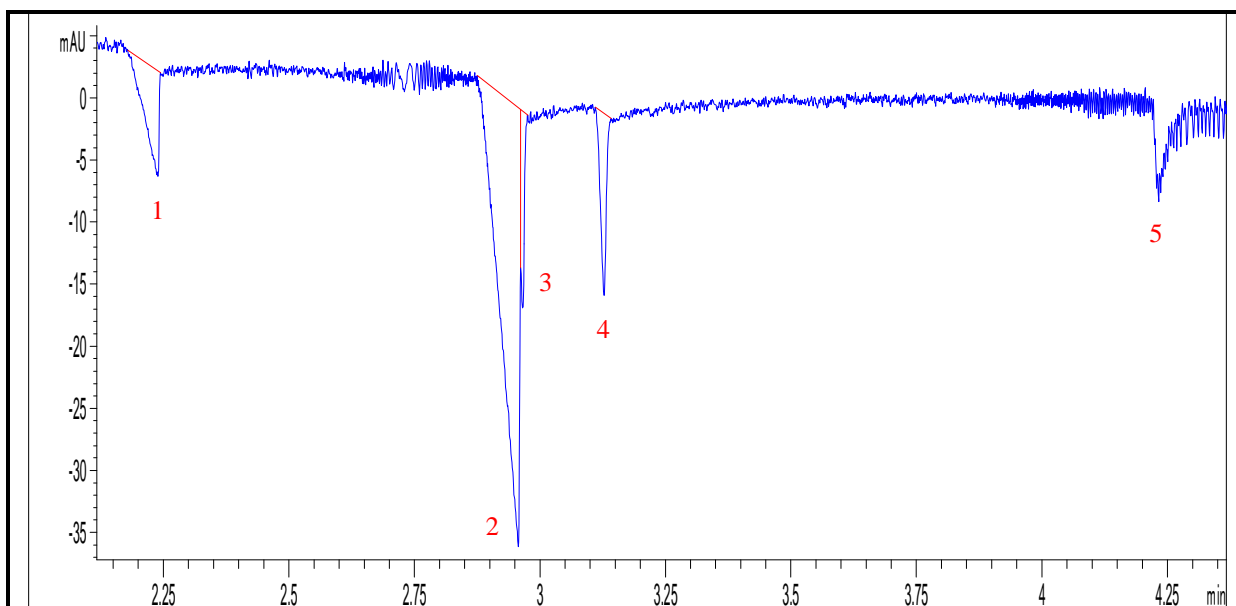


Obr. 21:

Dvojitý pirát

Princípem Dvojitého piráta (obr. 21) je tvorba zvukového efektu. Po iniciaci explozivní směsi dojde k její dvojitě detonaci za současného roztrhání obalu.

Na obrázku 22 je uveden výsledný elektroferogram Dvojitého piráta před detonací.



Obr. 22:

Elektroferogram Dvojitého piráta před explozí

- 1 = K^+
- 2 = Na^+
- 3 = Ca^{2+}
- 4 = Mg^{2+}
- 5 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, $i_d = 50 \mu m$, $TL = 48,5 cm$, $EL = 40,0 cm$, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyzimová, $pH = 4,3$, dávkování hydrodynamicky, $p = 50 mbar$, $t_D = 10 s$, $c_{roztoku} = 0,1 mg \cdot ml^{-1}$

První pík obsahoval pouze K^+ ionty. Přítomnost NH_4^+ iontů byla vyvrácena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla.

V roztoku Dvojitého piráta před explozí byl patrný pík neidentifikovaného kationtu (pík 5). Tento pík nijak neovlivnil stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku Dvojitého piráta před explozí. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 19.

Tab. 19:

**Koncentrace kationtů Dvojitého piráta
před explozí**

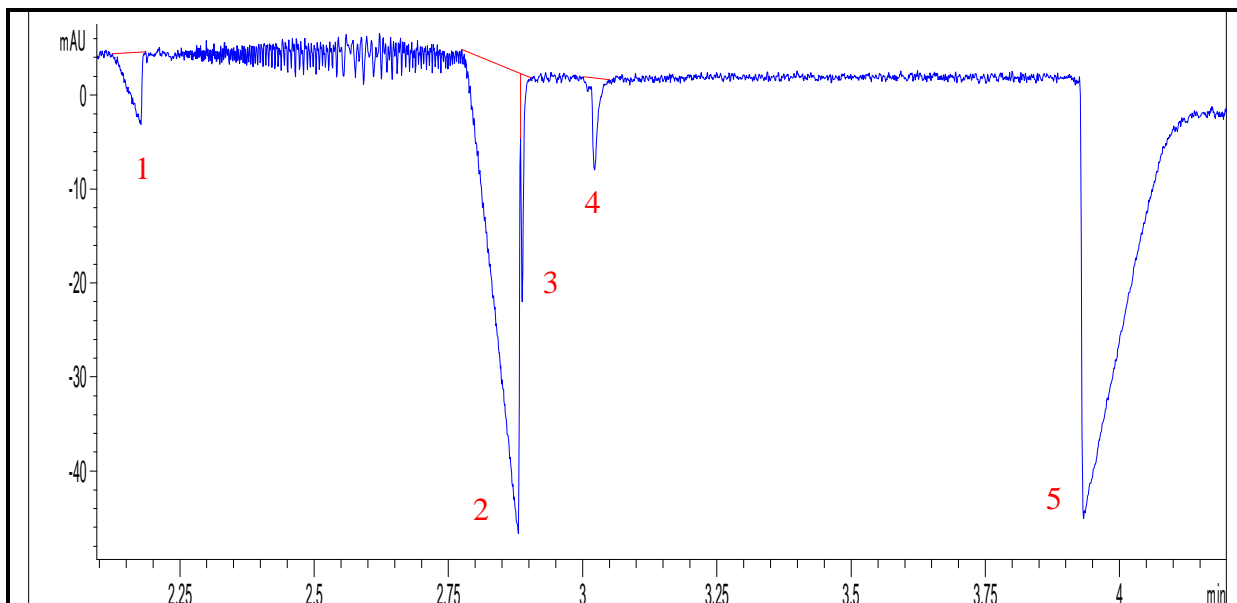
Kationt	Plocha píku	Koncentrace ($mg.g^{-1}$)
K^+	15,9	139,12
Ca^{2+}	6,4	129,03
Mg^{2+}	10,9	115,47

pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu

Na obrázku 23 je uveden výsledný elektroferogram materiálu Dvojitého piráta po explozi odebraného z povrchu glazury dlaždic. Tento elektroferogram byl téměř identický s elektroferogramem roztoku dvojitého piráta před explozí.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku materiálu dvojitého piráta po explozi odebraného z povrchu glazury dlaždic. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 20.



