

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

NOVÉ METODY POUŽÍVANÉ PŘI ZJIŠŤOVÁNÍ PŘÍČIN VZNIKU
POŽÁRŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

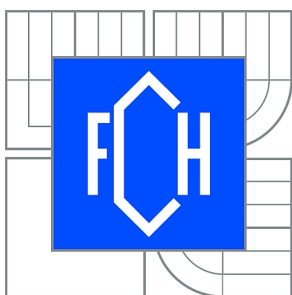
Bc. LUKÁŠ PŘICHYSTAL

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

NOVÉ METODY POUŽÍVANÉ PŘI ZJIŠŤOVÁNÍ PŘÍČIN VZNIKU POŽÁRŮ

NEWE METHODS USED FOR THE FINDING OF FIRE CAUSES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LUKÁŠ PŘICHYSTAL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Osvald

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0409/2009	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Lukáš Přichystal	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	Ing. Josef Osvald	
Konzultanti:	doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.	

Název diplomové práce:

Nové metody používané při zjišťování příčin vzniku požárů

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše k dané problematice
2. Výběr analytických metod použitelných pro zjišťování akceleračních hoření
3. Vypracování metodiky analýzy akceleračních hoření v různých maticích s využitím GC/MS jako finální analytické techniky
4. Analýza reálných vzorků z požářišť

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

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

Bc. Lukáš Přichystal
Student(ka)

Ing. Josef Osvald
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá problematikou stanovení hořlavých kapalin z požárních vzorků. Cílem práce je uvést vlastnosti použitých akceleračních hořenin a sestavit přehled a zhodnocení různých technik, které mohou být nápomocny vyšetřovateli požáru. Stanovení akceleračních hořenin z požárních vzorků bylo provedeno technikou mikroextrakce na tuhé fázi (SPME) s následnou chemickou analýzou pomocí GC/MS. Na základě získaných chromatografických výsledků se stanovily cílové sloučeniny a rekonstruované iontové chromatogramy, které jsou typické pro daný druh hořlavé kapaliny. Použitými akceleračními hořeninami byly benzín, nafta, petrolej a technický benzín.

Dále se tato práce zabývá vlivem rušivých produktů u analýzy vzorků z požářiště, včetně jejich identifikace a charakterizace. Různé typy matric byly spáleny, extrahovány a analyzovány s cílem identifikovat rušivé produkty, které mohou být uvolněny.

ABSTRACT

Master's thesis deals with a determination problem of ignitable liquids from fire debris. The aim of this work is to introduce the properties of used fire accelerants and to give an overview and evaluation of the various techniques which can be conducive to the fire investigator. Determination of fire accelerants from fire debris was made by the technique of solid phase microextraction (SPME) with subsequent chemical analysis by GC/MS. Based on the chromatographic results were established the target compounds and reconstructed ion chromatograms which are typical for some kinds of flammable liquids. There were used gasoline, diesel, kerosene and technical gasoline (white spirit) as the fire accelerants.

This work also deals with the influence of interfering products in fire debris analysis, including their identification and characterization. Different kinds of substrates were burned, extracted and analyzed in order to identify all the interfering products that they may release.

KLÍČOVÁ SLOVA:

žhářství, vznětlivá kapalina, akcelerační hořenina, plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie, mikroextrakce tuhou fází

KEYWORDS:

arson, ignitable liquids, fire accelerants, gas chromatography-mass spectrometry, solid phase microextraction

PŘICHYSTAL, L. *Nové metody používané při zjišťování příčin vzniku požárů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 102 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Osvald.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval Školicímu středisku Tišnov, především mjr. Ing. Josefu Osvaldovi, mjr. Mgr. Pavlovi Kukletovi a por. Ing. Janu Hrdličkovi za odborné vedení, cenné rady, trpělivost, přátelský přístup a především za umožnění naší spolupráce.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Hořlavá kapalina.....	8
2.1.1 Klasifikace hořlavých kapalin.....	9
2.2 Zjišťování příčin požárů	11
2.2.1 Ohledávání požářiště.....	11
2.2.2 Detekční přístroje používané pro zjišťování příčin požáru.....	12
2.2.2.1 Jednoduché detekční prostředky	12
2.2.2.2 Universální detektory	12
2.2.2.3 Analyzátoři	15
2.2.3 Požární psi.....	15
2.2.3.1 Historie požárních psů.....	16
2.2.3.2 Výcvik	17
2.3 Vzorkování	17
2.4 Extrakce zbytků hořlavých kapalin ze vzorků z požářišť.....	18
2.4.1 Destilace.....	18
2.4.1.1 Destilace s vodní parou	19
2.4.1.2 Vakuová destilace	19
2.4.2 Extrakce rozpouštědlem.....	19
2.4.3 Head-space techniky	20
2.4.3.1 Stripování	20
2.4.3.2 Statická head-space (analýza rovnovážné plynné fáze).....	21
2.5 Mikroextrakce tuhou fází (SPME)	24
2.5.1 Princip mikroextrakce tuhou fází.....	24
2.5.2 Stacionární vrstvy na vláknech.....	26
2.5.2.1 Vlákna SPME metodou sol-gel.....	27
2.6 Analytické metody pro stanovení a charakterizaci hořlavých kapalin	28
2.6.1 Plynová chromatografie	29
2.6.1.1 Základní instrumentace	30
2.6.2 Hmotnostní spektrometrie.....	31
2.6.3 Nové analytické metody	33
2.6.3.1 Dvojdímenzionální plynová chromatografie.....	34
2.6.3.2 Tandemová hmotnostní spektrometrie (GC-MS/MS).....	35
2.7 Pyrolýza materiálů.....	37
2.7.1 Proces pyrolýzy.....	38
2.8 Interpretace dat GC/MS.....	39
2.8.1 Chromatogram cílových sloučenin (TCC).....	40
2.8.2 Extrahované iontové chromatogramy	41
2.8.3 Charakteristické seskupení píků sloučenin	41
3. CÍL PRÁCE	47
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	48
4.1 Přístroje, zařízení, software	48
4.1.1 Příprava a extrakce vzorků.....	48
4.1.2 Plynový chromatograf s hmotnostním detektorem.....	48

4.1.3 Software pro zpracování a prezentaci dat	48
4.2 Používané chemikálie a standardy	48
4.2.1 Chemikálie	48
4.3 Testované matrice	49
4.4 Pracovní postupy	49
4.4.1 Příprava vzorků	49
4.4.2 Postup práce při sorpci a desorpci analytů	50
4.4.2.1 Podmínky GC analýzy	50
4.4.3 Postup práce při identifikaci	50
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	51
5.1 Identifikace automobilového benzínu	52
5.2 Identifikace ropných destilátů	57
5.2.1 Technický benzín	57
5.2.2 Petrolej	62
5.2.3 Motorová nafta	64
5.3 Směs benzínu a motorové nafty (1:1)	69
5.3 Identifikace pyrolýzních produktů z matric	73
5.3.1 Koberec	73
5.3.2 Asfaltová lepenka	75
5.3.3 Pneumatika	77
5.3.4 Polyvinylchlorid (PVC)/linoleum	79
5.3.4.1 Polyvinylchlorid	80
5.3.4.2 Linoleum	81
6. ZÁVĚR	84
7. POUŽITÁ LITERATURA	86
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	92
9. SEZNAM PŘÍLOH	93
10. PŘÍLOHY	94

1. ÚVOD

Žhářství je nákladný veřejně bezpečnostní problém. Výše požárních škod činí v České republice několik miliard korun ročně. Žhářství, úmyslné a zlomyslné pálení majetku, představuje zhruba pětinu těchto nákladů. V průběhu roku 2009 došlo podle statisticky vedených údajů v České republice ke vzniku 20 177 požárů a vznikla přímá škoda ve výši 2 169 150 200,- Kč. V porovnání s rokem 2008, kdy vzniklo 20 946 požárů, je to pokles o 3,7 %. Při požárech v roce 2009 bylo usmrceno 117 osob a 980 osob se při požárech zranilo. Ze všech požárů v roce 2009 bylo 8,52 % založeno úmyslně (1719 požárů) a usmrceno bylo 5 lidí. Přímá škoda byla vyčíslena na 397 223 800,- Kč [1]. Nejúčinnější způsob, jak snížit náklady a škody způsobené žhářstvím, je pomocí efektivního vyšetřování požárů, které by vedlo k vypátrání a stíhání zodpovědné osoby.

Požární vyšetřování je oblastí forenzní vědy věnované stanovení původu a příčiny požáru. Určení původu požáru odpovídá na otázku "Odkud oheň začal?", stanovení příčiny požáru odpovídá na otázku "Proč oheň začal?". Stejně jako u všech forenzních disciplín, využití vědy na „poli“ požárního vyšetřování se velmi rychle vyvíjí. Pokrok ve zlepšování technologií, vybavení, školení a vzdělání společně pozitivně ovlivňuje způsob, jakým může kriminalistická, případně požární laboratoř podporovat vyšetřovatele při určování původu a příčiny vzniku požáru.

Základním cílem chemických expertíz vzorků materiálů z požářišť je stanovit, zda v těchto vzorcích jsou přítomny látky (akceleranty), které mohly pomoci k založení požáru nebo k urychlení jeho šíření. Zprvu by se mohlo zdát, že vysoce těkavá látka, jako je například benzín, by měla shořet všechna, a tudíž by neměla zanechat žádné stopy (to je obvykle očekávání žháře). Nicméně stopy požárních akceleraantů často zůstávají i po prudkém ohni. Když je hořlavá kapalina rozlita na porézní materiál, jako jsou koberce nebo čalounění, vsákne se do hloubky materiálu velmi rychle. Po zapálení ohně, ale spalování probíhá pouze na povrchu, kde je k dispozici kyslík, takže kapaliny z povrchu se odpařují a spalují, zatímco kapalina absorbovaná v hlubších vrstvách materiálu zůstává prozatím nedotčena. V případě požáru, který je dostatečně rychle uhašen, nebo v případech, kdy nebyly vhodné podmínky pro hoření (nedostatek kyslíku), hořlavá kapalina použitá žhářem nemusí být zcela spálena. V takových případech nám může následná chemická analýza materiálů z požářiště říci, jaký druh kapaliny byl použit.

První část této práce se zabývá činností vyšetřovatele, rozborem pomůcek používaných pro detekci na požářišti, minulými, současnými a budoucími metodami extrakce zbytků hořlavých kapalin, a instrumentální technikou používanou při zjišťování příčin požárů (ZPP). Druhá část se zabývá problematikou interpretace dat získaných ze vzorků z požářiště, a vlivem pyrolýzních produktů matric při identifikaci hořlavé kapaliny.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořlavá kapalina

V rámci zjišťování příčin vzniku požárů se mj. provádí identifikace případných akceleraantů hoření ve vzorcích z požářiště. Akcelerantem hoření se rozumí materiál použitý k iniciaci vzniku, urychlení hoření nebo šíření ohně nebo požáru., Nejčastěji používanými akceleranty jsou hořlavé kapaliny (HK) a nejčastěji používané HK jsou ropného původu [2]. Vzhledem k jejich fyzikálně-chemickým vlastnostem, jako je těkavost a hořlavost, jsou akceleranty typu benzín, petrolej, nafta, minerální terpentýn či denaturovaný líh, které jsou široce využívány v každodenním životě, používány také žháři jako hořlavé kapaliny.

Hořlavé kapaliny se podle teploty vzplanutí dělí do čtyř tříd nebezpečnosti:

I. třída nebezpečnosti - teplota vzplanutí do 21 °C

II. třída nebezpečnosti - teplota vzplanutí nad 21 °C do 55 °C

III. třída nebezpečnosti - teplota vzplanutí nad 55 °C do 100 °C

IV. třída nebezpečnosti - teplota vzplanutí nad 100 °C do 250 °C

Nejvíce nebezpečné jsou hořlavé kapaliny I. a II. třídy nebezpečnosti. Do I. třídy nebezpečnosti patří např. benzín, aceton, líh a některá ředidla. Mezi HK II. třídy nebezpečnosti můžeme zařadit např. ředidla, barvy i některé druhy nafty.

Protože tyto produkty pocházejí ze společného zdroje, ropy, mají podobné složení. Co dělá jeden výrobek rozdílný od jiného, jsou rafinérské procesy výroby těchto paliv a rozpouštědel. Tyto procesy mají podstatný vliv na jejich konečném složení a vlastnostech. Základem zpracování surové ropy je primární atmosférická destilace (tj. za atmosférického tlaku) v rafineriích, kterou se ropa rozdělí na jednotlivé skupiny uhlovodíků, lišících se bodem varu (Tab. 1).

Tab. 1: Základní frakce uhlovodíků získaných atmosférickou destilací ropy, destilační rozmezí a příklady jejich využití [3].

frakce	destilační rozmezí	produkt
plyny	pod 30 °C	topné plyny a zkapalněné uhlovodíkové plyny
benzín	30 - 200 °C	složky automobilového benzínu
petrolej	180 - 270 °C	palivo leteckých motorů
plynový olej	250 - 360 °C	motorová nafta
mazut	destilační zbytek	topný olej, těžký olej, asfalt

Plynné alkany vzniklé při zpracování ropy lze využít pro další petrochemické výroby, většina z nich je ale přímo spalována nebo prodávána jako LPG.

Benzín je jedním z nejdůležitějších produktů zpracování ropy. V rámci destilace ropy se tato frakce dělí na tři podskupiny: lehký benzín ($C_5 - C_7$), střední benzín ($C_6 - C_8$) a těžký benzín ($C_7 - C_{10}$). Z lehkého a středního benzínu se obvykle pyrolýzou vyrábí ethylen, těžký benzín se reformováním upravuje pro použití ve spalovacích motorech. Kromě pohonu motorů se část benzínů používá jako polární rozpouštědla – tzv. technický benzín. Technické

benzíny mají obvykle definovaný rozsah destilační křivky, limitován bývá také obsah aromátů, benzenu a síry [3,4].

Frakce **petroleje** se používá k výrobě leteckého petroleje a motorové nafty (mísením s plynovým olejem). Petrolej byl v dřívější době hojně využíván, a to především jako náplň do lamp. Nyní je jeho použití především jako palivo u proudových motorů [3, 4].

Plynové oleje jsou podobně jako benzíny směsí alkanů, cykloalkanů a aromatických uhlovodíků, mají však vyšší molekulární hmotnost. Používají se pro výrobu motorové nafty, ethylenu, propylenu a butenů [3].

Petrolej a těžké ropné destiláty byly dlouho dobu nejvýznamnějším akcelerantem používaný při žhárství, protože díky nižší těkavosti představovaly pro žháře menší riziko při založení ohně.

Mazut tvoří v závislosti na zpracovávané ropě až polovinu produktů. Dříve býval hojně využíván jako palivo v elektrárnách a teplárnách, vzhledem k obsahu síry ovšem ne příliš kvalitní. Je možné zpracovat ho znovu destilací ve vakuu, díky které se sníží bod varu uhlovodíků a oddělí se ještě asi 40 až 60 % olejových frakcí. Ty lze snáze odsířit a používat jako palivo, vyrábět z nich mazací oleje a parafin. Destilační zbytek vakuové destilace je asfalt, využívaný na povrchy vozovek, podlahy, nátěrové a izolační hmoty [3].

2.1.1 Klasifikace hořlavých kapalin

Všechny HK po celém světě lze charakterizovat na základě stejné klasifikace, normami navrženými Americkou společností pro zkoušení a materiály (ASTM) E 1387 a E 1618. Původní klasifikace vznětlivých kapalin byla založena v roce 1980. Systém byl vyvinut na základě studia nejběžnějších typů HK nalezených při požáru a běžně dostupných veřejnosti (Tab. 2). Třída 0 „různé“ byla přidána, aby zahrnovala jen velmi málo výjimek. S vývojem ropného průmyslu, byly vyvinuty nové výrobky a starý systém klasifikace se musel přizpůsobit těmto novým produktům. Z tohoto důvodu v roce 1997 byla třída „Různé“ rozšířena o pět podtříd [5,6].

Tab. 2: Přešlý klasifikační systém hořlavých kapalin [5]

Číslo třídy	Název třídy
1	Lehké ropné destiláty (LPD)
2	Benzín
3	Středně těžké ropné destiláty (MPD)
4	Petrolej
5	Těžké ropné destiláty (HPD)
0	Různé
0,1	Kyslíkatá rozpouštědla
0,2	Isoparafiny
0,3	Normální alkany
0,4	Aromatická rozpouštědla
0,5	Naftenická / parafinická rozpouštědla

V současné verzi, platící od roku 2001, má klasifikační systém devět tříd HK (Tab. 3). Sedm tříd je specifických pro hořlavé kapaliny ropného původu: benzín, ropné destiláty, dearomatizované ropné destiláty, isoparafinické produkty, aromatické produkty, naftenické/parafinické produkty a normální alkanové produkty. Jedna třída je vyhrazena pro

kyslíkatá rozpouštědla a poslední třída je vyhrazena pro látky, které se svými vlastnostmi nepatří do žádné z předešlých tříd. Každá třída je dále rozdělena do tří podkategorií „lehké, střední a těžké“, s výjimkou třídy benzínu. Podkategorie „lehké“ znamená sloučeniny s uhlíkovým rozmezí C₄ až C₉, „střední“ C₈ až C₁₃, a „těžké“ C₈ až C₂₀ a výše [5,6].

Tab. 3: Nynější používaný ASTM klasifikační systém hořlavých kapalin [5]

třída	lehké	středně těžké	těžké
Benzín	čerstvý benzín obsahuje uhlovodíky v rozsahu C ₄ -C ₁₂		
Ropné destiláty	petrolether, některé plyny do zapalovačů, náplň plynových kartuší	podpalovače, ředidla	petrolej, motorová nafta, některá letecká paliva
Isoparafinické produkty	plyn letecký, speciální rozpouštědla	podpalovače, ředidla, náplně do kopírovacích tonerů	speciální obchodní rozpouštědla
Aromatické produkty	barvy, odlakovače, čističe automobilových dílů, xyleny, toluen	čističe automobilových dílů, palivové přísady	průmyslová čistící rozpouštědla
Naftenické/parafinické produkty	rozpouštědla na bázi cyklohexanu	podpalovače, některé lampové oleje	lampové oleje, průmyslová rozpouštědla
n-alkanové produkty	rozpouštědla, pentan, hexan, heptan	náplně do kopírovacích tonerů	náplně do kopírovacích tonerů
Dearomatizované ropné destiláty	kempinková paliva	podpalovače, některá ředidla	podpalovače, petroleje
Kyslíkatá rozpouštědla	alkoholy, ketony, přísady do paliva,	ředidla, průmyslová rozpouštědla, čističe kovů	
Různé	různé jednosložkové produkty, směsi produktů	terpentýnové výrobky, různé speciální produkty	směsi produktů, různé speciální výrobky

2.2 Zjišťování příčin požárů

Zjišťování příčin vzniku požáru se soustředí na zjištění konkrétní příčiny požáru. Ta je důležitá pro orgány činné v trestním řízení (případně stíhání pachatele trestného či nedbalostního činu), pro pojišťovny (informace k pojistnému plnění) a pro prevenci (například předcházení požárů v určitých typech provozů nebo objektů) [7,8]. Oblast ZPP právně vymezují zejména zákon č. 133/1985 Sb., o požární ochraně, ve znění pozdějších předpisů (zákon o požární ochraně) a vyhláška č. 246/2001 Sb., o stanovení podmínek požární bezpečnosti a výkonu státního požárního dozoru (vyhláška o požární prevenci) a Sbírka interních aktů řízení č. 9/2003 generálního ředitele HZS ČR a náměstka ministra vnitra. Při vyšetřování vzniku požárů vyšetřovatelé ZPP úzce spolupracují s orgány Policie ČR (dále jen PČR), které mají odpovědnost za zjištění příčiny vzniku, respektive poslední rozhodnutí v souvislosti s příčinou požáru a následných úkonů. Hasičský vyšetřovatel své závěry tedy sdělí policejnímu vyšetřovateli prostřednictvím Odborného vyjádření, a ten pak na základě těchto zjištění činí další kroky. Spolupráci s orgány PČR upravuje „Dohoda o součinnosti příslušníků Policie ČR a Hasičského záchranného sboru ČR při vyšetřování požárů“ [8, 9, 10].

Jednou z hlavních rolí vyšetřovatele ZPP je tedy nalezení a zadokumentování kriminalistického ohniska požáru tj. místa vzniku požáru, a jeho původ. Tato část šetření je nezbytná ke stanovení příčiny požáru, jakož i způsobu, jak se požár vyvíjel a šířil. Další činností vyšetřovatele je výkon státního požárního dozoru, tedy kontrola dodržování právních předpisů a nařízení ve spojitosti s požární ochranou [7].

Řádné shromažďování důkazů je první klíčový krok v analýze trosek z požáru. Hlavním cílem je zajištění důkazů, aby mohly být řádně analyzovány v laboratoři, a aby se zabránilo nebezpečí kontaminace nebo křížové kontaminaci mezi dvěma vzorky. Zajištěné materiály a vzorky je možno odeslat k provedení expertízy na Odbor kriminalistické techniky a expertíz PČR (OKTE) nebo na Technický ústav požární ochrany MV ČR (TÚPO) [9, 10].

Počáteční vyšetřování zahrnuje vizuální kontrolu požářiště a poté využití buď instrumentálního nástroje, nebo požárního psa, které pomáhají určit ohnisko požáru, a pokud existují, případně i předměty nebo materiály z požářiště, které mohou sloužit k potvrzení nebo vyvrácení určité verze vzniku nebo šíření požáru.

2.2.1 Ohledávání požářiště

Ohledání místa požáru se dá rozdělit do dvou částí: statické a dynamické ohledání. Při **statickém ohledání** vyšetřovatel vyhledává stopy šíření požáru. Tato část analýzy požářiště spoléhá především na zkušenosti vyšetřovatele rozpoznat a vybrat důležité oblasti v troskách požářiště k zajištění určitých stop k vyvození patřičného závěru [7,11].

Existuje celá řada vizuálních pomůcek a vyšetřovacích možností, které se sledují při inspekci požářiště. Za prvé, fyzikální ukazatele, jako jsou vypálené vzory na podlaze a stěnách, které mohou být použity k detekci přítomnosti akcelerantu hoření. Dále, fyzický důkaz, který naznačuje, horký a intenzivní požár, jako jsou změny barvy či úlomky v betonu, roztavený hliník nebo mosaz a deformace oceli, aj. [12,13,14]. Závěr statického ohledání místa požáru by měl určit místo, které se má ohledat dynamicky, a předběžné verze příčiny vzniku požáru.

Při **dynamickém ohledání** místa požáru vyšetřovatelé a specialisté odkrývají místa kriminalistického ohniska při mechanickém odstraňování vrstev spalků, popela či ohořelých konstrukcí a vyhledávají možné iniciátory nebo jejich zbytky. Zjišťují se použité hořlavé

kapaliny k rozvoji nebo k zintenzivnění hoření, k čemuž lze použít například speciálně vycvičeného požárního psa (viz kapitola 2.2.3) nebo různé sofistikované přístroje (viz. kapitola 2.2.2). Vyšetřovatel určuje místa vhodná k odběru vzorků a ty se pak vyhodnocují laboratorně. Závěr dynamického ohledání místa požáru by mělo potvrdit kriminalistické ohnisko požáru, stanovit cesty šíření požáru a vyloučit irelevantní verze příčiny vzniku požáru [7,11,13].

2.2.2 Detekční přístroje používané pro zjišťování příčin požáru

Z hlediska vyhodnocení odezvy přístroje a typu výstupního signálu se prostředky chemického průzkumu dělí na [15]:

- jednoduché detekční prostředky (detekční trubičky)
- univerzální detektory
- analyzátory

2.2.2.1 Jednoduché detekční prostředky

Jednoduché detekční prostředky se především využívají pro rychlá a nenáročná měření v terénu. Princip těchto prostředků je založen na barevné chemické reakci dané látky s vhodným činidlem, které je nanášeno na určitém nosiči. Barevný produkt reakce se vyhodnocuje vizuálně.

Styk kontaminovaného vzduchu se sorbentem je po otevření trubičky zajišťován prosáváním nasávacím.

2.2.2.2 Univerzální detektory

Tyto detektory byly nejdříve vyvinuty pro chemické analýzy potenciálně nebezpečných situací, ale časem si našly uplatnění u ohledávání požářišť [16]. V dnešní době je jejich využití především k doplnění vizuálních ukazatelů stop akceleračních. Podstatou univerzální detekce je skutečnost, že pozitivní detekci neposkytují složky vzduchu a že se přístroje většinou „nuluji“ na nekontaminované ovzduší.

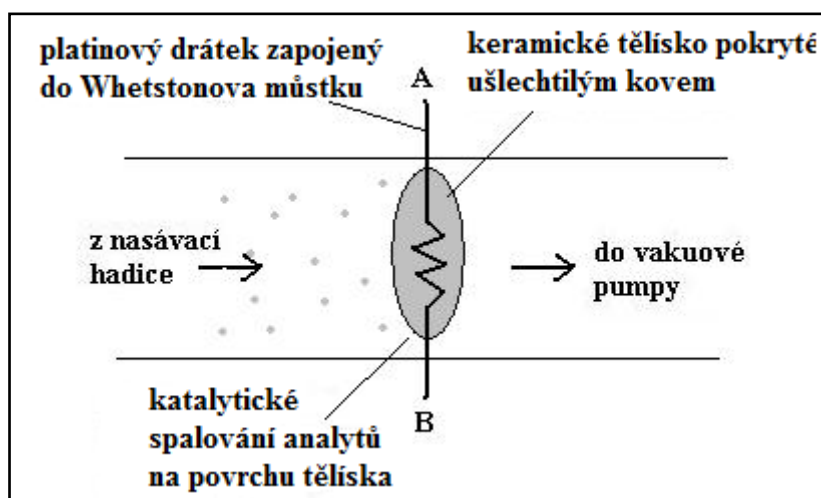
V těchto detektorech je využíváno určitého fyzikálního nebo fyzikálně-chemického procesu, kterému podléhá určitá skupina látek. Teoreticky je možno využít celou řadu principů, ale v praxi převažují detektory typu: *explozimetrie* (katarometrie), *fotoionizační detektory* a *plamenoionizační detektory*.

Všechny tyto detektory pracují přibližně stejným způsobem. Detektory se skládají ze čtyř hlavních částí: sondy, čerpadla, detektoru, a zaznamenávajícího nebo zvukového zařízení. Sonda se může lišit ve velikosti, upřednostňovány jsou především dlouhé sondy, které umožňují snadné ohledání požářiště. Čerpadlo je obvykle bateriově poháněné a může nasávat vzduch až do několika litrů za minutu. Detektor se liší v závislosti na typu. Některá zařízení mají integrované záznamové zařízení, které tiskne výsledky na papír, ale většina z nich disponuje výstupním zařízením, jako je LCD displej, který ukazuje zjištěné koncentrace analytů. Mnoho systémů je také vybaveno reproduktorem, který vydává zvuk pro určitou úroveň koncentrace [16].

- *detektor katalytického spalování (explozimetr)*

Nejlevnější typ používaného detektoru. Měřený plyn se katalyticky spaluje na žhavém tělísku z polovodičové keramiky, které tak mění svůj odpor. Elektronická část přístroje

vyhodnocuje změny intenzity proudu vlivem změn odporu žhavého těliska [16]. Výsledky jsou vyjádřeny v jednotkách objemové koncentrace, obvykle ppm. Tyto detektory obvykle poskytují dlouhou životnost, ale jsou také velmi citlivé na změny vlhkosti.



Obr.1: Schematický náčrt principu detekce u explozimetru

Nedostatkem těchto přístrojů je jejich nízká selektivita, neboť reagují na všechny druhy uhlovodíků a také na plyny, jako čpavek, alkoholy, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, a dokonce i vodní páru. Proto jestliže mají-li být tyto detektory použity účinně, vyšetřovatel ZPP musí být obeznámen s nástrojem a být si vědom jeho nedostatků. Hlavními výhodami použití těchto nástrojů jsou, že jsou malé a levné. V ČR je rozšířeno používání detektorů *PD-5*, *PD-6* (obr.2) a *PD-81* [15].



Obr. 2: Detektor hořlavých plynů a par *PD-6* [15]

- *plamenoionizační detektor (FID)*

Plamenoionizační detektor je velmi běžný detektor používaný v plynové chromatografii. FID je velmi vhodný pro analýzu uhlovodíků, ale také pro téměř všechny organické látky a to v širokém rozmezí koncentrací. Měřený plyn je spálen plamenem vzniklým hořením vodíku v syntetickém vzduchu. V plameni se tvoří ionty a volné elektrony. Mechanismus vzniku iontů se může vysvětlit tak, že v plameni dochází ke krakování a hydrogenaci uhlíkatých látek za vzniku radikálů a energeticky bohatých iontů a fragmentů. Mezi uhlíkatými radikály a kyslíkatými fragmenty dochází v průběhu spalování k exotermní reakci za vzniku dalších radikálů, a tato uvolněná energie způsobuje jejich ionizaci za vzniku kationtu a elektronu [17]. Nabité částice v nosném plynu vytvářejí měřitelný tok proudu v prostoru mezi dvěma elektrodami detektoru. Výsledný tok proudu má větší intenzitu než tok proudu vzniklého při

průtoku pouze čistého nosného plynu a vodíku. Rozdíl změřeného signálu podává přesnou informaci o vzorku, protože proud je přímo úměrný ionizaci, která závisí na složení vzorku.

Tento typ detektoru je citlivý na téměř všechny sloučeniny. Existuje však několik sloučenin, na které má detektor velmi malou, pokud vůbec, citlivost. Mezi ně patří O_2 , N_2 , CS_2 , H_2S , SO_2 , NO , N_2O , NO_2 , NH_3 , CO , CO_2 a H_2O [17]. Tato vlastnost je velmi prospěšná při ohledávání požářišť.

Představitelem univerzálního plamenoionizačního detektoru je přístroj *MicroFID* (obr. 3). Vyznačuje se aplikačními možnostmi i vlastnostmi shodnými s moderními fotoionizačními detektory. Dalšími příklady jsou plamenoionizační analyzátoři uhlovodíků *HC51M-LCD* a *Thermo-FID*. Existují i detektory kombinující různé principy, jako je tzv. dvojitý detektor *TVA 1000* (obr. 4), který při měření využívá jak fotoionizační, tak plamenoionizační princip [15].



Obr. 3: Detektor *MicroFid* [15]



Obr. 4: Detektor *TVA 1000* [15]

- *fotoionizační detektory*

Vzorek vzduchu s nebezpečnou látkou je nasáván čerpadlem přes filtr do ionizační komůrky, kde dochází k ionizaci molekul látky účinkem fotonů vyzařovaných z UV výbojky, což se projeví vznikem elektrického náboje. Vlastní senzor detekuje vzniklý náboj ionizovaného plynu a ten je převeden na elektrický proud. Proud je zesílen a převeden na koncentraci v jednotkách ppm nebo ppb. Ionizace plynu je však podmíněna skutečností, že ionizační potenciál sledované sloučeniny bude menší než energie fotonů vyzařovaných použitou UV výbojkou [16].

Do této skupiny patří řadu let používaný detektor DL-101, nicméně v ČR je postupně nahrazován modernějšími typy, mezi kterými je zvláště populární fotoionizační detektor *MiniRAE 2000* (obr. 5), který se vyznačuje minimálními rozměry a hmotností, vestavěnými kalibracemi na více jak 100 organických látek, vysokou citlivostí a mimořádně jednoduchou obsluhou zabezpečenou třemi tlačítky. Podobnými uživatelskými vlastnostmi a možnostmi disponuje také *fotoionizační detektor 2020*, přístroje *MultiRAE* a *ModuRAE* [15].



Obr. 5: Fotoionizační detektor *MiniRAE 2000* [15]

2.2.2.3 Analyzátořy

Tyto detektory představují plně automatizované přístroje ke stanovení a někdy i k identifikaci nebezpečných látek. Přístroje bývají rozdělovány na dvě skupiny, a to na [15]:

- *selektivní analyzátořy*, které selektivně měří koncentraci určité nastavené nebezpečné látky, a to i v směsi s jinými plyny a párami (na rozdíl od detektorů univerzálních). Podmínkou selektivní detekce určité nastavené látky je taková charakteristika nebo vlastnost látky, která je proti ostatním rozdílná. Jedná se o měření elektrochemického potenciálu, absorpce v infračervené nebo UV oblasti spektra, případně o zbarvení vrstvy sorbentu ve viditelné oblasti spektra.

- *multikomponentní analyzátořy*, které vedle stanovení koncentrace umožňují rovněž identifikaci látek neznámého složení. Tyto přístroje patří do špičky v mobilní instrumentální technice a většinou se jedná o kvalitní analytické přístroje, jejichž práci mimo laboratoř si v minulosti nikdo neuměl představit.