Obr. 23:

Elektroferogram Dvojitého piráta po explozi, odběr z dlaždic

1 = K⁺

2 = Na⁺

3 = Ca²⁺

4 = Mg²⁺

5 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm, TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, t_D = 10 s, c_{roztoku} = 0,1 mg·ml⁻¹

Tab. 20:

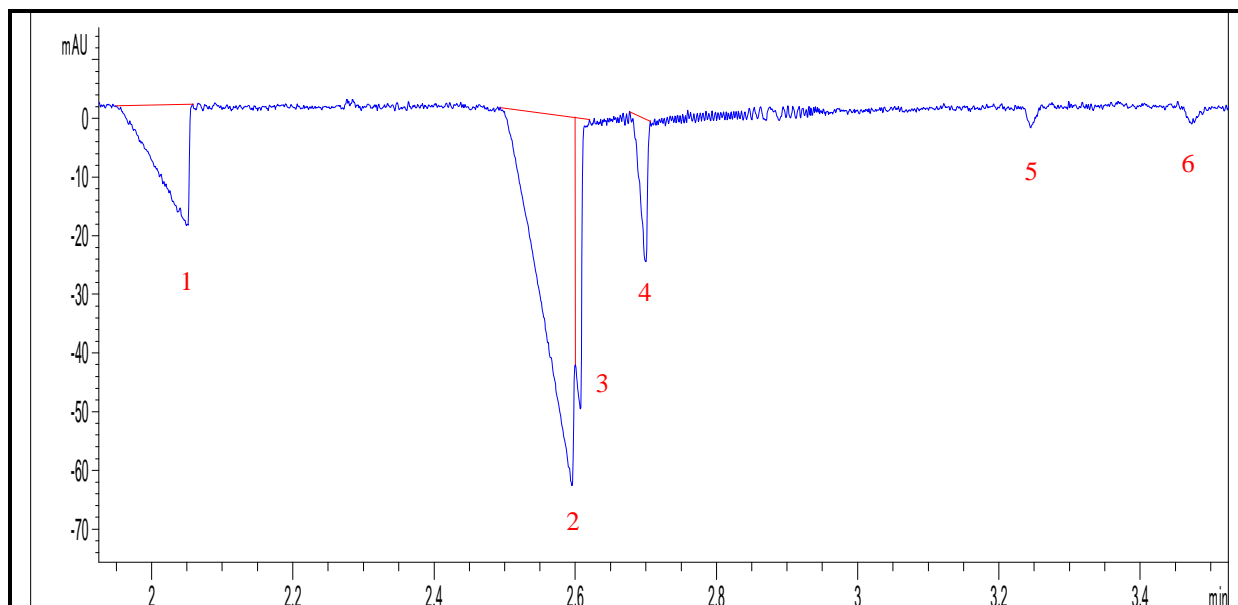
Koncentrace kationtů Dvojitého piráta po explozi, odběr z dlaždic

Kationt	Plocha píku	Koncentrace (mg·g ⁻¹)
K ⁺	12,4	117,22
Ca ²⁺	6,9	131,18
Mg ²⁺	5,3	75,31

pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu

Na obrázku 24 je uveden výsledný elektroferogram povýbuchového materiálu Dvojitého piráta odebraného z látky.



Obr. 24:

Elektroferogram Dvojitého piráta po explozi, odběr z látky

1 = NH_4^+ , K^+

2 = Na^+

3 = Ca^{2+}

4 = Mg^{2+}

5 a 6 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm , TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, $t_D = 10$ s, $c_{\text{roztoku}} = 0,1$ $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

První, pík podobně jako u vzorku blanku, obsahoval K^+ a NH_4^+ ionty.

Na elektroferogramu poexplozivního materiálu Dvojitého piráta odebraného z látky byly patrné píky neidentifikovaných kationtů (píky 5 a 6). Tyto píky nijak neovlivnily stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku povýbuchového materiálu Dvojitého piráta odebraného z látky. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 21.

Tab. 21:

Koncentrace kationtů Dvojitého piráta po explozi, odběr z látky

Kationt	Plocha píku	Koncentrace (mg.g ⁻¹)
NH ₄ ⁺	61,1	neměřitelné, píky smyty
K ⁺		
Ca ²⁺	24,8	108,34
Mg ²⁺	16,6	85,11

pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu,

koncentrace kationtů vztažena ke koncentracím v blanku

4.3.3. Shogun Rocketd



Obr. 25:

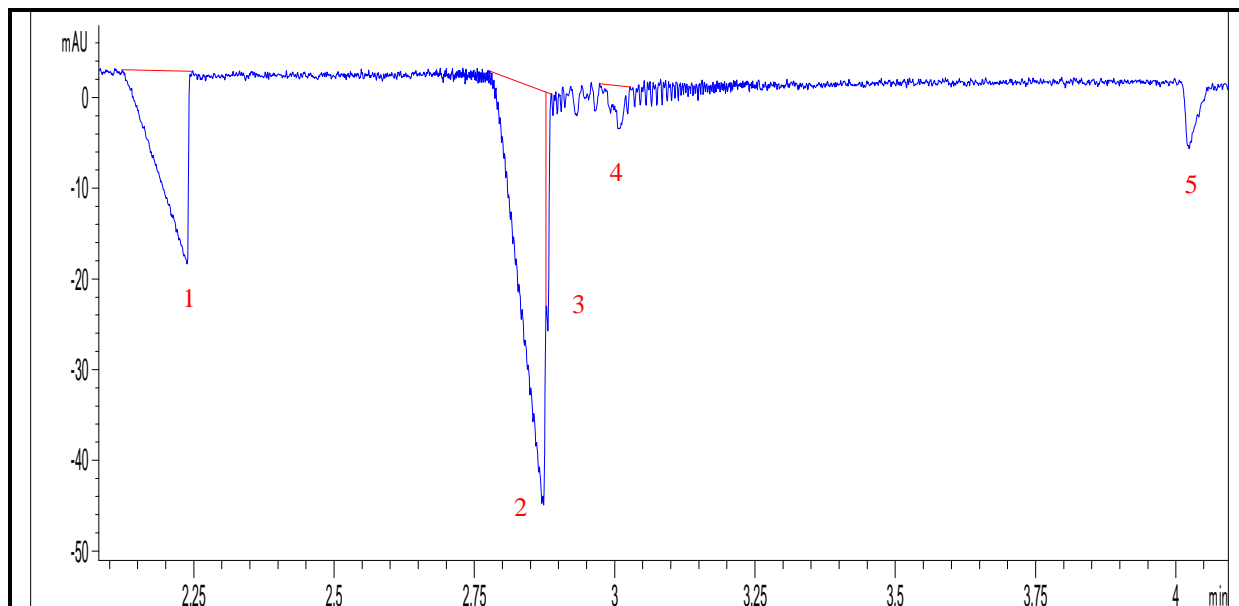
Shogun Rocket

Principem Sogun Rocket (obr. 25) je tvorba světelných a zvukových efektů. Tlakem vzniklým iniciací první explozivní směsi je tento výrobek vyneseno do vzduchu. Následnou detonací druhé explozivní směsi dochází ke vzniku světelných a zvukových efektů.

Na obrázku 26 je uveden výsledný elektroferogram spodní explozivní směsi Shogun Rocket před detonací.

První pík elektroferogramu spodní explozivní směsi obsahoval pouze K⁺ inoty. Přítomnost NH₄⁺ iontů byla vyvrácena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla.

V roztoku spodní explozivní směsi před detonací byl patrný pík neidentifikovaného kationtu (pík 5). Tento pík nijak neovlivňoval stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.



Obr. 26:

Elektroferogram spodní explozivní směsi Shogun Rocket před detonací

1 = K⁺

2 = Na⁺

3 = Ca²⁺

4 = Mg²⁺

5 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm, TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, t_D = 10 s, c_{roztoku} = 0,1 mg.ml⁻¹

Tab. 22:

Koncentrace kationtů spodní explozivní směsi Shogun Rocket před explozí

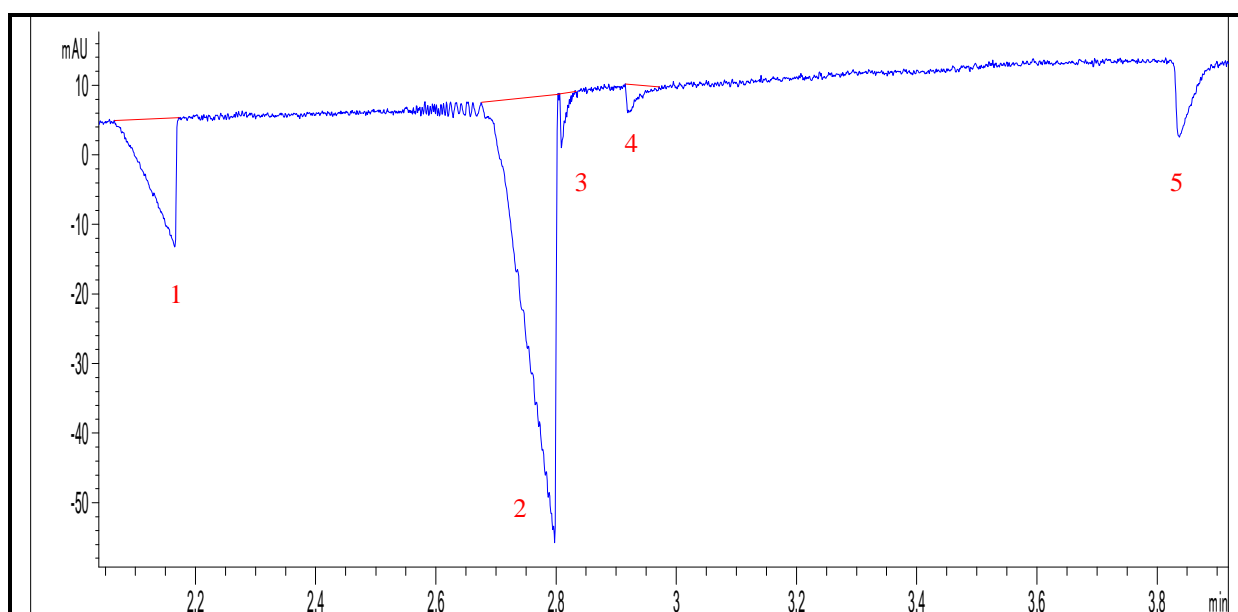
Kationt	Plocha píku	Koncentrace (mg.g ⁻¹)
K ⁺	71,5	486,97
Ca ²⁺	6,8	130,75
Mg ²⁺	5,7	78,18

pozn.:

koncentrace kationtů vztahena na 1 g pevného materiálu

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku spodní explozivní směsi Shogun Rocket před detonací. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 22.

Na obrázku 27 je uveden výsledný elektroferogram horní explozivní směsi Shogun Rocket před detonací.



Obr. 27:

Elektroferogram horní explozivní směsi Shogun Rocket před detonací

1 = K^+

2 = Na^+

3 = Ca^{2+}

4 = Mg^{2+}

5 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm , TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, $t_D = 10$ s, $c_{roztoku} = 0,1$ mg.ml⁻¹

První pík elektroferogramu horní explozivní směsi před detonací obsahoval pouze K^+ inoty. Přítomnost NH_4^+ iontů byla vyvrácena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla.

V roztoku horní explozivní směsi před detonací byl patrný pík neidentifikovaného kationtu (pík 5). Tento pík nijak neovlivňoval stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku horní explozivní směsi Shogun Rocket před detonací. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 23.

Tab. 23:

Koncentrace kationtů horní explozivní směsi Shogun Rocket před explozí

Kationt	Plocha píku	Koncentrace (mg.g⁻¹)
K ⁺	55,1	384,36
Ca ²⁺	4,2	119,57
Mg ²⁺	4,7	71,00