Ve vývoji této třídy přístrojů převažují v současné době tři druhy analyzátořů, a to:

- přenosné plynové chromatografy
- infračervené plynové analyzátořy
- mobilní plynové chromatografy s hmotnostním detektorem

Mezi hlavní výhody využívání analyzátořů je vysoký komfort měření, možnost nepřetržitého monitorování, ukládání naměřených dat do paměti, jejich vyhodnocení na PC, možnost zapojení akustického i světelného signálu při dosažení určité koncentrace, vysoká selektivita aj.. K nevýhodám často patří velmi vysoké pořizovací náklady, značné nároky na údržbu a servis, nutnost kvalifikované obsluhy.



Obr. 6: Přenosný digitální plynový chromatograf Voyager [15]



Obr. 7: Multikomponentní plynový FTIR analyzátoř Gasmeter DX-4000 [15]

2.2.3 Požární psi

Všichni víme, že existují psi, kteří pomáhají policii sledovat a zatknout pachatele trestného činu. Víme také, že psi mohou být speciálně vycvičeni na hledání drog, nelegálních látek na letištích, v loděnicích a jiných potřebných místech. Existují však také psi, kteří jsou speciálně vycvičeni jako požární psi. Pojem „Požární pes“ se odkazuje na psa, který je speciálně vycvičen pro detekci a ukazuje na přítomnost stopových důkazů v podobě akceleraantů hoření na požářišti.

Požární psi jsou jedním z nejúspěšnějších nástrojů používaných při vyšetřování požářiště na přítomnost akcelerantů hoření. Princip jejich detekce spočívá v tom, že psí čichový orgán je mnohem rozvinutější, než lidský a především psi mají poměrně nízký práh pro detekci vůní hořlavých kapalin [8,16]. Tato jejich schopnost jim umožňuje odhalit nepatrné množství HK (akcelerantů) ve složitých maticích vzorků. Řádně vycvičený požární pes dává vyšetřovateli výrazně větší šanci na odebrání vzorků se stopami HK, které budou potvrzeny při chemické expertíze.

Tito psi jsou rovněž vycvičeni k vyhledávání stop hořlavín, které mohou být na oblečení podezřelých a kolemjdoucích, nebo se i využívají jako cenný nástroj k zajištění řádné dekontaminace nástrojů a zařízení [19].



Obr. 8: Využití psa při zjišťování přítomnosti hořlavých kapalin jako akcelerantu hoření [7]

2.2.3.1 Historie požárních psů

Po staletí byli psi využíváni k lovu, pro jejich silnou touhu hledat a jejich vynikající čichové schopnosti. Tyto schopnosti byly rovněž využity v policejní a vojenské oblasti. Jejich práce začala počátkem 20. století jako „policejní psi“, během druhé světové války, psi byli využiti ze strany Spojených států pro odhalování min v Evropě. Dodnes se psi využívají pro tyto účely po celém světě a jejich využití se dále rozšiřuje, například při vyhledávání lidí v případech přírodních katastrof a trestních vyšetřování, stejně jako při hledání drog [18].

V roce 1983, ve Spojených státech, ve spolupráci s předsednictvem (ministerstvem) alkoholu, tabáku a střelných zbraní (ATF), soudním chemikem Richardem Stroblem a cvičitelem psů Robertem Nolleem, se rozšířila koncepce využití psů k detekci hořlavých kapalin. V roce 1984 byly provedeny velmi úspěšně první testy se žlutým Labradorem Retrieverem se jménem Nellie. Pravděpodobně, jako první požární pes na světě byl černý Labrador Retriever se jménem Mattie, který byl vycvičen v roce 1984 a nasazen do společného průkopnický programu Connecticutské státní policie (CSP) a Předsednictva alkoholu, tabáku a střelných zbraní (ATF). Mattie byla poprvé nasazena podle Connecticutské státní policie v roce 1986, a již na konci osmdesátých let se požární pes ukázal jako cenný vyšetřovací nástroj [11,16,18,19].

V České republice byl výcvik prvního psa na detekci akcelerantů započat v průběhu roku 2001 u Správy hl. m. Prahy Policie ČR metodou převzatou z výcvikového střediska ATF ve Virginii [8].

2.2.3.2 Výcvik

Psi musí být schopni rozlišovat mezi parami hořlavin a parami, které pocházející z pálených plastů, nátěrů, z páleného nábytku, stavebních materiálů, aj.. Proto psi procházejí přísným školícím programem. Samotný výcvik zahrnuje čtyři kroky.

V první fázi je pes seznamován se zápachem hořlavin. Je vystaven zápachu známých hořlavých kapalin, a učí se mechaniku varování a odměňování. Mechanika varování může být pasivní, pes sedí směrem k cílovému bodu, nebo může být aktivní, která se skládá z agresivních pohybů, jako škrabání packou nebo kousnutím v cílovém umístění. Odměnou za nalezení položky mohou být potraviny, jako jsou suché granule, nebo psí žvýkácké hračky. Ve druhé fázi je pes vystaven zápachu z pyrolýzy výrobků. V této fázi se pes naučí neupozorňovat na tento zápach. V další fázi se pes učí rozlišovat mezi známými akceleranty a pyrolýzními produkty. A v poslední fázi se provádí testování týmu pes-psovod pomocí slepých studií, nejlépe s laboratorním potvrzením. Tento proces má zajistit správnou komunikaci mezi psem a psovodem a propracování mechanik varování a odměňování [11,16,18,19,20].

Výcvik služebních psů určených pro vyhledávání akcelerantů je v současné době prováděn PČR ve výcvikových střediscích služebních psů v Plzni, Dobronicích (PČR - okresní ředitelství Kroměříž) a Býchorech (PČR - okresní ředitelství Kolín) [10].

Otázky citlivosti a selektivity psiho čichového orgánu byla probírána v odborných pracích Tindalla a Lothridge, či Katze a Midkiffa, a bylo prokázáno, že řádně vycvičený požární pes je schopen detekovat 0,01 μ l akcelerantů na jednoduché nespálené matici, či 0,1 μ l akcelerantů hoření ve spálené matici. V práci Tindalla and Lothridge se také testovala citlivost a selektivita požárních psů, závěr práce uvedl limitní hodnotu 0,005 μ l benzínu na nespálené bavlně. Pro zajímavost tato hodnota je v blízkosti detekčních limitů přístrojů používaných pro analýzy vzorků z požářišť [18,21].

Výhody užití služebního psa oproti ostatním metodám [10]:

- detekce již velmi malých množství akcelerantů
- ignorace klasických produktů pyrolýzy vznikajících při požáru
- schopnosti psa výkonu ve všech klimatických podmínkách
- vyhledávací schopnosti psa na rozsáhlé ploše v krátkém čase
- psa lze užít k ověření odebraného vzorku a ke kontrole nářadí užívaného pro odběr vzorku k zabránění možné kontaminace mezi vzorky
- pes může být využit k dalším souvisejícím činnostem, např. k „prověřování“ osob vyskytujících se v inkriminované době na místě požáru, prohlídce okolí místa požáru k zajištění stop a důkazního materiálu

2.3 Vzorkování

Významnou součástí procesů spojených s šetřením příčiny vzniku požáru je odběr vzorků z místa požáru a výběr analytické metody k následné identifikaci odebraného vzorku. Odběr vzorku z místa požáru předpokládá odběr osobou, znalou podmínek důležitých pro jeho odběr, provedení dostatečného popisu vzorku, jeho rozdělení, odpovídající přechovávání, balení a úpravu před vlastní analýzou. Vzorkovnice používané pro skladování vzorků musí být vzduchotěsné a čisté, aby se předešlo ztrátě analytu a vzorek nebyl kontaminován. Tašky a obaly vyrobené z polyethylenu, nemůžou být použity, protože mohou kontaminovat vzorek těkavými uhlovodíky. Nejlepší a nejčastěji používané jsou vzduchotěsné kovové

nádoby. Postup při odběru vzorků, manipulace se vzorkovací technikou, manipulace se vzorkem, apod. musí být prováděny podle standardních operačních postupů písemně zpracovaných (Metodika TÚPO č. 11-08) [22,23].

Poté, co byl vzorek odebrán, je dalším krokem volba vhodné metody pro přípravu vzorku na chemické expertízy. Úskalím přípravy vzorků je celá řada fyzikálních a chemických vlastností hořlavých kapalin, a tak neexistuje jedna optimální metoda pro přípravu vzorku z trosek z požářiště.

2.4 Extrakce zbytků hořlavých kapalin ze vzorků z požářišť

Ačkoli první pokusy o chemické analýzy materiálů z požářišť byly provedeny již v roce 1940 [23], a navíc, dnes disponujeme mnohem lepšími analytickými přístroji, identifikace stop akceleraantů hoření je stále velmi obtížný úkol.

Existují dva hlavní faktory, které významně komplikují chemické analýzy:

- 1) pyrolýza matric materiálů vytváří značné množství těkavých látek, které mohou maskovat akceleraanty hoření či interferovat s nimi
- 2) sama hořlavina může projít změnami v důsledku expozice extrémním teplotám

Současné metody chemické analýzy ZPP se skládají ze třech kroků:

- nejprve se provádí proces extrakce hořlavé kapaliny z materiálů z požářišť
- ve druhém kroku se extrakt vzorku zanalyzuje pomocí instrumentální metody, jako je plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií
- v posledním kroku jsou získaná data interpretována (identifikace látky)

Původně expertízy ZPP zkoumaly chemické a fyzikální vlastnosti HK, jako je index lomu, hustota nebo bod varu. Ke konci padesátých let 20. století se zavedla plynová chromatografie, a od té doby je tato technika nejvíce využívána pro metody ZPP.

Techniky používané pro izolaci a koncentraci akceleraantů hoření se vyvíjely postupně. Zpočátku (během padesátých a šedesátých let 20. století), bylo využíváno především vakuové destilace, destilace s vodní parou a kapalinové extrakce [14, 43]. Dnes se nejčastěji používají techniky analýzy rovnovážné plynné fáze označované jako head-space metody [23].

Techniky používané pro izolaci a zakoncentrování akceleraantů hoření lze rozdělit takto [24]:

- destilace
- extrakce kapalinou
- head-space analýza
- adsorpce

2.4.1 Destilace

Destilace, zahrnující vakuovou destilaci a destilaci s vodní parou, byla jednou z prvních technik pro izolaci těkavých látek [24]. Destilace je čisticí operace, při níž se oddělují dvě nebo více kapalin, které se liší bodem varu (těkavostí). Složky směsi, jejichž teploty varu se od sebe liší o více než 20 °C, lze oddělit jednoduchou destilací za předpokladu, že se při teplotě varu nerozkládají. Destilace spočívá v převádění kapalných látek pomocí zahřívání do

plynného skupenství a jejich následné kondenzaci chlazením zpět do skupenství kapalného [25,26].

Získávání čisté kapaliny je jediný argument ve prospěch použití destilace, nicméně tato výhoda je menší v porovnání s tím, že destilační techniky mají malou citlivost, jsou časově náročné, destruktivní a diskriminují sloučeniny na základě volatility a rozpustnosti [27].

2.4.1.1 Destilace s vodní parou

Parní destilace neboli destilace s vodní parou je speciální druh destilace prováděné za současného prohánění vodní páry destilovanou směsí. Hlavní výhodou destilace vodní parou je, že směs látek s vodní parou má nižší bod varu, a proto se touto metodou často čistí labilní látky s vysokou teplotou varu [25].

Jelikož proces probíhá při relativně nízké teplotě (pod 100 °C), je zabráněno rozkladu některých organických látek a substrátu pyrolýzou. Teplota destilace ale musí být pečlivě sledována a rychlost destilace by neměla být příliš rychlá. V průměru, destilace trvá přibližně jednu hodinu [24].

2.4.1.2 Vakuová destilace

Hlavní výhoda destilace za sníženého tlaku (vakuové destilace) je skutečnost, že s klesajícím tlakem klesá bod varu destilované látky. Používá se tedy na destilaci látek, které by se při své teplotě varu za normálních podmínek rozkládaly, oxidovaly nebo podléhaly jiné nežádoucí chemické změně. Také se používá pro dělení látek s malým poměrem bodů varu, protože s klesajícím tlakem se tento poměr zvyšuje a separace je účinnější. Při snížení tlaku se u každé látky sníží teplota varu, při tlaku 150 - 200 mmHg se teplota sníží o 30 - 40 % [25].

2.4.2 Extrakce rozpouštědlem

Jedná se o separační (dělicí) proces, při kterém jsou v kontaktu dvě vzájemně nemísitelné fáze. Látky (analyty) se rozdělují mezi tyto fáze na základě různé rozpustnosti (rozdílných rozdělovacích koeficientů) v použitých rozpouštědlech. Čím větší je rozdíl mezi rozdělovacími koeficienty látek, tím dokonalejší je jejich oddělení.

Kapalinová extrakce je jednou z nejstarších technik používaných pro přípravu vzorků pro analýzu akceleračních hoření, přesto je stále běžně používaná v analytických laboratořích ZPP. To proto, že head-space metoda není často velmi úspěšná v případě sloučenin s vysokým bodem varu, které jsou silně vázány na matici [23].

Proces extrakce lze rozdělit do třech po sobě jdoucích kroků:

- 1) vytvoření extrahovatelné formy sledované látky - úprava vzorku
- 2) ustavení rozdělovací rovnováhy - vlastní extrakce
- 3) případná izolace stanovované látky z organické fáze – reextrakce, odpaření rozpouštědla

Rozpouštědlo je definováno jako látka se schopností rozpouštět (rovnoměrně v sobě rozptýlit částice jiných látek) pevné i kapalné látky, přičemž vznikají homogenní směsi - roztoky. Existuje celá řada rozpouštědel používaných pro ZPP: n-pentan, n-hexan, cyklohexan, dichlormethan, trichlormethan, sirouhlík, nebo diethylether.

Vhodná rozpouštědla by měla vykazovat následující charakteristiky:

- nízkovroucí
- velká schopnost získávání zbytků hořlavých kapalin (ZHK)
- žádné chemické interference (rozpuštění, atd.) se substrátem a ZHK
- nízká tendence k extrakci interferující složek z matrice
- bez kontaminace
- bezpečná
- levná

Bohužel, perfektní rozpouštědlo, které by splňovalo všechny tyto charakteristiky, neexistuje. Důležitou, ne-li nejdůležitější charakteristikou pro správný výběr rozpouštědla pro analýzy ZPP je polarita. Většina ZHK jsou povahou nepolární, proto se využívají pro ZPP především nepolární rozpouštědla, která nabízejí největší koeficient rozdělení, což znamená, že rozdělení ZHK mezi rozpouštědlem a matricí je ve prospěch rozpouštědla. Jedinou výjimkou tohoto pravidla je situace, kdy je ve vzorku přítomna polárnější hořlavá kapalina, jako ethylalkohol nebo aceton. V takovém případě je vhodné volit rozpouštědla s vyšší polaritou [24].

Největší výhodou kapalinové extrakce je, že umožňuje oddělení sloučenin s vysokým bodem varu od matrice. Na druhou stranu nevýhodou je nutnost použití vysoce čistých rozpouštědel, která jsou drahá a kromě analytu jsou také extrahovány i interferující látky, přítomné ve vzorcích z požářiště, které mohou nepříznivě ovlivňovat následné analýzy. Další nevýhodou je, že analyty jsou zředěné použitým rozpouštědlem pro extrakci, a jelikož extrakt musí být často čištěn a koncentrován, tyto kroky prodlužují dobu analýzy a zvyšují riziko sekundární kontaminace vzorku [23,24].

2.4.3 Head-space techniky

Extrakce plynem v rovnovážném uspořádání - tzv. head-space analýza - je v současnosti nejoblíbenější metodou pro identifikaci akcelerantů ze vzorků z požářiště. Tyto techniky jsou založeny na analýze chemického složení plynné fáze nad povrchem analyzovaného vzorku, který může být jak kapalným tak pevným. Nákladná rozpouštědla jsou zde tedy nahrazena vzduchem. Nezbytným předpokladem je však těkavost analytu. Technika zahrnuje jednoduchou přípravu vzorku a do samotného analyzátoru (GC) jsou dávkovány pouze páry, díky čemuž nedochází k akumulaci netěkavých komponent v chromatografu.