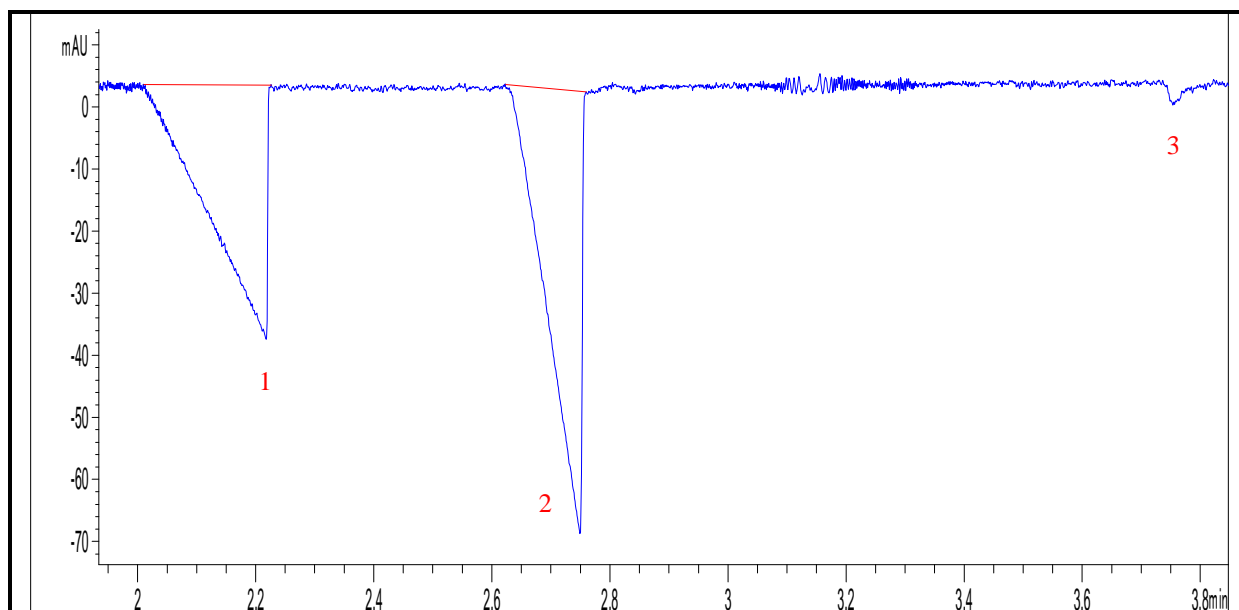
pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu

Na obrázku 28 je uveden výsledný elektroferogram materiálu Shogun Rocket po explozi odebraného z povrchu dlaždic.

První pík obsahoval vedle K⁺ také NH₄⁺ ionty. Přítomnost NH₄⁺ iontů byla potvrzena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla. Vzorek Shogun Rocket byl těmito ionty pravděpodobně kontaminován detonací explozivní směsi.

Kvůli vysoké absorbanci Na⁺ iontů došlo ke smytí s Ca²⁺. Kvůli této skutečnosti nebylo možné provést kvantitativní analýzu těchto iontů. Mg²⁺ ionty se kvůli nízké absorbanci nepodařilo prokázat.



Obr. 28:

Elektroferogram Shogun Rocket po explozi, odběr z dlaždic

1 = NH_4^+ , K^+

2 = Na^+ , Ca^{2+}

3 = nebylo identifikováno

pozn.:

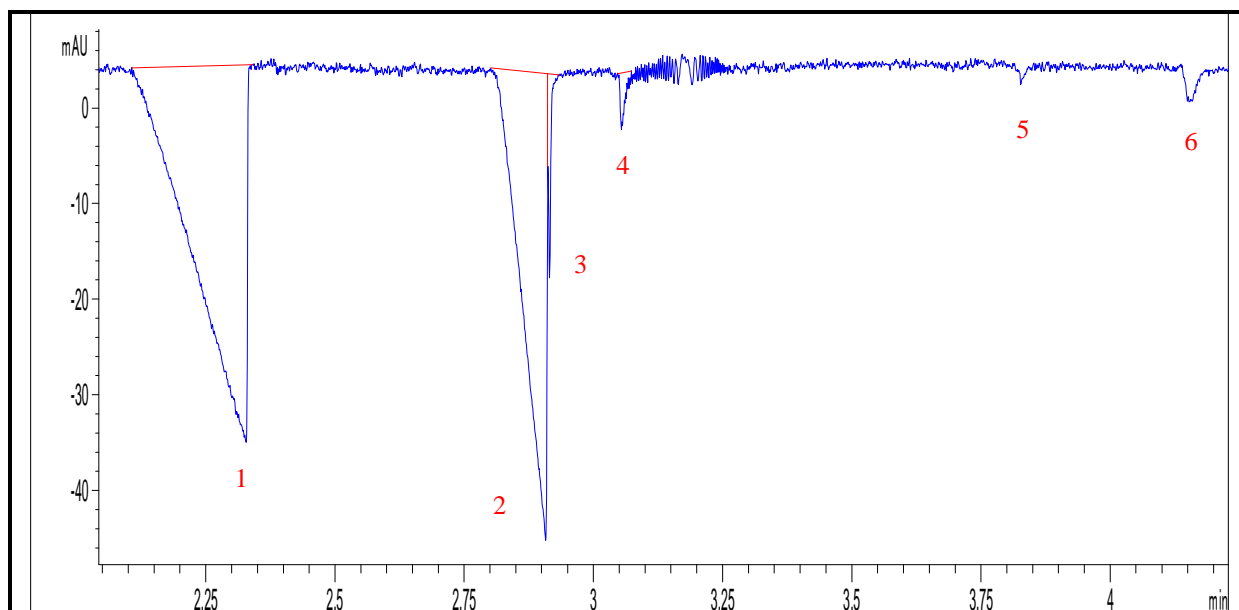
nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm , TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, $t_D = 10$ s, $c_{\text{roztoku}} = 0,1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

Na obrázku 29 je uveden výsledný elektroferogram povýbuchového materiálu Shogun Rocket odebraného z látky.

První pík, podobně jako u roztoku blanku, obsahoval K^+ a NH_4^+ ionty.

Na elektroferogramu poexplozivního materiálu odebraného z látky byly patrné dva píky neidentifikovaných kationtů (pík 5 a 6). Tyto píky nijak neovlivnily stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku poexplozivního materiálu Shogun Rocket, odebraného z látky. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 24.



Obr.29:

Elektroferogram Shogun Rocket po explozi, oděr z látky

1 = NH_4^+ , K^+

2 = Na^+

3 = Ca^{2+}

4 = Mg^{2+}

5 a 6 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm , TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, $t_D = 10$ s, $c_{\text{roztoku}} = 0,1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

Tab. 24:

Koncentrace kationtů poexplozivního materiálu Shogun Rocket, odběr z látky

Kationt	Plocha píku	Koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
NH_4^+	256,5	neměřitelné, píky smyty
K^+		
Ca^{2+}	6,3	17,21

pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu,
koncentrace kationtů vztažena ke koncentracím v blanku

Při stanovení Mg^{2+} bylo patrné snížení koncentrace těchto iontů vzhledem ke koncentracím v blanku. Při detonaci explozivní směsi Shogun rocket v prostředí látky došlo patrně ke vzniku sloučeniny s Mg^{2+} ionty, špatně rozpustné v deionizované vodě, užitá jako rozpouštědla. Na základě tohoto poklesu koncentrace nebyla možná kvantitativní analýza těchto iontů.