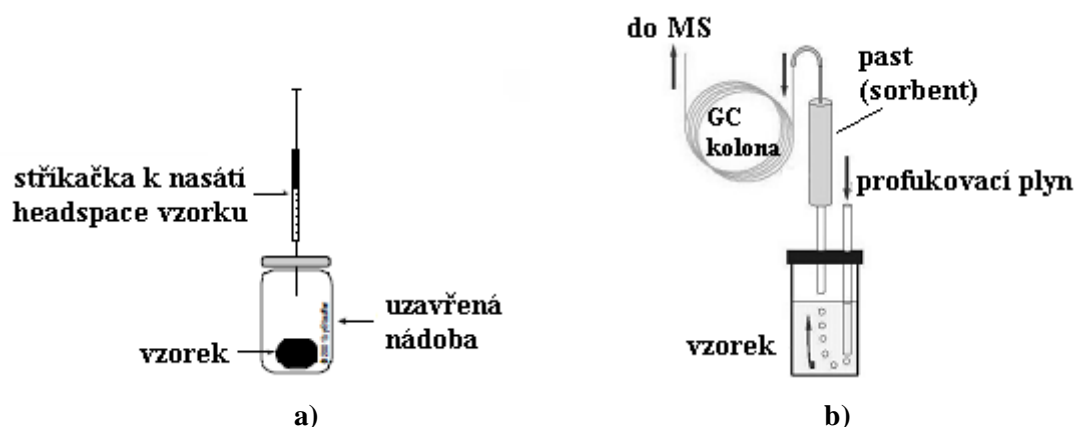
Existují dva obecné typy head-space techniky: *dynamická* (stripování) a *statická*. Při stripování se vnesené složky koncentrují vymražením nebo na adsorbentu. Při statickém uspořádání se buď dávkuje přímo rovnovážná plynná fáze, nebo se těkavé složky zakoncentrují na vhodné tuhé fázi.

2.4.3.1 Stripování

U stripování je parní fáze nad vzorkem neustále odváděna do analyzátoru pomocí proudu inertního plynu. Odvodem plynu je fázová rovnováha narušována a neustále dochází k jejímu obnovování. Takto mohou být těkavé složky postupně dokonale vymyty ze vzorku. V praxi se nejčastěji používá typ *Purge and Trap*, kdy jsou těkavé složky vynášeny plynem z kapalného vzorku a poté jsou zachyceny ochlazením anebo adsorpcí na vhodném adsorbentu, z něhož jsou následně buď tepelně desorbovány nebo extrahovány vhodným rozpouštědlem, a poté

jsou analyzovány plynovou chromatografií. Jako adsorbenty pro *Purge and Trap* se používají aktivní uhlí, PorapakQ, Tenax-GC a Amberlite XAD [28,29].

Nejdůležitější výhodou porézních polymerních adsorbentů je snadnost desorpce analytů z jejich povrchu, tepelná desorpce. Tento proces lze automatizovat, neboť zařízení pro automatické termální desorpce je v současnosti komerčně dostupný. Tento krok je často vybaven vymrazovacím modulem, který je určen pro zakoncentrování analytů. Zaostřování je prováděno před chromatografickou analýzou ke zvýšení účinnosti oddělení analytů [19, 36]. Hlavní nevýhodou polymerních adsorbentů je jejich slabá afinita k velmi volatilním, polárním analytům [23].

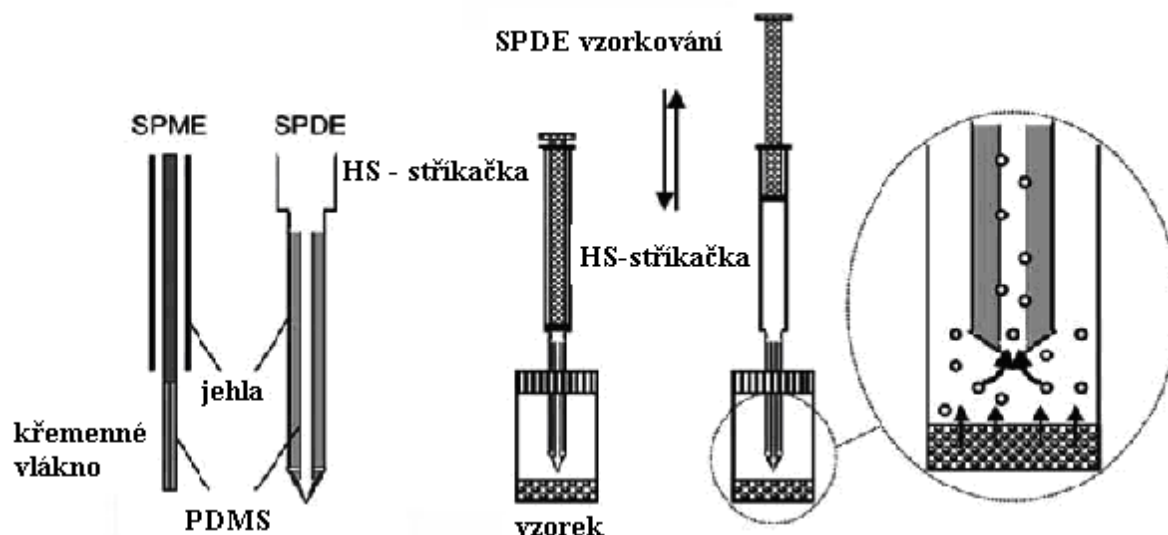


Obr.9 : Schematické nákresy head-space technik: a) přímá b) stripování

Poslední vývoj v dynamické HS je **dynamická extrakce pevnou fází** (*Solid phase dynamic extraction* -SPDE). Principem je opakované nasátí vzorku do stříkačky přes jehlu s vrstvou vhodné tuhé fáze (nejčastěji PDMS) na vnitřním povrchu (Obr. 10). Analyt je zachycen na sorpční vrstvičce a poté je tepelně desorbován přímo do GC. Výhodou je velké množství dostupných sorpčních materiálů, umožňujících analýzu těkavých i středně těkavých, polárních i slabě polárních látek. Velkou výhodou SPDE oproti mikroextrakci tuhou fází (SPME) je odolnost kapiláry. Narozdíl od křehkého SPME vlákna, zařízení SPDE je téměř nemožné mechanicky poškodit [28,30].

2.4.3.2 Statická head-space (analýza rovnovážné plynné fáze)

Statické head-space metody patří v dnešní době mezi nejpoužívanější analytické metody pro analýzy akceleračních hoření. Hlavní rozdíl mezi přímou vyhřívanou head-space metodou a statickou head-space s adsorbentem je odstranění ředění vzduchem, kde je využito vysoké afinity použitého adsorbentu pro zájmové analyty. Adsorbent je umístěna se vzorkem v uzavřené, vyhřívané nádobě a následující desorpce je provedena buď extrakcí rozpouštědlem, nebo tepelnou desorpcí.



Obr.10 : Schematická reprezentace SPME a SPDE zařízení, a průběh extrakce u SPDE [30]

A) Jednoduchá (přímá) head-space extrakce

Jak již název napovídá, jedná se o nejzákladnější head-space techniku. Jedná se o statickou metodu, která je založena na rovnováze těkavých látek mezi pevnou (zbytky z požíště) a plynnou fází. U přímé head-space techniky se provádí odčerpání části head-space do plynotěsné stříkačky, která je následně přímo vstříknuta do plynového chromatografu (obr. 9). Metody head-space se provádí většinou za zvýšené teploty, což má za následek zvýšení kinetické energie molekul, a to vede ke zvýšení přestupu těkavých složek do plynné fáze. Z tohoto důvodu je stříkačka zahřívána, aby nedošlo ke kondenzaci složek vzorku uvnitř stříkačky.

Hlavní nevýhodou přímé vyhřívané head-space metody je obecný nedostatek citlivosti a diskriminace výševroucích komponent [29].

B) Adsorpce na aktivní uhlí (ACS)

Tuto techniku zavedli Russell, Twibell a Home již v roce 1970 [31]. V těchto technikách jsou analyty adsorbované na tenký proužek z polymeru, který obsahuje aktivní uhlí. Proužek visí uvnitř nádoby se vzorkem tak, aby zůstal v kontaktu s plynnou fází, ale nedotýkal se vzorku. Po určité době (16 hodin při 60 °C) je pás vytažen a analyty se extrahují vhodným rozpouštědlem. Pokud je použito GC/FID je nejpříznivějším rozpouštědlem sirouhlík. Při finální analýze pomocí GC/MS je vhodnější méně toxické, ale stejně účinné rozpouštědlo, jako je například diethylether. Termální desorpce ACS je také možná [23,29,32]. ACS je považována za univerzální a nedestruktivní metodu. Vhodnou optimalizací metody, jako je velikost uhlíkového proužku, adsorpční doba případně teplota, můžeme účinně extrahovat akceleranty všech tříd, včetně velmi volatilních, polárních látek, jako je ethanol nebo aceton. Jsou známy ale i nedostatky této metody, z nichž nejvýznamnější se zdá být nedostatečná koncentrace sloučenin s vysokým bodem varu [23], což může vést k chybám v identifikaci hořlaviny. Významnou výhodou ACS je možnost dlouhodobého skladování adsorbentu s adsorbovanými látkami, bez významných ztrát analytů. Znamená to, že po

adsorpčním procesu, proužek uhlíku můžeme rozdělit na dva kusy – jedna část je desorbována a analyzována, a druhá uložena pro případné další analýzy [23].

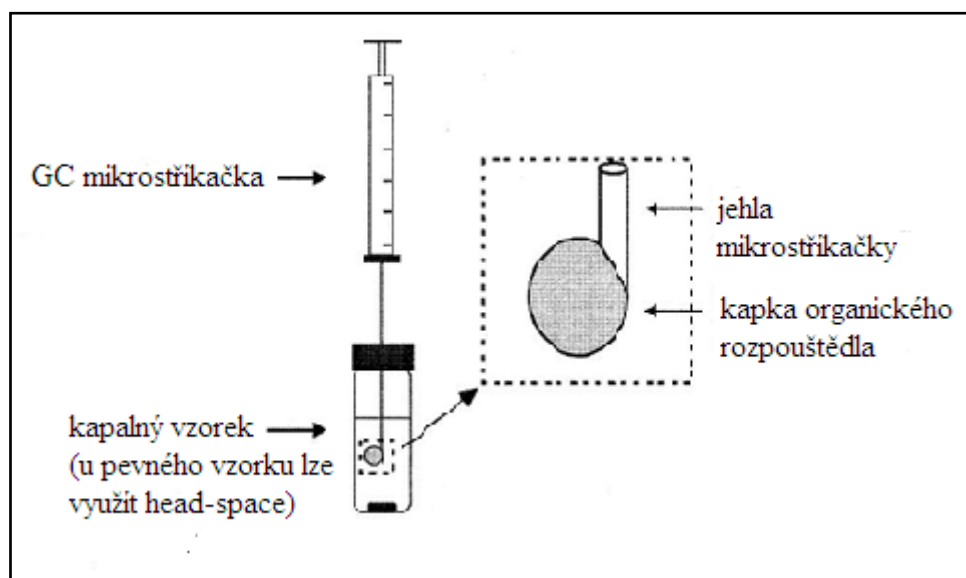
C) Mikroextrakce tuhou fází (SPME)

SPME metoda je jednoduchá a účinná sorpčně/desorpční technika pro koncentrování analytu. Jedná se o extrakci na tuhou fázi. Lze ji použít pro kvantitativní i kvalitativní analýzu. Velkou výhodou této techniky je časová nenáročnost a nepřítomnost organických rozpouštědel během sorpce. Sorpci analytu je možné provádět buď z parní fáze nad vzorkem, nebo přímou sorpcí ve vzorku po ponoření (více v kapitole 2.5).

D) Mikroextrakce kapalnou fází (SDME – Single Drop Microextraction)

SDME vyvinuli v roce 1996 pánové Jeannot a Cantwell [33]. Jedná se o velmi snadnou, levnou, rychlou a téměř bezrozpouštědlovou metodu zakoncentrování analytu. SDME je založena na extrakci analyzované látky do kapky rozpouštědla, které je vytlačeno z jehly mikrostríkačky, na jejímž konci se utvoří kapička rozpouštědla. V SDME dochází k rozdělení extrahované látky mezi dvě nemísitelné fáze a dělicí schopnost metody je dána selektivní rozpustností látek v rozpouštědle. Množství extrahovaného analytu závisí na hodnotě rozdělovací konstanty. U SDME odpadá proces desorpce analytu z extrakční fáze a SDME používá pro každou analýzu vždy nové rozpouštědlo.

U SDME lze ovlivnit selektivitu extrakce typem rozpouštědla a objemem kapky. Mezi výhody techniky SDME patří její vysoká citlivost, což umožňuje minimalizaci vzorku a extrakci analytu z vysoce znečištěných vzorků. Další výhodou je odstranění možných paměťových efektů, které se objevují při SPME. SDME nemá paměťové efekty, protože je používána vždy nová kapka rozpouštědla [33,34,35].

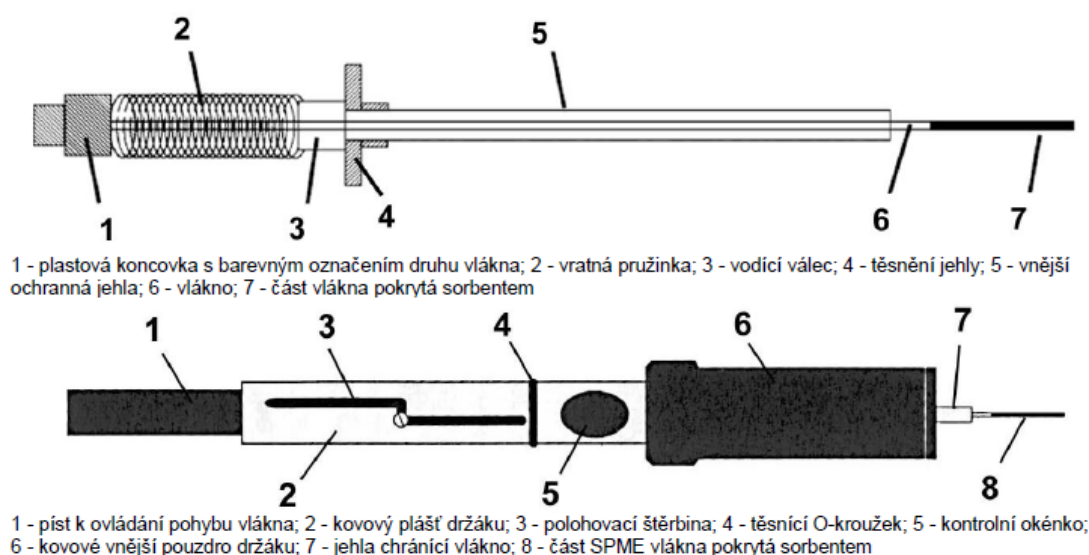


Obr. 11: Schématický náčrt SDME techniky

2.5 Mikroextrakce tuhou fází (SPME)

Mikroextrakce tuhou fází (SPME) patří k moderním technikám přípravy vzorku, jejíž hlavní předností je eliminace použití organických rozpouštědel a minimální doba přípravy malého množství vzorku. Technika byla vyvinuta začátkem 90. let 20. století Januszem Pawliszynem a jeho spolupracovníky na Universitě Waterloo v kanadském Ontariu a během několika málo let se rozšířila do mnoha světových laboratoří. První publikace popisující SPME aplikace v ZPP byla zveřejněna v roce 1995 [23].

Jedná se o metodu nepoužívající rozpouštědla, založenou na sorpci na křemenné vlákno pokryté vhodnou stacionární fází s využitím adsorpčních či absorpčních procesů. Samotný proces je dvoustupňový, kdy prvním krokem je rozdělení analytu mezi matici a stacionární fází na vlákne a druhým následná desorpce z vlákna v proudu nosného plynu ve vyhřátém injektoru plynového chromatografu (tepelná desorpce), nebo v proudu mobilní fáze v upraveném injektoru kapalinového chromatografu (rozhraní SPME/HPLC). Sloučeniny jsou následně separovány na analytické koloně a detekovány příslušnými detektory.



Obr.12: Nákrasy SPME vlákna a držáku SPME vlákna

Při použití SPME je nejkritičtější parametrem extrakční čas. Extrakce trvá většinou 15 – 20 minut, ale může být kratší než 30 sekund [36]. Extrakce z prostoru head-space je obvykle kratší než v případě, kdy se používá extrakce ponořením do vzorku. SPME produkuje přijatelné, identifikovatelné chromatogramy od pouhých 0,04 μl benzínu, což je podstatně menší objem, než je běžný limit pro pasivní head-space vzorkování, 0,1 μl [37].