4.3.4. Pouštní bouře



Obr. 30:

Pouštní bouře

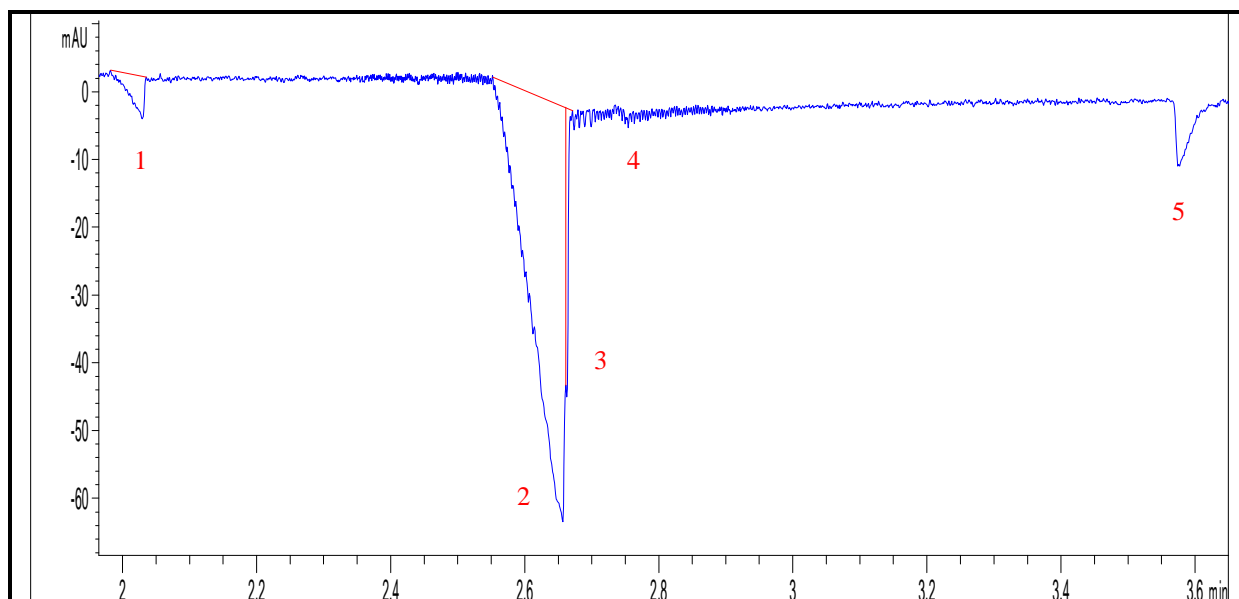
Pouštní bouře (obr. 30) patří mezi nejmodernější komerčně dostupné výrobky zábavní pyrotechniky. Principem tohoto výrobku je tvorba světelného a zvukového efektu. Zápalná šňůra navzájem propojuje sadu světlíc, přičemž po jejím zapálení iniciuje explozi každé z nich za současné tvorby zvukových a světelných efektů.

Výbušná směs tohoto výrobku sestává z explozivních kuliček a krystalků. Na obrázku 31 je uveden výsledný elektroferogram krystalků Pouštní bouře před explozí.

První pík obsahoval pouze K^+ ionty. Přítomnost NH_4^+ iontů byla vyvrácena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla.

V roztoku krystalků Pouštní bouře byl patrný pík neidentifikovaného kationtu (pík 5). Tento pík nijak neovlivnil stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku krystalků Pouštní bouře před explozí. Kvůli nízké absorbanci Mg^{2+} iontů byla možná pouze kvalitativní analýza. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 25.



Obr. 31:

Elektroferogram krystalků Pouštní bouře před explozí

- 1 = K⁺
- 2 = Na⁺
- 3 = Ca²⁺
- 4 = Mg²⁺
- 5 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm, TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyzomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, t_D = 10 s, c_{roztoku} = 0,01 mg.ml⁻¹

Tab. 25:

Koncentrace kationtů krystalků Pouštní bouře před explozí

Kationt	Plocha píku	Koncentrace (mg.g ⁻¹)
K ⁺	8,1	90,32
Ca ²⁺	8,7	138,91

pozn.:

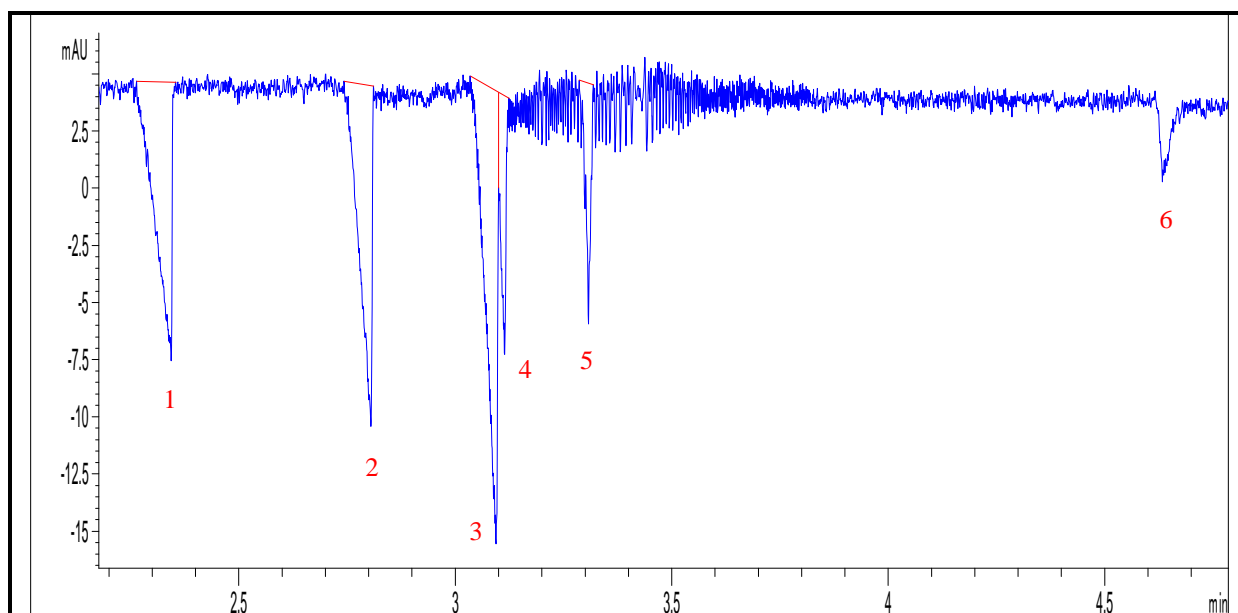
koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu

Na obrázku 32 je uveden výsledný elektroferogram kuliček Pouštní bouře před explozí.