2.5.1 Princip mikroextrakce tuhou fází

Na rozdíl od klasických extrakčních metod není analyt extrahován ze vzorku v co nejvyšší koncentraci, ale pouze do dosažení rovnovážného stavu. Z hlediska fyzikálně chemického je rovnovážný stav SPME techniky závislý na koncentraci analytu ve vzorku a na typu a tloušťce polymeru, který pokrývá křemenné vlákno. Množství sorbovaného analytu závisí také na distribuční konstantě. Distribuční konstanta obecně vzrůstá s rostoucí molekulovou hmotností a bodem varu analytu [36,37]. Selektivitu extrakčního procesu lze ovlivnit typem

polymeru pokrývajícím vlákno. Obecně platí, že těkavé látky vyžadují silnější vrstvu polymeru a slabší vrstva je účinnější pro sorpci středně těkavých analytů.

Účinnost extrakčního procesu a rychlost ustavení rovnováhy určuje hodnota rozdělovacího koeficientu K_{fs} . To je charakteristický parametr, který popisuje vlastnosti stacionární vrstvy a její selektivitu vůči cílovému analytu. Rozdělovací koeficient je vyjádřen jako koncentrace analytu ve stacionární fázi oproti koncentraci analytu ve vzorku:

$$K_{fs} = \frac{c_f}{c_s} \quad (1)$$

,kde c_f je koncentrace analytu ve stacionární fázi, c_s je koncentrace analytu ve vzorku.

Množství adsorbovaného analytu na povrch stacionární fáze po dosažení rovnováhy je vyjádřeno:

$$n = \frac{K_{fs} \cdot V_f \cdot C_0 \cdot V_s}{K_{fs} \cdot V_f + V_s} \quad (2)$$

,kde n = množství analytu adsorbovaného na vláknu

C_0 = počáteční koncentrace analytu ve vzorku

K_{fs} = rozdělovací koeficient pro analyt (polymer - vzorek)

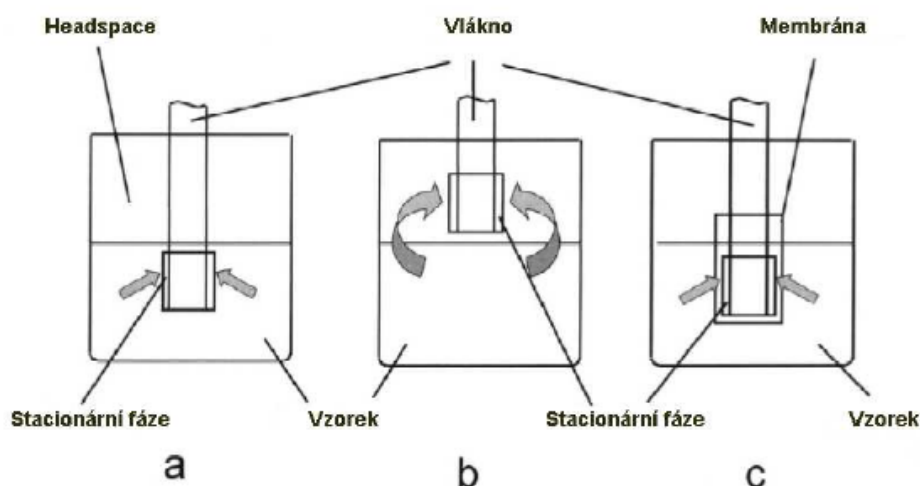
V_f = objem sorpční vrstvy (sběrná fáze)

V_s = objem vzorku

Z rovnice (2) vyplývá, že extrahované množství analytu je nezávislé na umístění vlákna v systému, pokud objem stacionární fáze, kapalné fáze vzorku i plynné fáze zůstává konstantní [29,36, 38].

Mikroextrakce na pevnou fázi může být provedena třemi základními metodami:

- přímá extrakce
- headspace extrakce (HS-SPME)
- membránová extrakce



Obr. 13: Techniky mikroextrakce na pevnou fázi [39]: a) přímá extrakce b) headspace c) membránová extrakce

V technice přímé extrakce je stacionární fáze na vlákne ponořena přímo do vzorku, kde dochází k adsorpci cílového analytu z matrice vzorku do stacionární fáze. Head-space

extrakce se využívá při extrakci těkavých analytů v plynných, kapalných i pevných maticích. Doba nutná k ustanovení rovnováhy pro těkavé analyty je kratší v režimu head-space než při přímé, neboť difúzní koeficienty v plynné fázi jsou o čtyři řády větší než v kapalném mediu [36, 39]. Použití membránové bariéry chrání vlákno proti poškození v případě analýzy velmi nečistých komplexních vzorků. Navíc použití vhodného materiálu pro membránu může přidat určitý stupeň citlivosti do extrakčního procesu. Z důvodu nutné difúze analytů přes membránu, je kinetika membránové extrakce podstatně pomalejší než pro přímou extrakci [39].

2.5.2 Stacionární vrstvy na vlákne

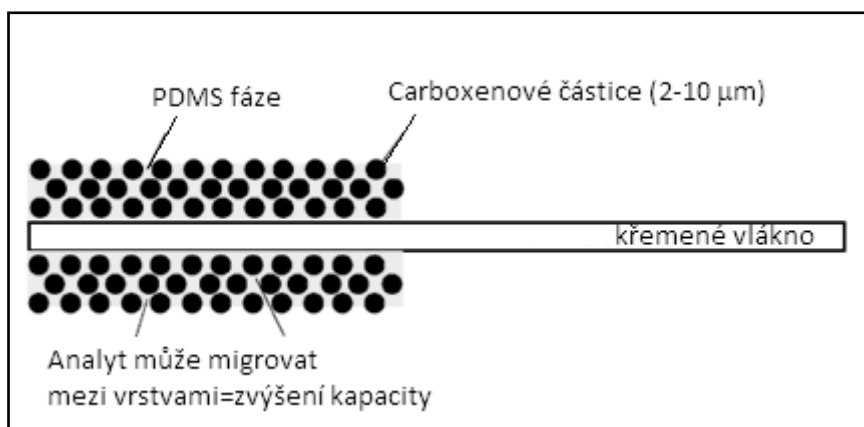
Jak už bylo výše řečeno, výběr vhodné stacionární vrstvy je velmi důležitý pro dosažení dobré selektivity stanovovaného analytu v procesu SPME. Na trh jsou vlákna dodávána od roku 1993 [36], a od té doby existuje celá řada vláken různých vlastností. Volba vlákna vychází především z jeho polaritě (viz. Tab. 4) a očekávaného extrakčního mechanismu. Prvními vrstvami použitými v SPME byly polydimethylsiloxan (PDMS) a polyakrylát (PA). PDMS je velmi stabilní polymerní stacionární vrstva schopná odolávat vysokým teplotám až okolo 300 °C. Polydimethylsiloxan je nepolární a díky své afinitě k nepolárním sloučeninám je vhodný pro analýzu BTEX sloučenin (benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny), těkavých organických sloučenin (VOCs) a některých pesticidů. Polyakrylát (PA) je pevná polymerní fáze, která extrahuje polárnější sloučeniny, jako jsou fenoly a jejich deriváty a některé pesticidy [23,36,40].

Tab. 4: Rozdělení vláken SPME podle polaritě [41]:

Nepolární vlákna
Polydimethylsiloxan (PDMS): 100µm, 30µm, 7µm
Polární vlákna
85µm Polyakrylát
65µm Carbowax-divinylbenzen StableFlex* (CW-DVB)
50µm CW-pryskyřice (CW-TPR)
Bipolární vlákna
65µm PDMS-DVB StableFlex
75µm Carboxen-PDMS StableFlex
55/30µm DVB-Carboxen-PDMS StableFlex
60µm PDMS-DVB (pouze HPLC)

* StableFlex – nový typ křemenného vlákna, obsahuje plast ke zlepšení mechanických vlastností vlákna

V současnosti se ale více využívají vrstvy, jako divinylbenzen (DVB), PDMS-DVB, carbowax-divinylbenzen (CW-DVB) nebo PDMS-carboxen. Tato vlákna jsou polárnější než PA, a jsou proto vhodné k extrakci organických sloučenin jako jsou alkoholy a ethery. PDMS-carboxenové vlákno (obr. 14), které bylo použito k vypracování mé práce, vykazuje větší potenciál pro extrakci organických sloučenin a také nabízí lepší výsledky při extrakci BTEX než u samotné PDMS vrstvy.



Obr. 14: Průřez Carboxen-PDMS vlákna [41]

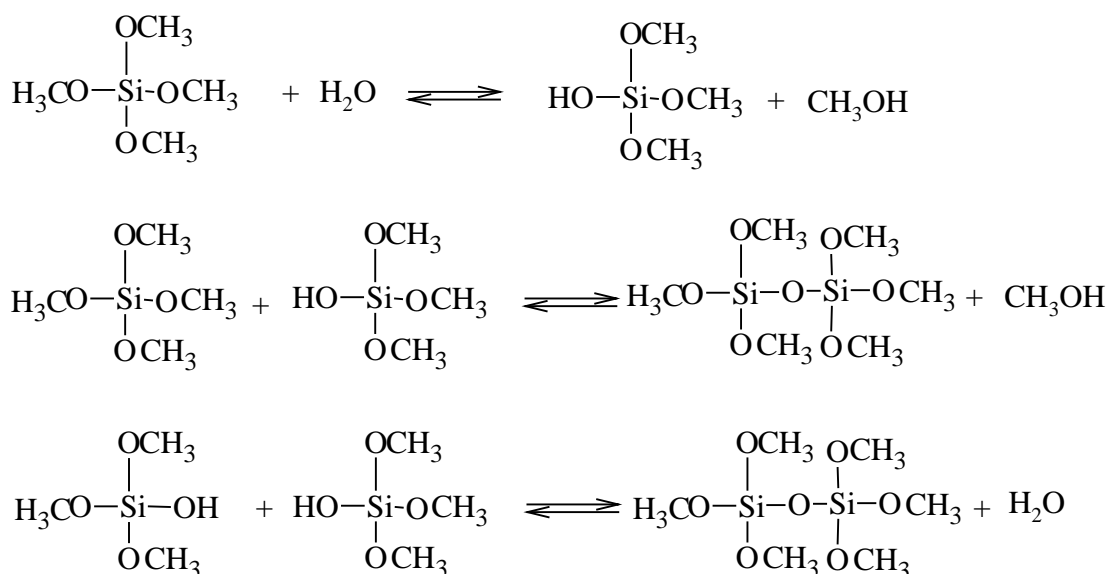
2.5.2.1 Vlákna SPME metodou sol-gel

V poslední době byly provedeny výzkumy na vytvoření nového SPME vlákna, které je účinnější než komerčně dostupná vlákna. Použití vláken SPME sol-gel technologie bylo vyvinuto již v roce 1997 (Chong), pro přípravu vláken se zvýšenou tepelnou stabilitou pro GC. V roce 2000 Wang a kolektiv vyvinuli SPME vlákno potažené polyethylenglykolem pomocí sol-gel techniky. V roce 2004 Yu a kolektiv vyvinuli nové SPME vlákna sol-gel technologie využívající allyloxidů silanu [29,43].

Principem sol-gel technologie je efektivní začlenění organické složky do anorganické polymerní struktury v roztoku za mírných teplotních podmínek. Obecně platí, že sol-gel proces, zahrnuje vývoj anorganických sítí prostřednictvím vzniku koloidní suspenze (sol) a gelaci na sol k vytvoření sítě v kontinuální kapalně fázi (gel).

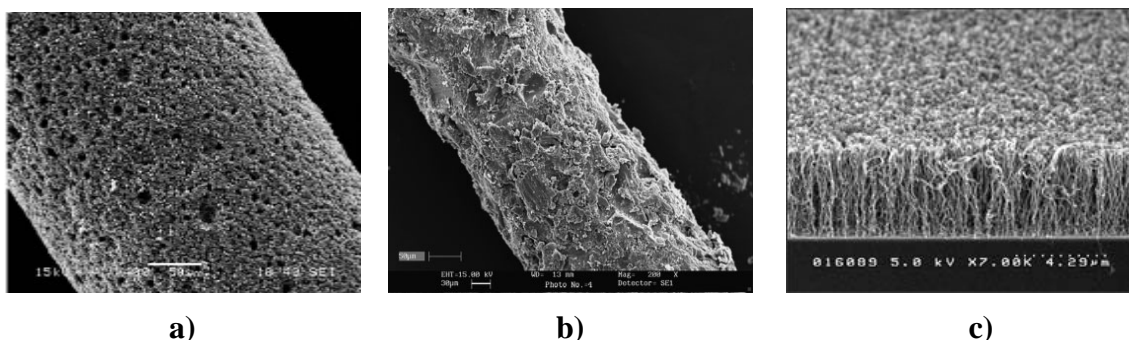
Ve studiích Umi K. Ahmada a Ali Sarafraz-Yazdiho byly zkoumány laboratorně-vyrobené vlákna připravené technologií sol-gel. Výsledky ukázaly, že sol-gel postup lze použít k přípravě SPME vláken pro ZPP s požadovanou selektivitou s uvážlivou volbou prekurzorů (alkoxidů). Tato vlákna jsou stabilní v různých typech organických rozpouštědel a také v kyselých a zásaditých roztocích, na rozdíl od komerčních SPME vláken. V práci Umi K. Ahmada bylo laboratorně připravené vlákno, obsahující oktyltriethoxysilan (C8-TEOS) a methyltrimethoxysilan (MTMOS) v molárním poměru 1:1, porovnáno s komerčními PDMS/DVB vlákny výsledky ukázaly, že laboratorně-vyrobené vlákna vykazovaly vyšší schopnosti extrakce akceleračních hoření (0,7 - 1,0 μ l), vyšší teplotní stabilitu (až 300 °C) a delší životnost (cca 200krát použití) [44].

Mezi výhody sol-gel metod patří hlavně nízká reakční teplota, těkavost prekurzorů (alkoxydů), která umožňuje získat výchozí látky o vysoké čistotě, dobrá rozpustnost výchozích látek a mírné reakční podmínky. Nevýhodou těchto procesů je vysoká cena a citlivost některých prekurzorů vůči vodě a kyslíku.



Obr. 15: Typické chemické reakce pro metodu sol-gel [43]

V dnešní době se vývoj vláken zaobírá cestou nanočástic. Uhlíkové nanotrubičky (CNTs) jsou novým typem uhlíkového materiálu, který díky své jedinečné struktuře vykazuje vynikající mechanické, tepelné vlastnosti a má velkou adsorpční plochu, která je činí potenciálně užitečnými jako sorbenty pro SPME [45].



Obr. 16: Detaily vláken SPME různých typů pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu v různém zvětšení [42,45]: a) carboxen-PDMS b) vlákno metodou sol-gel c) uhlíková nanotrubička

2.6 Analytické metody pro stanovení a charakterizaci hořlavých kapalin

Laboratorní možnosti pro detekci hořlavých kapalin se významně zlepšily od dob zavedení vyšetřování příčin požárů. Zlepšení jak v extrakčních technologiích, tak i v instrumentální schopnosti vedly ke zlepšení citlivosti a schopnosti rozlišovat různé třídy hořlavých kapalin. Historicky bylo použito k analýze ZPP několik typů analytických přístrojů. Avšak instrumentální metody jako nukleární magnetická rezonance, fluorescenční spektroskopie, ultrafialová spektrometrie či sekundární derivace ultrafialové spektrometrie se nikdy nepřiblížily úspěchu a výhodám plynové chromatografie pro analýzy ZPP. V současné době

se většina vědeckých kriminalistických laboratoří, provádějících analýzy zbytků hořlavých kapalin, spoléhá na plynovou chromatografii [42,46,47].

2.6.1 Plynová chromatografie

Metodu plynové chromatografie (GC) navrhli v roce 1941 Syngge a Martin a v roce 1955 byly uvedeny na trh první plynové chromatografy. Díky pokroku v technologii a elektronice se GC stala dobře zavedenou analytickou i preparativní technikou v různém odvětví.

Základní podmínkou GC je možnost převedení stanovovaných látek do plynné fáze při teplotě přesahující jen výjimečně 350 °C. Látky, které se nevypařují bez rozkladu, se před analýzou převádějí na těkavé deriváty.

GC je založena na rozdělování složek mezi dvě fáze, fází pohyblivou - mobilní a fází nepohyblivou - stacionární. Mobilní fází je plyn, nazývaný nosný plyn. Stacionární fáze je umístěna v chromatografické koloně. Kolonou se stacionární fází prochází stále nosný plyn. Vzorek se nanese (nastříkne) do vyhřívaného bloku (injektoru) a složky ze vzorku se sorbují na začátku kolony ve stacionární fází a pak desorbují čerstvým nosným plynem. Nosný plyn unáší složky vzorku postupně ke konci kolony a dělicí proces se neustále opakuje. Každá složka ze vzorku postupuje kolonou svou vlastní rychlostí závislou na distribuční konstantě složky. Nakonec látky postupně vycházejí z kolony v pořadí rostoucích hodnot distribučních konstant a vstupují do detektoru, kde se indikuje okamžitá koncentrace separovaných látek v nosném plynu. Signál detektoru je vhodně upraven a plynule se registruje. Výsledný grafický záznam závislosti signálu detektoru na čase se nazývá chromatogram. U chromatogramu je na ose y zaznamenána odezva detektoru a na ose x délkové jednotky nebo čas [48,49].

Plynné složky analyzované směsi mohou být separovány na koloně s pevnou (gas-solid chromatography, GSC), nebo kapalnou (gas-liquid chromatography, GLC) stacionární fází. Dějem určujícím dělení je při GLC hlavně rozpouštění složek v kapalině, při GSC pak jejich adsorpce na pevném účinném sorbentu.

Jak již bylo napsáno, analytická metoda plynové chromatografie je založena na opakovaném ustavení rovnovážného poměru koncentrace analytu mezi stacionární a mobilní fází, nazývaném rozdělovací koeficient K_D .

$$K_D = \frac{c_s}{c_m} \quad (3)$$

,kde c_s a c_m jsou rovnovážné koncentrace složky ve stacionární a v mobilní fází. K opakovanému ustavení dochází v důsledku unášení analytu nacházejícího se v mobilní fází na nový, analytem dosud neobsazený díl stacionární fáze.

Pro popis procesu dělení na koloně vytvořili Martin a Syngge teorii ideální chromatografie, založenou na představě kolony jako soustavy hypotetických pater. Měřítka účinnosti kolony, tzv. výškový ekvivalent teoretického patra H (též HETP), je definován vztahem

$$H = \frac{L}{n} \quad (4)$$

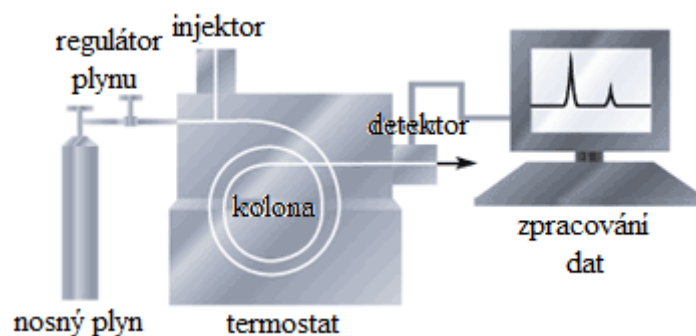
,kde L je délka kolony (obvykle v mm) a n je počet teoretických pater. Čím je hodnota H menší, tím je dělení účinnější. Hodnota H závisí na řadě vlivů; její závislost na rychlosti pohybu mobilní fáze u vystihuje tzv. van Deemterova rovnice, zjednodušeně

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (5)$$

,kde konstanta A zahrnuje vlivy tzv. vířivé (turbulentní) difúze, konstanta B vystihuje tzv. molekulovou difúzi a konstanta C se nazývá faktor odporu proti převodu hmoty, tj. proti difúzi mezi mobilní a stacionární fází [49].

2.6.1.1 Základní instrumentace

Plynová chromatografie je metoda, která má výsadní postavení v analýze těkavých látek. Mezi hlavní výhody této techniky patří jednoduché a rychlé provedení analýzy, účinná separace látek a malé množství vzorku potřebné k analýze. Zjednodušené schéma chromatografického systému je znázorněno na obrázku 17.



Obr. 17: Schematický náčrt GC

Hlavními částmi plynového chromatografu jsou: regulátor průtoku nosného plynu, injektor, separační kolona, termostat, a detektor. Kolonový prostor, injektor a většinou i detektor jsou nezávisle termostatovány.

Nosnými plyny jsou obvykle dusík, vodík, hélium nebo argon. Pro náplňové kolony se obvykle používá dusík, pro kapilární kolony je ideální vodík, ale z bezpečnostních důvodů se dává přednost dražšímu héliu. Volba nosného plynu je také ovlivněna i použitým detektorem. Nosný plyn musí být zvláště pro kapilární kolony zbaven stop kyslíku, který rychle oxiduje stacionární fázi a znehodnocuje kolonu. Regulátor průtoku slouží pro udržení konstantní průtokové rychlosti (nebo konstantního tlaku) nosného plynu v separační koloně během analýzy.

Dávkování plynného vzorku se do proudu nosného plynu provádí pomocí plynotěsné stříkačky nebo obtokovým dávkovačem, kapalně vzorky stříkačkou procházející septem. Pro zabránění kondenzace vzorku je důležité, aby teplota dávkovače přesahovala bod varu nejméně těkavé analyzované složky vzorku alespoň o 50 °C. Objem vzorku, který je možno přivést do separační kolony je velmi malý (řádově 0,01-0,1 µl podle zvoleného typu kolony). Na náplňové kolony se z vyhřívaného injektoru přivádí celý objem nástřiku, na kapilární kolony s malou kapacitou se nejčastěji odvětvuje malý podíl nástřiku pomocí děliče, obvykle v poměru 1: 10 až 1: 200, větší část vzorku je odváděna mimo kolonu[49].

K dávkování těkavých látek se často používá technika zvaná head-space. Při tomto způsobu se plynotěsnou stříkačkou odebírají a nástřikují nasycené páry nad vzorkem v uzavřené nádobce. Výhodou této techniky je absence píku rozpouštědla a selektivní odběr těkavých složek z matric, jejichž netěkavé složky by rychle znehodnocovaly kolonu.

V plynové chromatografii se používají *náplňové* nebo *kapilární* kolony. Náplňové kolony jsou trubice o průměru 2 až 5 mm obsahující adsorbent nebo nosič se zakotvenou kapalnou fází. Délka náplňových kolon bývá od desítek centimetrů do několika metrů a zhotovují se ze skla nebo nerezové oceli. Kapilární kolony se vyrábějí z křemenného skla a kvůli pevnosti

jsou potaženy filmem polyimidu. Délka kapiláry bývá v rozmezí 10-100 m, ale mohou být kolony kratší i delší. Vnitřní průměr bývá typicky 0,25 mm. Vnitřní stěna kapiláry je pokryta stacionární fází. V případě GLC chromatografie je pokryta filmem kapaliny, který představuje vlastní stacionární fází. Tloušťka filmu bývá typicky 0,20 nebo 0,25 μm . Právě chemické vlastnosti látky, která tvoří film (zejména polarita), zcela zásadně rozhodují o tom, jaké směsi je možno na dané koloně rozdělovat na jednotlivé složky.

Obecně se u expertíz ZPP používají nepolární kolony pro analýzy HK vzhledem k nepolární povaze uhlovodíků. Při použití nepolární kolony, je separace uhlovodíků založena na bodech varů jednotlivých sloučenin.

Pro plynovou chromatografii existuje více různých typů detektorů. Volba detektoru závisí na aplikaci a na cíli analýzy. Jednotlivé typy detektorů se liší jak principem funkce a konstrukcí tak i selektivitou, citlivostí a mezí detekce. V současnosti nejčastěji používaným univerzálním detektorem je *plamenově ionizační detektor (FID)*. Tento detektor je dosti univerzální, má dobrou citlivost a dobrou mez detekce (až 10^{-12} g/ml).

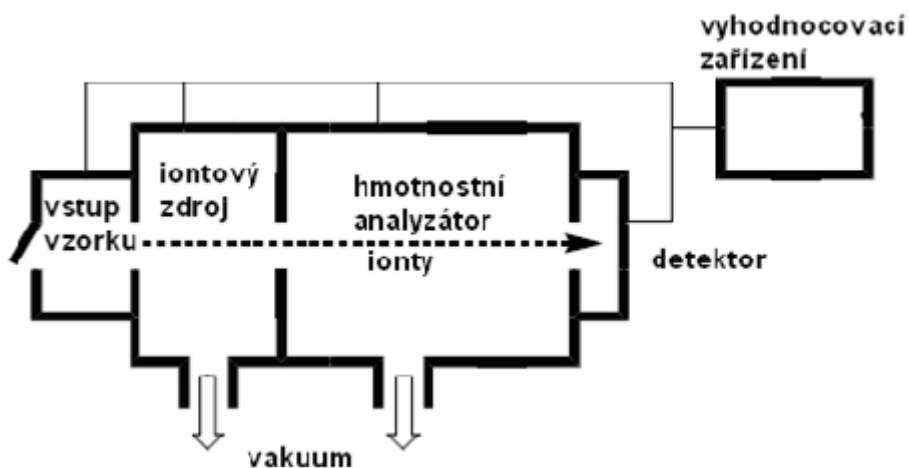
V současnosti se ve spojení s plynovou chromatografií stále častěji používají spektrometrické detektory, umožňující získat přímou informaci o struktuře separovaných látek. Komerčně dostupný je hmotnostní detektor a infračervený spektrometrický detektor. Oba typy detektorů poskytují odpovídající hmotnostní nebo infračervená spektra, na jejichž základě je možno určit strukturu detekovaných látek.

2.6.2 Hmotnostní spektrometrie

Plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (mass spectrometry, MS) se stala nepochybně hlavní technikou pro analýzu HK. V současnosti je GC/MS běžnou analytickou metodou, která kombinuje vysokou separační schopnost kapilární plynové chromatografie s detekcí vysoce specifickou pro daný analyt a zároveň umožňující získání informace o struktuře neznámých látek. Hlavní výhodou GC/MS je schopnost zobrazení hmotnostního spektra pro každý chromatografický pík a sledování vybraných iontů, které jsou charakteristické pro určitou chemickou látku. Informace poskytnuté hmotnostním spektrometrem jsou v mnoha případech dostatečné pro jednoznačnou identifikaci neznámé chemické sloučeniny.

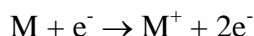
Principem MS je separace molekulárních iontů a iontových fragmentů, vytvořených některou z ionizačních technik, v magnetickém nebo vysokofrekvenčním elektrickém poli. Druhy vzniklých fragmentů a jejich zastoupení jsou pro danou látku charakteristické a umožňují její identifikaci.

Hmotnostní spektrometr se skládá z iontového zdroje, analyzátoru, detektoru a registračního zařízení. Soustava vývěv udržuje uvnitř systému velmi nízký tlak, obvykle 10^{-4} až 10^{-5} Pa, nutný k nerušenému průletu částic a k omezení sekundárních reakcí mezi ionty a mezi ionty a molekulami.



Obr. 18: Schéma hmotnostního spektrometru [50]

Vzorek látky je vnášen do první části spektrometru, do *zdroje iontů*, kde dochází k její ionizaci. Vstup spektrometru může být studený nebo horký, přímý, chromatografický nebo membránový. Nejběžnějším způsobem tvorby iontů je ionizace nárazem elektronů (electron impact, EI). Potřebné elektrony s energií volitelnou obvykle v rozmezí 10 až 90 eV (nejčastěji 70 eV, kvůli vyhledávání v knihovných spekter) jsou emitovány ze žhavené wolframové katody, anodou je těleso ionizační komory. Nárazem elektronu na molekulu M dojde k odštěpení valenčního elektronu a vzniku molekulárního iontu M^+



obvykle i k rozštěpení molekuly na fragmenty



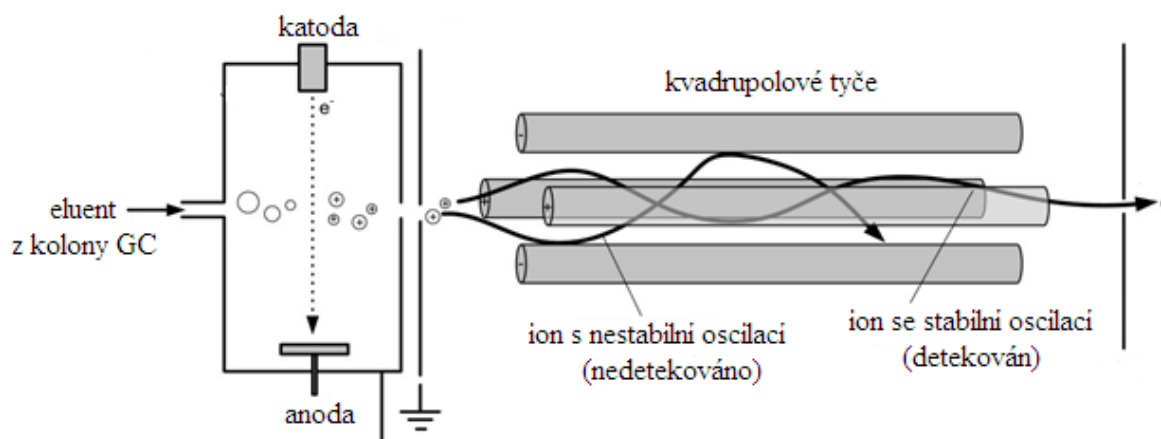
Také molekulární ion se může štěpit na fragmenty, často několika různými způsoby, může docházet k přesmykům v jeho vnitřní struktuře, méně stálé fragmenty se mohou dále rozpadat, mohou vznikat vícenásobně nabitě ionty apod.. Výsledná směs iontů je kladným potenciálem komory a systémem pomocných elektrod zaváděna ve formě iontového svazku do analyzátoru. Výsledkem všech těchto procesů je velmi komplexní hmotnostní spektrum.

Často se také používá některé z „měkkých“ technik ionizace, které obvykle poskytují jednodušší hmotnostní spektrum, většinou s výrazným či jediným píkem molekulárního resp. pseudomolekulárního iontu $[MH]^+$. Při chemické ionizaci (CI) je ionizační komora stejná jako při EI, je v ní však udržován poměrně vysoký tlak (kolem 100 Pa) reakčního plynu (methanu, amoniaku, isobutanu). Elektrony emitované z katody narážejí prakticky jen na nadbytek molekul reakčního plynu za vzniku iontů, které teprve nárazem ionizují molekuly stanovené látky M [48,49,50].

K získání hmotnostního spektra je zapotřebí zjistit, jaké fragmenty vznikly a jaké je v souboru fragmentů jejich zastoupení. Toho lze dosáhnout několika způsoby v druhé části spektrometru, *analyzátoru*:

- fragmenty vyletující z iontového zdroje vstupují do trubice magnetického separátoru, kde se v magnetickém poli jejich dráhy zakřívují. Poloměr dráhy závisí na rychlosti fragmentu, a proto se v trubici vytvoří několik svazků, které vždy obsahují fragmenty o stejné hodnotě m/z . Změnou urychlovacího napětí v iontovém zdroji nebo změnou intenzity magnetického pole lze měnit poloměry drah jednotlivých svazků tak, aby dopadaly na detektor postupně;

- fragmenty z iontového zdroje vstupují do kvadrupólového filtru (obr.19), na jehož elektrody je vloženo takové napětí, aby filtrem mohly k detektoru proletět pouze fragmenty o určité hodnotě m/z , ostatní fragmenty ze souboru jsou zachyceny na elektrodách. Změnou napětí na elektrodách filtru se dosahuje toho, že postupně mohou proletět filtrem fragmenty o jiných hodnotách m/z a dopadnout na detektor;
- fragmenty o různé hodnotě m/z potřebují k překonání vzdálenosti od iontového zdroje k detektoru různou dobu, kterou lze měřit tzv. TOF detektorem (Time-Of-Flight).



Obr. 19: Schéma kvadrupólového analyzátoru

Detektorem registrujícím separované ionty je obvykle otevřený fotoelektrický násobič, zesilující signál sérií dynod, nebo tzv. Faradayův pohár.

Na záznamu spekter je na ose x vynesena hodnota m/z , na osu y se vynášejí intenzity signálů jednotlivých iontů. Ty jsou obvykle normalizovány na nejintenzivnější signál tzv. základního iontu, jemuž se přiřazuje hodnota 100 %, zastoupení ostatních iontů se pak vyjadřuje v % základního iontu.