První pík obsahoval pouze K^+ ionty. Přítomnost NH_4^+ iontů byla vyvrácena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla.

V roztoku kuliček Pouštní bouře byl patrný pík neidentifikovaného kationtu (pík 6). Tento pík nijak neovlivnil stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku kuliček Pouštní bouře před explozí. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 26.



Obr. 32:

Elektroferogram kuliček pouštní bouře před explozí

- 1 = K^+
- 2 = Ba^{2+}
- 3 = Na^+
- 4 = Ca^{2+}
- 5 = Mg^{2+}
- 6 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, $i_d = 50 \mu m$, $TL = 48,5 \text{ cm}$, $EL = 40,0 \text{ cm}$, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyzomáselná, $pH = 4,3$, dávkování hydrodynamicky, $p = 50 \text{ mbar}$, $t_D = 10 \text{ s}$, $c_{\text{roztoku}} = 0,1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

Tab. 26:

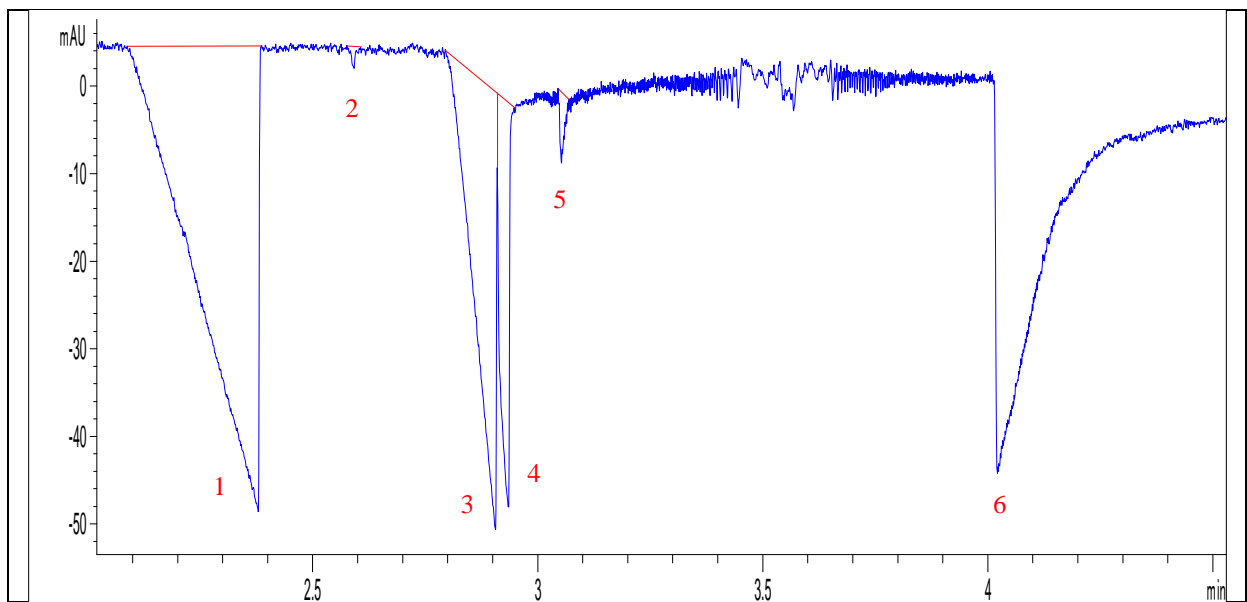
Koncentrace kationtů kuliček Pouštní bouře před explozí

Kationt	Plocha píku	Koncentrace (mg.g ⁻¹)
K ⁺	29,0	221,07
Ba ²⁺	26,3	320,16
Ca ²⁺	8,4	137,62
Mg ²⁺	7,1	88,22

pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu

Na obrázku 33 je uveden výsledný elektroferogram materiálu Pouštní bouře po explozi odebraného z povrchu glazury dlaždic.



Obr. 33:

Elektroferogram Pouštní bouře po explozi, odběr z dlaždic

1 = K⁺

2 = Ba²⁺

3 = Na⁺

4 = Ca²⁺

5 = Mg²⁺

6 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm, TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, t_D = 10 s, c_{roztoku} = 1 mg.ml⁻¹

První pík obsahoval pouze K^+ ionty. Přítomnost NH_4^+ iontů byla vyvrácena specifickými reakcemi iontů užitím Nesslerova činidla.

V roztoku materiálu Pouštní bouře po explozi, odebraného z dlaždic, byl patrný pík neidentifikovaného kationtu (pík 6). Tento pík nijak neovlivnil stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku materiálu Pouštní bouře po explozi odebraného z dlaždic. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 27.

Tab. 27:

**Koncentrace kationtů Pouštní bouře po explozi,
odběr z dlaždic**

Kationt	Plocha píku	Koncentrace ($mg.g^{-1}$)
K^+	453,9	0,2879
Ba^{2+}	1,2	0,006
Ca^{2+}	60,9	0,0363
Mg^{2+}	4,9	0,007

pozn.:

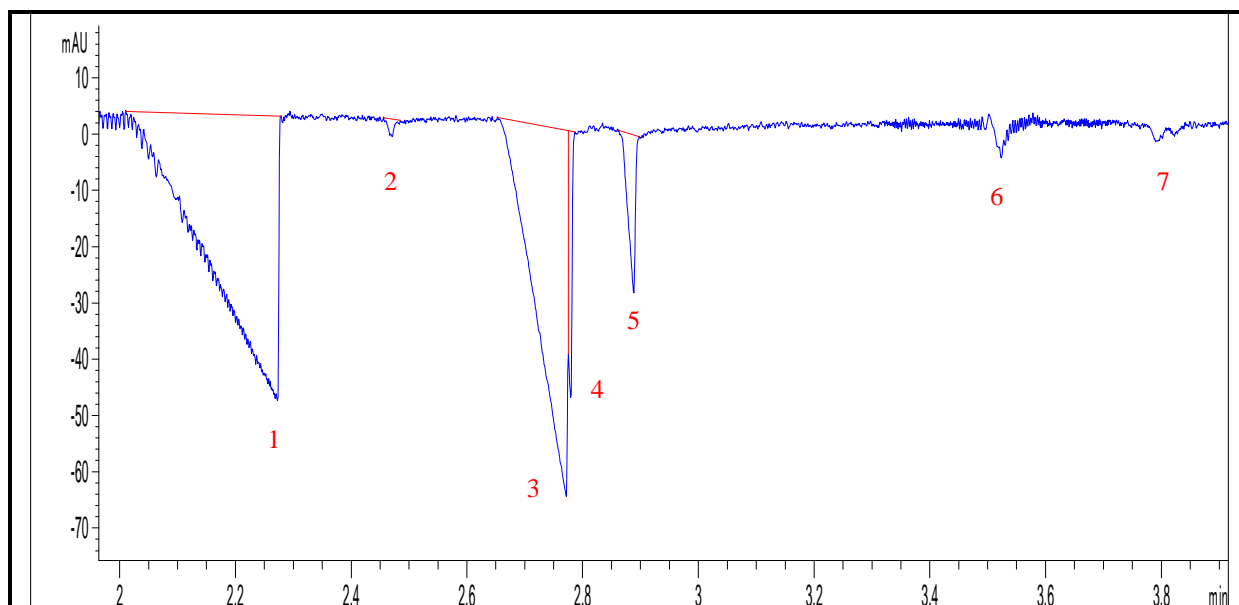
koncentrace kationtů vztažena na 1 g pevného materiálu