2.6.3 Nové analytické metody

Během posledních let, bylo aplikováno mnoho různých technik na analýzy vzorků z požářiště pro detekci hořlavých kapalin, jak je znázorněno v tabulce 5. Některé z těchto technik byly úspěšné a v dnešní době jsou široce využívány, jiné neprošly validací postupu a nejsou tedy vhodné pro analýzu ZPP. A poslední skupina technik, které jsou stále ve vývoji a mohou představovat budoucnost pro analýzy požárních vzorků.

Jak již bylo dříve napsáno, plynová chromatografie (GC) a plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie (GC/MS), jsou v současné době jediné analytické techniky validované pro analýzu ZPP. Dále budou ve stručnosti popsány dvě techniky, které již ukázaly různé přínosy pro analýzu zbytků hořlavých kapalin a s největší pravděpodobností představují budoucnost analýz ZPP.

Tab. 5: Analytické techniky využívané pro ZPP [46]

Validované a rutinně používané analytické metody

Plynová chromatografie GC-FID

Plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie GC-MS

Analytické metody ve vývoji k využití pro ZPP

Dvou-dimenzionální plynová chromatografie s analyzátozem doby letu GC x GC-TOFMS

Iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací FT-ICR

Plynová chromatografie s detekcí pomocí infračervené spektrometrie GC-FTIR

Plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie/ hmotnostní spektrometrie GC-MS/MS

Analytické metody pro speciální využití

Plynová chromatografie-izotopová hmotnostní spektrometrie GC-IRMS

(spíše se využívá na zjištění původu hořlavých kapalin, ropy)

Chromatografie na tenké vrstvě TLC

Ultrafialová spektroskopie plynné fáze VPUVS

Analytické metody, které nenašly uplatnění u ZPP

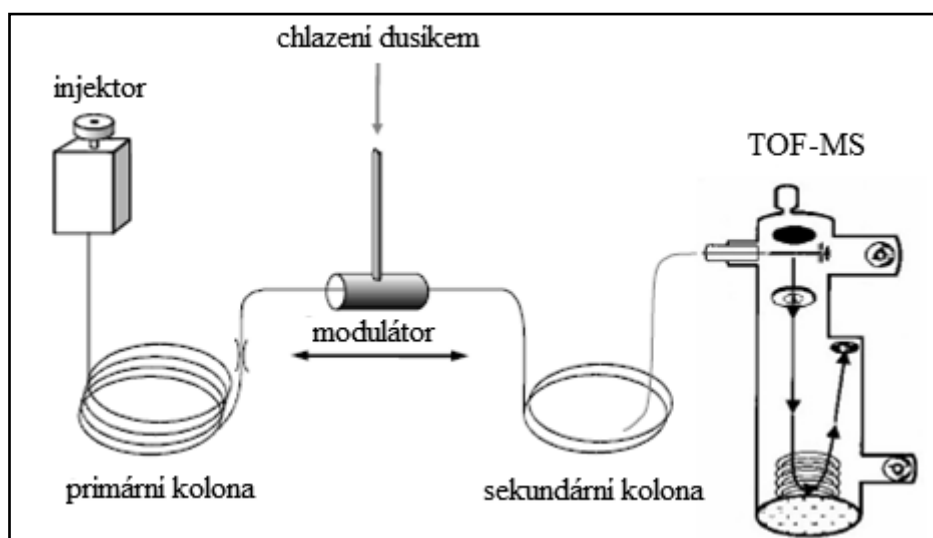
Nukleární magnetická rezonance NMR

Derivační ultrafialová spektroskopie

2.6.3.1 Dvojdímenzionální plynová chromatografie

Kompletní dvojdímenzionální plynová chromatografie (GC×GC) je technika, kterou je ideálně použít na separaci komplexních směsí těkavých a polo-těkavých látek. GC×GC nachází uplatnění v mnoha oblastech vědy, včetně: petrochemie, lékařství, rozborů potravin, chuťových a vonných látek, kriminalistiky, tak i životního prostředí.

Technika GCxGC byla vyvinuta v roce 1990 profesorem Johnem B. Phillipsem a jeho studentem Zaiyou Liu [46]. Využívá dvou kolon s odlišnou selektivitou (např. nepolární x polární) spojených prostřednictvím tzv. modulátoru. Modulátor zadržuje a znovu "vstřikuje" eluent z primární na sekundární kolonu. Na sekundární, velmi úzké a krátké koloně, probíhá "blesková" separace v řádech několika sekund, která je dokončena dříve než je provedena další modulace. Každý pík eluující se z primární kolony je modulován několikrát, čímž je zachováno chromatografické rozlišení z první dimenze. Výsledkem je kompletní separace vzorku dvěma odlišnými mechanismy, tj. ve dvou dimenzích.

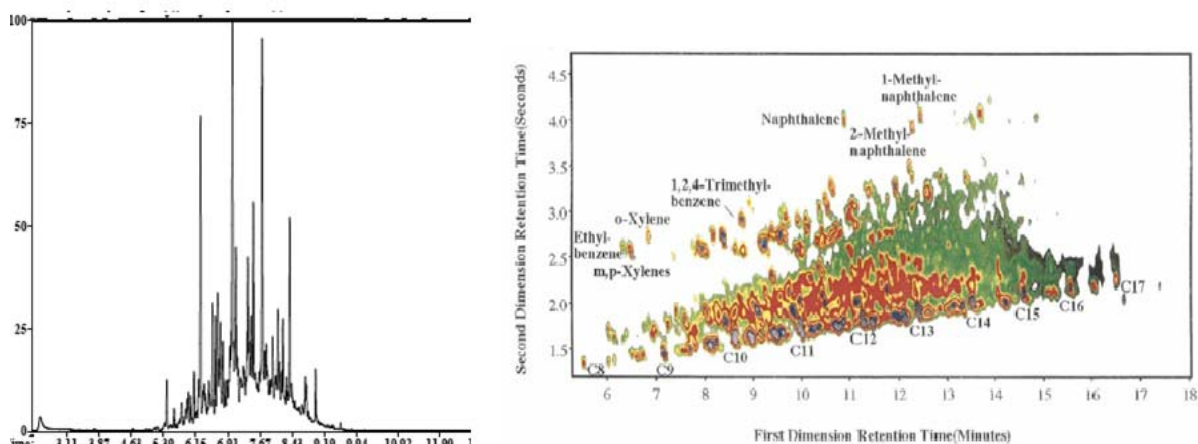


Obr. 20: Schematický náčrt GCxGC-TOFMS

Protože druhá chromatografická separace se provádí pouze několik sekund, je nutné použít detektor s dostatečně rychlým skenováním. Tyto nároky splňuje hmotnostně spektrometrický detektor na principu doby letu (time-of-flight, TOF). Z iontového zdroje jsou pozitivně nabitě ionty urychlovány "push plate" elektrodou směrem do letové trubice s frekvencí 5000/s. Iontová optika v letové trubici usměrňuje dráhu iontů a filtruje pozadové ionty, např. rozpouštědla, nosného plynu či nečistot. Ionty vstupují do letové trubice s konstantní kinetickou energií a pohybují se rychlostí závislou na své hmotnosti ($E_k=1/2 mv^2$), takže dochází k jejich separaci. Průletový analyzátor je vybaven reflektorem, iontovým zrcadlem, který kompenzuje drobné rozdíly v kinetické energii iontů stejné hmoty, a tak přispívá ke zvýšení hmotnostního rozlišení. Ionty jsou detekovány MCP detektorem (micro-channel plate), který poskytuje velkou plochu povrchu a díky systému kanálků poskytuje maximální přesnost detekce iontů v čase a tím i maximální hmotnostní rozlišení [52].

Hlavní výhodou GCxGC ve srovnání s konvenčními metodami GC je zvýšení citlivosti a rozlišovací schopnosti, a to o faktor deset, díky ortogonálnímu dělení a modulátoru. GC-MS analýza benzínu ukazuje přibližně 700 analytů, technikou GCxGC-TOFMS asi 1 250 analytů [46]. Zvýšení citlivosti je způsobeno skutečností, že většina modulátorů svojí funkcí docílí vzniku úzkých pásem eluátu, a tím zlepšení signálu a zároveň oddělení tzv. koeluovaných materiálů z analytu v zájmu snížení šumu. Na základě této charakteristiky, tato technika nejen zjednodušuje postupy přípravy vzorku, ale také přináší vyšší citlivost, a to přináší nejvhodnější řešení pro analýzu cílových látek ve složitých maticích, stejně jako pro detailní charakterizace vzorků.

GCxGC-TOFMS nabízí velmi slibnou budoucnost v analýze zbytků hořlavých kapalin. V současné době probíhají validační studie [46], a jakmile se dokončí a náklady na pořízení této techniky klesnou na přijatelnou hodnotu, je pravděpodobné, že laboratoře ZPP budou přecházet na tento druh nástroje.



Obr. 21: Porovnání chromatogramů petroleje (TIC) tradiční technikou GC-MS (detekováno 678 analytů) a technikou GCxGC-TOFMS (detekováno 1246 analytů)[46]

2.6.3.2 Tandemová hmotnostní spektrometrie (GC-MS/MS)

Tandemovou hmotnostní spektrometrií se označuje spektrometrie využívající více analyzátorů, které pracují téměř nezávisle. Hlavní výhody tandemové hmotnostní spektrometrie se prokázaly u identifikace látek ze směsí, při bližší charakterizaci analyzované látky a u studia struktur iontů.

Existuje celá řada tandemových přístrojů, které můžeme rozdělit do tří skupin. *Sektorové přístroje*, skládající se z různého počtu magnetických a elektrických analyzátorů, *kvadrupólové tandemové spektrometry*, skládající se ze separačních a kolizních kvadrupólů, a přístroje založené na *uchovávání iontů*, tj. iontová past a cyklotronová rezonance iontů pracující v tandemovém módu [54].

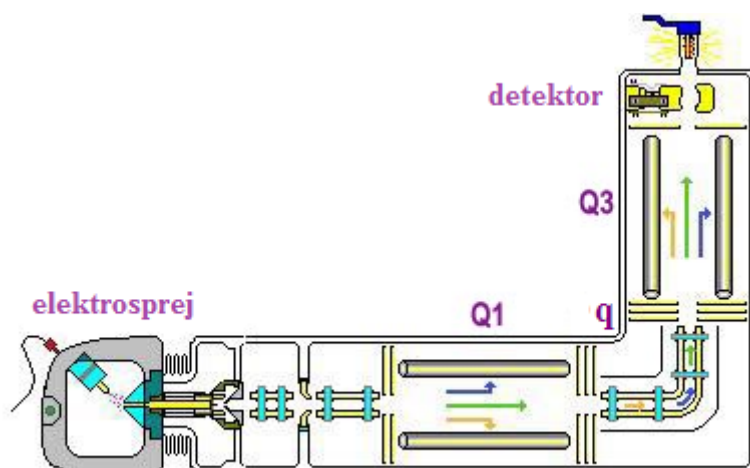
Tandemová hmotnostní spektrometrie (MS/MS) prošla velkým vývojem během osmdesátých let 20. století, kdy profesor Wolfgang Paul vyvinul nové způsoby využití kvadrupólové iontové pasti (Paul trap). O rozvoj techniky GC-MS/MS v ZPP se snažilo již několik výzkumníků od roku 1990 [46], ale bohužel tato technika nepřinesla příliš velké zlepšení oproti jednoduché GC/MS a navíc ukazovala některé nevýhody, jako snížení specifity. V dnešní době se tato technika používá jako sekundární analýza, pro potvrzení málo kontaminovaných nebo velmi zvětralých vzorků. V podstatě pro takto obtížnější vzorky běží GC-MS/MS souběžně s GC/MS od roku 1997 [55].

V současné době jsou laboratoře, provádějící expertízy ZPP, využívající techniku MS/MS, vybaveny především technologií trojitého kvadrupólu a iontové pasti [46]. Trojitý kvadrupólový analyzátor (QqQ) se skládá ze tří jednoduchých kvadrupólů. První kvadrupól (Q1) pracuje tak, že izoluje prekurzor (mateřský iont). Prekurzor je důležitý při určování molekulové hmotnosti. Druhý kvadrupól (q) pracuje v režimu iontového vodiče a slouží jako kolizní cela. V důsledku srážek s molekulami kolizního plynu (He, Ar, N₂) dochází ke kolizně indukované disociaci (CID) za vzniku fragmentů (produktových iontů). Fragmenty jsou pak analyzovány ve třetím kvadrupólu (Q3), který je nastaven na měření celého rozsahu m/z (Obr. 22). Výše uvedené skenování vede k lepší citlivosti (menší množství vzorku) a selektivitě. S rostoucí citlivostí a selektivitou roste také rychlost analýzy, což přináší vyšší produktivitu práce v laboratoři.

Shrnuté výhody QqQ oproti jednoduchému kvadrupólu [56]

- velmi nízké detekční limity
- multi-target screening metody
- SIM metoda (lepší kvalitativní i kvantitativní výsledky)
- eliminace „chemického“ šumu
- použití menšího množství vzorku k účinné separaci
- menší nároky na přípravu vzorků
- umožňuje použití kratších kolon k rychlejší analýze

Předností technologie iontové pasti je možnost provádět GC-MSⁿ, kde jediná iontová past slouží zároveň jako hmotnostní analyzátor i kolizní cela. Tato výhoda ale u ZPP nepřináší žádné výhody. V současné době dochází k přechodu od klasické iontové pasti (sférická) k pastím lineárním. Nejvýznamnějšími výhodami lineární pasti, ve srovnání se sférickou, jsou výrazně účinnější akumulace iontů, vyšší iontová kapacita a tím i vyšší dynamický rozsah.



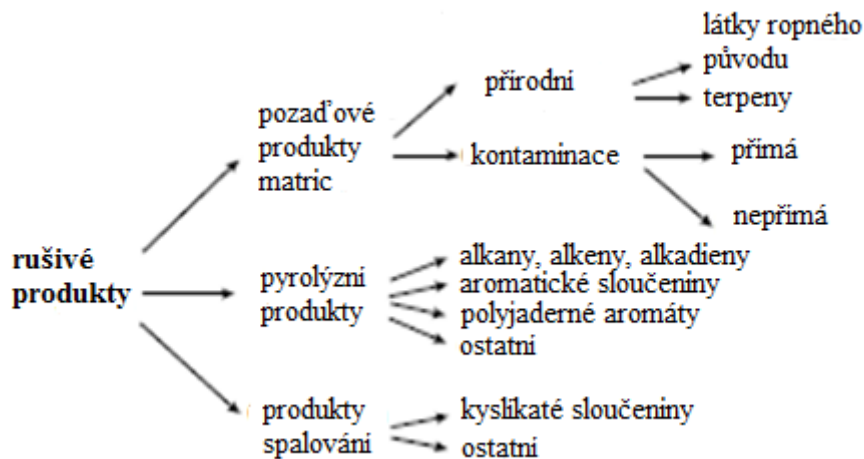
Obr.22: Schematický náčrt trojitého kvadrupólu (QqQ)

Hlavní výhodou GC-MS/MS je zvýšená schopnost filtrovat nežádoucí složky, minimalizace příspěvků matric, což vede k významnému zvýšení celkové citlivosti. MS/MS technika disponuje také velmi nízkými detekčními limity a možností analýzy složitějších matric. Bylo prokázáno, že technika GC-MS/MS může být schopna identifikovat zbytky akceleraantů v případech, kdy identifikace pomocí GC-MS nebyla možná [46,55].

2.7 Pyrolýza materiálů

Zatímco extrakce ZHK ze vzorků z požářiště a jejich chromatografické analýzy jsou relativně jednoduché postupy, interpretace výsledků vyžaduje velké zkušenosti. To je způsobeno především přítomností rušivých produktů v analyzovaných vzorcích. Tyto produkty mohou maskovat sloučeniny, které jsou typické pro danou HK, a způsobují v některých případech interpretaci dat velmi obtížnou, v nejhorším případě zcela chybnou. Proto by každý vyšetřovatel měl mít nejen databázi akceleraantů hoření, ale také databázi spálených materiálů. Malá databáze takovýchto materiálů se nachází na portálu amerického Národního Centra pro soudní vědu [57].

Tyto rušivé produkty pocházejí z různých zdrojů. Jedním zdrojem jsou samotné matrice vzorků, dalším zdrojem jsou produkty tepelného rozkladu uvolněné při spalování substrátu (matrice).