Na obrázku 34 je uveden výsledný elektroferogram povýbuchového materiálu Pouštní bouře odebraného z látky.

První pík, podobně jako u roztoku blanku, obsahoval K^+ a NH_4^+ ionty.

Na elektroferogramu poexplozivního materiálu Pouštní bouře, odebraného z látky, byly patrné dva píky neidentifikovaných kationtů (pík 6 a 7). Tyto píky nijak neovlivnily stanovení vybraných kationtů v analyzovaném roztoku.

Na základě kalibračních křivek, respektive díky rovnicím lineárních regresí jednotlivých grafů, byla provedena kvantitativní analýza vybraných kationtů ve vzorku poexplozivního materiálu Pouštní bouře odebraného z látky. Koncentrace jednotlivých kationtů jsou uvedeny v tabulce 28.



Obr. 34:

Elektroferogram Pouštní bouře po explozi, odběr z látky

1 = NH_4^+ , K^+

2 = Ba^{2+}

3 = Na^+

4 = Ca^{2+}

5 = Mg^{2+}

6 a 7 = nebylo identifikováno

pozn.:

nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná kapilára, nepokrytá, id = 50 μm , TL = 48,5 cm, EL = 40,0 cm, BGE 10 mM 4-aminopyridin + kyselina hydroxyizomáselná, pH = 4,3, dávkování hydrodynamicky, p = 50 mbar, $t_D = 10$ s, $c_{\text{roztoku}} = 0,1$ $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

Tab. 28:

**Koncentrace kationtů Pouštní bouře po explozi,
odběr z látky**

Kationt	Plocha píku	Koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$)
NH_4^+	383,3	neměřitelné, píky smyty
K^+		
Ba^{2+}	1,8	69,05
Ca^{2+}	17,0	174,59
Mg^{2+}	23,0	202,25

pozn.:

koncentrace kationtů vztažena na 1 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ roztoku,

koncentrace kationtů vztažena ke koncentracím v blanku

5. Závěr

Na základě zdrojů uvedených v seznamu literatury byla kapilární elektroforéza popsána jako separační technika. Její základní principy, včetně charakteristiky elektroforetické pohyblivosti iontů a elektroosmotického toku, jsou uvedeny v teoretické části této práce. Tento okruh práce se dále zabývá teorií analýzy anorganických iontů, které jsou běžně zastoupeny v anorganických látkách, a dále metodami jejich detekce. V neposlední řadě je v práci uveden přehled popisující stanovení anorganických iontů v povýbuchových materiálech a jiných maticích.

V experimentální části této práce byla vyvinuta metoda kapilární zónové elektroforézy kombinované s nepřímou UV-VIS detekcí v oblasti vlnových délek 190 - 600 nm pro separaci anorganických kationtů obsažených v materiálech zábavní pyrotechniky. Bylo vybráno 10 kationtů (NH_4^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} a Zn^{2+}), které jsou běžně zastoupeny v anorganických explozivních látkách.

Nepřímá UV-VIS detekce byla umožněna užitím 4-aminopyridinu jako vizualizačního činidla.

Za uvedených podmínek (*nepřímá UV-VIS detekce (200 nm), křemenná nepokrytá kapilára, $id = 50 \mu\text{m}$, $TL = 48,5 \text{ cm}$, $EL = 40,0 \text{ cm}$, BGE 10 mM 4-aminopyridin (48,02 mg v 50 ml deionizované vody ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ Millipore)) + kyselina hydroxyizomáselná, $\text{pH} = 4,3$, dávkování hydrodynamicky, $p = 50 \text{ mbar}$, $t_D = 10 \text{ s}$) bylo rozseparováno 8 z 10 vybraných kationtů. K^+ a NH_4^+ se kvůli blízkým aktuálním mobilitám rozseparovat nepodařilo. Jejich přítomnost byla dokazována specifickými reakcemi iontů. Podmínky pro separaci kationtů byly shodné pro všechny roztoky směsí vybraných kationtů a zábavní pyrotechniky.*

Pro celkové stanovení těchto 10 vybraných kationtů ve vzorcích zábavní pyrotechniky byly provedeny kvalitativní i kvantitativní analýzy (metoda kalibrační křivky), jejichž výsledky jsou uvedeny v závěrečné části práce (Výsledky a diskuze).

Ve všech vzorcích zábavní pyrotechniky byly prokázány K^+ , Na^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty. Ve vzorku dýmovničky byly dále stanoveny Pb^{2+} ionty. Ba^{2+} ionty byly detekovány ve vzorku Pouštní bouře. Ostatní ionty ve vzorcích prokázány nebyly.

NH_4^+ ionty nebyly před explozí detekovány v žádném výrobku zábavní pyrotechniky. Jejich přítomnost byla prokázána v materiálu Dýmovníčky a Shogun Rocket po explozi odebraného z povrchu glazury dlaždic. Vzorčky byly těmito ionty pravděpodobně kontaminovány během detonace explozivní směsi.

NH_4^+ ionty byly dále přítomny ve vzorcích povýbuchových materiálů všech analyzovaných výrobků zábavní pyrotechniky odebraných z látky. Tyto ionty byly však zastoupeny v materiálu látky, jejíž roztok byl použit jako blank pro stanovení vybraných anorganických kationtů ve vzorcích odebraných právě z tohoto povrchu.

6. Seznam zkratek

BGE	základní elektrolyt	HDMB	bromid hexadimetriminu
C⁴D	kapacitně spojený vodivostní detektor	HIBA	kyselina hydrosyizomásečná
CATB	bromid hexadecyltrimethylamónia	His	histidin
CDTA	kyselina diaminocyklohexan tetraoctová	HPCE	vysokoúčinná kapilární elektroforéza
CE	kapilární elektroforéza	ID	vnitřní průměr kapiláry
CHES	kyselina 2-(cyklohexylamino) ethan sulfonová	IC	iontová chromatografie
CIE	kapilární izotachoforéza	LC	kapalinová chromatografie
CZE	kapilární zónová elektroforéza	LE	vedoucí elektrolyt
DDP	hydroxid dimethyl-difenyl fosfónia	MEKC	micelární elektrokinetická chromatografie
DEA	diethanolamin	MES	kyselina 4-morfolineethansulfonová
DETA	diethilentriamin	SDS	dodecylsulfát sodný
EOF	elektroosmotický tok	TEA	triethanolamin
GC	plynová chromatografie	ITP	přechodná izotachovoréza
GEMBE	elektroforéza pohyblivého rozhraní gradientovou elucí	TRIS	2-amino-2-hydroxymethylpropan-1,3-diol

7. Seznam použité literatury

- 1) Musil J. a kol., *Kriminalistika, Naše vojsko*, Praha (1994)
- 2) <http://www.policie.cz/clanek/prirodovedne-zkoumani-892081.aspx?q=Y2hudW09NA%3d%3d>, Policie ČR (2010)
- 3) Hrazdřira I., Kollár M., *Policejní pyrotechnika*, Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, Plzeň (2006)
- 4) Heiger D., *High performance capillary electrophoresis*, Agilent Technologies, Germany (2000)
- 5) Pavonič M., *Možnost využití metod kapilární elektroforézy pro analýzu malých iontů ve vodách*, Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, Praha (2002)
- 6) Kašička V., *Chemické listy*, **91** (1997) 320
- 7) Wätzig H., Günter S., *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, **41** (2003) 724
- 8) Klouda P., *Moderní analytické metody*, Pavel Klouda, Ostrava 2003
- 9) Bell S., *Forensic Chemistry*, Pearson Education, Inc., New Jersey (2006)
- 10) Dolník V., *Electrophoresis*, **25** (2004) 3589
- 11) Yeng K., Atwal K., Zhang H., *Analyst*, **128** (2003) 566
- 12) Emmer A., Janson M., Roeraade J., *Journal of High Resolution Chromatography*, **14** (1991) 738
- 13) Maier V., *Ovlivnění selektivity v analýze fyziologicky aktivních látek kapilární zónovou elektroforézou*, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc (2006)
- 14) Cameron J. a kol., *Journal of Chromatography A*, **1182** (2008) 205
- 15) Hutchinson J. P. a kol., *Electrophoresis*, **29** (2008) 4593
- 16) Hutchinson J. P. a kol., *Journal of Analytical Chemistry*, **79** (2007) 7005
- 17) Ryvolová M. a kol., *Trends in Analytical Chemistry*, **29** (2010) 339
- 18) Tohru K., Jun N., Hiroyuki A., *Electrophoresis*, **19** (1998) 3
- 19) Joseph W., *Electroanalysis*, **19** (2007) 415
- 20) Juhne F. a kol., *Chinese Journal of Chromatography*, **26** (2008) 667
- 21) Tagliaro F., Smith F. P., *Trends in Analytical Chemistry*, **15** (1996) 513
- 22) Miller L. M. a kol., *Forensic Science Communications*, vol. **3**, numb. **2** (2001)
- 23) Hargadon A. K., McCord R. B., *Journal of Chromatography*, **602** (1992) 241
- 24) Lahoda G. K. a kol., *Journal of Forensic Science*, **4** (2008) 802

-
- 25) Sarazin C. a kol., *Journal of Chromatography A*, **1217** (2010) 6971
 - 26) Doyle M. J., McCord R. B., *Journal of Chromatography B*, **714** (1998) 105
 - 27) Hopper G. K. a kol., *Talanta*, **67** (2005) 304
 - 28) Pumera M., Wang J., *Journal of the Association for Laboratory Automation*, **4** (2002) 47
 - 29) Cruces-Blanco C. a kol., *Trends in Analytical Chemistry*, **3** (2007) 215
 - 30) Warren D. a kol., *Science and Justice*, **39** (1999) 11
 - 31) Morales E. B., Vazquez A. L. R., *Journal of Chromatography A*, **1061** (2004) 225
 - 32) Tagliaro F., Bortolotti F., *Electrophoresis*, **29** (2008) 260
 - 33) Gillette R. a kol., *Journal of Chromatography B*, **831** (2006) 190
 - 34) Wan Qi Jin a kol., *Analytical Chimica Acta*, **525** (2004) 11
 - 35) Wiliams C. R. a kol., *Journal of Pharmaceutical and Biochemical Analysis*, **16** (1997) 469
 - 36) Pacáková V., Štulík K., *Journal of Chromatography A*, **789** (1997) 169
 - 37) Flanigan M. P., Ross D., Shackman G. J., *Electrophoresis*, **31** (2010) 3466
 - 38) Hirokawa T. a kol., *Analytica Chimica Acta*, **581** (2007) 83
 - 39) Altria K., *LGGC Europe*, **11** (2010) 543
 - 40) Zhongqi Xu a kol., *Talanta*, **77** (2008) 278
 - 41) Gao J. a kol., *Central European Journal of Chemistry*, **6** (2008) 617
 - 42) Borissova M. a kol., *Journal of Chromatography A*, **1160** (2007) 320
 - 43) Tůma P. a kol., *Journal of Separation Science*, **31** (2008) 2260
 - 44) Hong-Bo M. a kol., *Talanta*, **72** (2008) 241
 - 45) Cameron J. a kol., *Journal of Chromatography A*, **1182** (2008) 205
 - 46) Khan N.E., Adewuyi Y.G., *Journal of Chromatography A*, **1218** (2011) 392
 - 47) Demkowska L. a kol., *Journal of Analytical Toxicologi*, **34** (2010) 3452
 - 48) Kaykhaii M. a kol., *Journal of Chromatography A*, **1217** (2010) 3452
 - 49) Warren D., Hiley R.W., Phillips S.A., Ritchie K., *Science and Justice*, **31** (1999) 11
 - 50) Li Y.T., Whitaker J.S., McCarty C.L., *Journal of Chromatography A*, **1218** (2011) 476
 - 51) Giokas D.L., Vlessidis A.G., *Analytical Chimica Acta*, **683** (2011) 156
 - 52) Weinberger R., *Practical Capillary Electrophoresis*, Academic Press, New York (2000)
 - 53) Wallenborg S. R., Bailey Ch., G., *Analytical Chemistry*, **72** (2000) 1872