Obr 23: Zdroje rušivých produktů [58]

Produkty spalování

Spalování je velmi složitý jev a je často popisován jako „řetězová reakce“. Pokud jsou podmínky ideální, bude spalování úplné a produkty budou zcela převedeny na CO_2 a H_2O . Při neideálních podmínkách vznikají produkty nedokonalého spalování. Jelikož tyto produkty ale obvykle nejsou podobné těm nalezeným v ZHK, pro vyšetřovatele ZPP tudíž nejsou důležité.

Produkty pyrolýzy

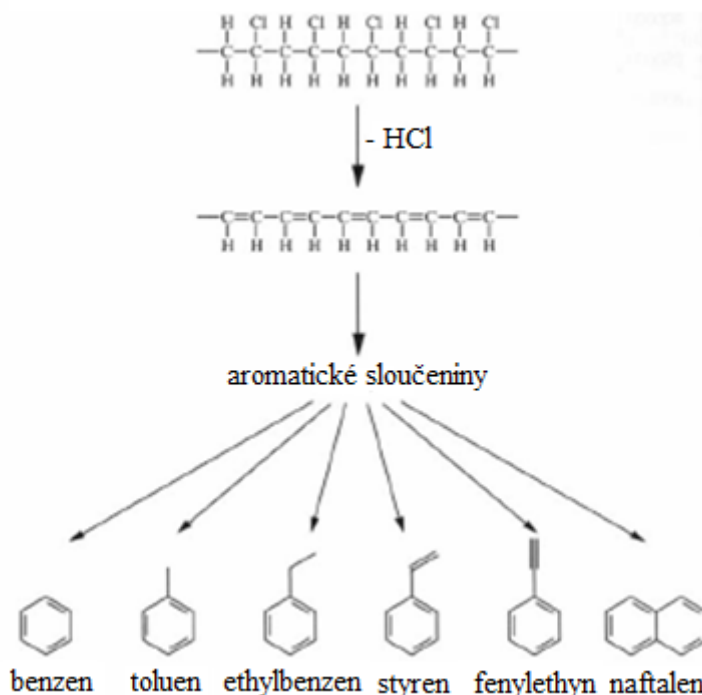
Další kategorií produktů vzniklých z matrice vystavené teplu jsou pyrolýzní produkty. Pyrolýzu lze definovat jako termický rozklad látek na nízkomolekulární sloučeniny za nepřístupu médií obsahujících kyslík. Podstatou pyrolýzy je ohřev materiálu nad mez termické stability přítomných sloučenin. To vede k jejich štěpení až na stále nízkomolekulární produkty a tuhý zbytek [58,59].

Pyrolýza obecně probíhá při teplotách mezi 500 – 800 °C. K degradaci materiálů ale dochází i za nižších teplot (100 - 300 °C), ale tento jev je spíše označován jako tepelná degradace než pyrolýza [59].

2.7.1 Proces pyrolýzy

K pyrolýze polymerních materiálů běžně dochází pomocí různých mechanismů degradace. Zjednodušeně můžeme tyto mechanismy popsat následovně:

Při ohřevu uhlovodíkové molekuly přijímá molekula energii a zvyšuje se tedy i vibrace vazby C-C. Při teplotách kolem 500 °C následně dochází k disociaci vazeb a tvorbě primárních radikálů. Je-li dostatek tepelné energie, reakce pokračuje dále, a po čase dojde k situaci, že významně vzroste koncentrace radikálů a naopak klesne koncentrace (vyčerpají se) vstupních uhlovodíků. V této situaci dochází jednak k rekombinaci radikálů, jednak lze pozorovat reakce typické pro vzniklé alkeny, tedy zejména kondenzace a alkylace.



Obr.24: Mechanismus štěpení řetězců (příklad PVC) [59]

Tab.6: Některé pyrolyzní produkty vyskytující se u vzorků z požářišť [59]

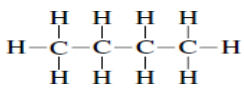
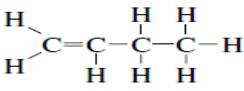
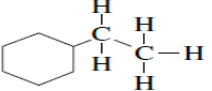
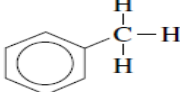
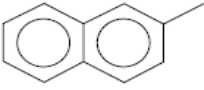
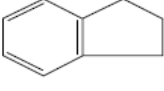
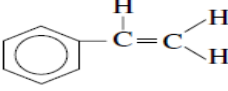
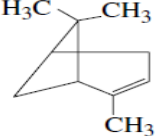
sloučenina	hlavní ionty
náhodné rozštěpení	
alkany	57, 71,85
alkeny	55,69, 83
alkadieny	55, 69, 83
rozštěpení vedlejší skupiny a rozdělení polyenového řetězce	
benzen	78, 51, 50
toluen	91, 65
o-xylen	91, 106, 105
m-xylen	91, 106, 105
p-xylen	91, 106, 105
etylbenzen	91, 106, 51
styren	104, 78
fenylethin	102, 76, 50
α -methylstyren	118, 103
inden	116, 115, 63
naftalen	128, 92
1-methylnaftalen	142, 105
2-methylnaftalen	142, 105
bifenyl	154, 153, 152
celulózové materiály	
2-furaldehyd	96, 39
2-furanmethanol	98, 41, 81
5-methyl-2-furankarboxaldehyd	110, 43

2.8 Interpretace dat GC/MS

Ačkoli užitečnost GC/MS pro analýzu ZPP byla uznána již dávno, její široké přijetí nebylo rychlé. Důvodem byly náklady spojené s GC/MS, ale také s obtížností interpretace výsledných dat [29]. Tento problém se minimalizoval poznáním, že každá hořlavá kapalina se skládá z látek, které mohou být zařazeny do jedné z pěti základních kategorií (alkany, cykloalkany, indany a aromatické sloučeniny - alkylbenzeny a polyjaderné aromatické uhlovodíky) a že každá z těchto kategorií může být charakterizována omezeným počtem iontů v hmotnostním spektru. Stanovení samotných produktů pyrolýzy matric může být také předmětem zájmu vyšetřovatele, neboť existuje celá řada těchto sloučenin, které následně činí interpretaci získaných dat složitějším. Nejčastěji se jedná o sloučeniny typu alkeny, styreny a terpeny. Přehled klasifikace sloučenin a jejich hlavní ionty jsou uvedeny v tabulce 7.

Existuje několik způsobů, jimiž lze hmotnostního spektra použít na pomoc analýz zbytků akceleračních hoření. V případech, kdy hořlavá kapalina obsahuje pouze několik složek, může vyšetřovatel prozkoumat celé spektrum píků a použít tyto informace k identifikaci jednotlivých složek směsi. Tento postup se dá využít jen pro hořlavé kapaliny typu kyslíkaté produkty, nebo produkty normálních alkanů. Ve většině případů ale vyšetřovatel pracuje s daty (celkovými iontovými chromatogramy - TIC), které jsou velmi komplikované, a není tedy v možnosti vyšetřovatele prověřit všechny píky. V tomto případě se využívá jednoduchých počítačových maker, která nám usnadňují a především zpřehledňují identifikaci a následnou interpretaci získaných dat.

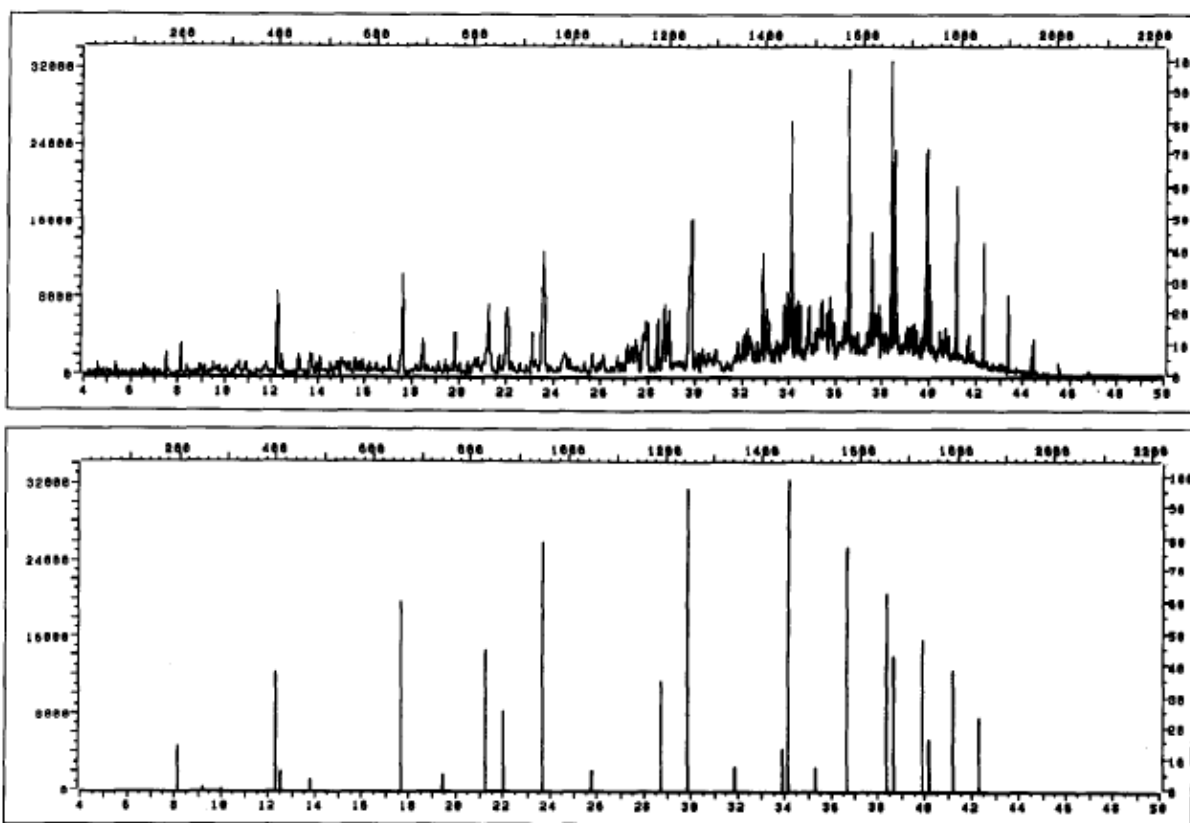
Tab. 7: Třídy sloučenin a jejich hlavní (charakteristické) hmotnostní ionty [42]

Skupina	Příklad strukturního vzorce	Typické ionty
Alkany		43, 57, 71, 85, 99 (+14)
Alkeny		41, 55, 69, 83 (+14)
Cykloalkany		41, 55, 69, 83 (+14)
Alkylbenzeny		91, 105, 119, 134
Polyjaderné aromatické uhlovodíky (PNAs, PAHs, naftaleny)		128, 142, 156
Indany		117, 131, 145
Styreny		104
Terpeny		93, 136

2.8.1 Chromatogram cílových sloučenin (TCC)

Technika TCC je analýza dat navržena tak, aby pomohla při identifikaci malého množství hořlavých kapalin ve velmi komplikovaných maticích, jejichž pyrolytické produkty značně ovlivňují získaná data. Principem této techniky je vyhledávání specifických sloučenin, které jsou přítomny v hořlavých kapalinách a které by se neměly běžně vyskytovat v jiných ropných produktech. Skenování dat (TIC) probíhá pomocí porovnávání retenčního času a spektrální charakteristiky (relativní četnost m/z iontů) s předem určenými cílovými sloučeninami. Hlavní nevýhodou pro použití TCC spočívá v tom, že rekonstruované chromatogramy nemají stejný vzhled jako tradiční chromatogramy, takže čtení dat vyžaduje další praxi a výcvik.

V odborné práci R.O. Keta a P.L. Winemana je uveden seznam cílových látek pro různé třídy hořlavých kapalin, včetně benzínu, středních a těžkých ropných destilátů [60].



Obr. 25: TIC a TCC motorové nafty [60]

2.8.2 Extrahované iontové chromatogramy

Na rozdíl od TCC, se tato technika nezaměřuje na omezený počet předem zvolených sloučenin, ale zaměřuje se na hmotnostní spektrální charakteristiky, které jsou společné pro určité třídy sloučenin. Principem techniky je tedy účinně odfiltrovat komponenty, které neobsahují ionty zájmu, což vyšetřovateli mnohem zjednoduší práci s chromatogramy.

Rozbor hmotnostního chromatogramu lze provést dvěma základními způsoby. Jedním ze způsobů zahrnuje získávání dat z jednotlivých iontů a zkoumání chromatogramů pro jednotlivé ionty vybrané nezávisle. Výsledná data z jednotlivých iontů se nazývají *extrahované iontové chromatogramy* (EIC). Druhým způsobem je výběr několika iontů, které dohromady představují třídy chemických sloučenin (viz. Tab. 7), a prezentovat data z těchto iontů v jediném chromatogramu, který je zástupcem této konkrétní třídy. Výsledná data se nazývají *extrahované iontové profily* (EIP). Oba způsoby dosáhnou stejného základního cíle a je jen věcí osobní, kterému způsobu se dá přednost. Stejně jako u TCC, i tyto získané iontové chromatogramy jsou vhodné pro srovnání s podobně získanými daty z referenčních HK.

2.8.3 Charakteristické seskupení píků sloučenin

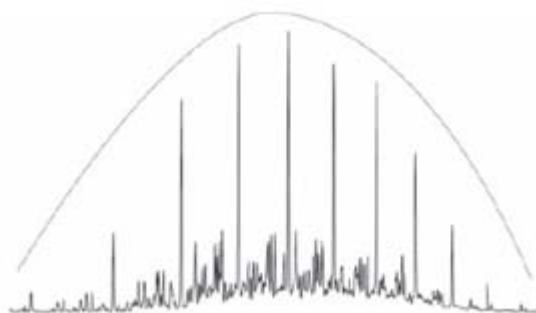
V této části kapitoly jsou popsány pomůcky, které podle mého názoru usnadňují vysvětlování interpretaci dat získaných při ZPP. Jedná se o pojmenování určitého seskupení (skupiny) píků, které jsou typické pro HK ropného původu. Charakteristiku skupin jsem převzal z knihy *Fire Debris Analysis* [51]. Jelikož existuje celá řada publikací, zabývajících se touto problematikou, snažil jsem se shrnout tyto informace do stručné osnovy, která by měla

pomoci při identifikaci HK a kterou jsem doplnil o své poznatky, které jsem získal při řešení své práce.

Jedná se tedy o tyto charakteristické skupiny:

- **n-alkany**

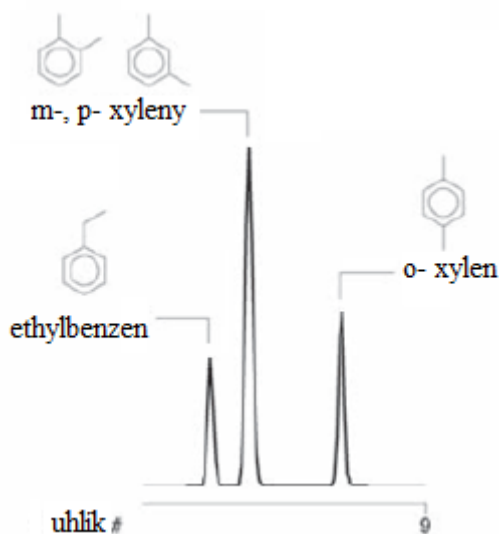
Velmi snadno rozeznatelný vzor je Gaussovo rozdělení velikostí píků n-alkanů, které jsou typické pro většinu ropných destilátů (obrázek 26). Podobný vzor je pozorován i u cykloalkanového profilu (ion 83).



Obr.26: Zvonovitý tvar křivky kopírující výšky n-alkanů u ropných destilátů

- **skupina C2-alkylbenzeny**

Toto seskupení C2-alkylbenzenů je důležitým diagnostickým seskupením pro ropné produkty, které neprošly procesy dearomatizace nebo výrazným zvětráváním. Na obrázku 27 jsou patrné tři píky, které ale zastupují čtyři sloučeniny, z nichž dvě spolu koelují. Jedná se o sloučeniny etylbenzen, m- a p- xylen (koeluce) a o-xylen. Eluce této skupiny je mezi C8 a C9. Vizualizaci tohoto seskupení docílíme extrakcí iontu 91. Bohužel při vlivu pyrolýzních produktů toto seskupení je velmi často ovlivněno styrenem, který koeluje s o-xylenem. Proto pravidlo poměru výšek těchto tří píků, z práce J.J. Lentiniho [32], považuji osobně za zcela zbytečné pro analýzy ZPP.

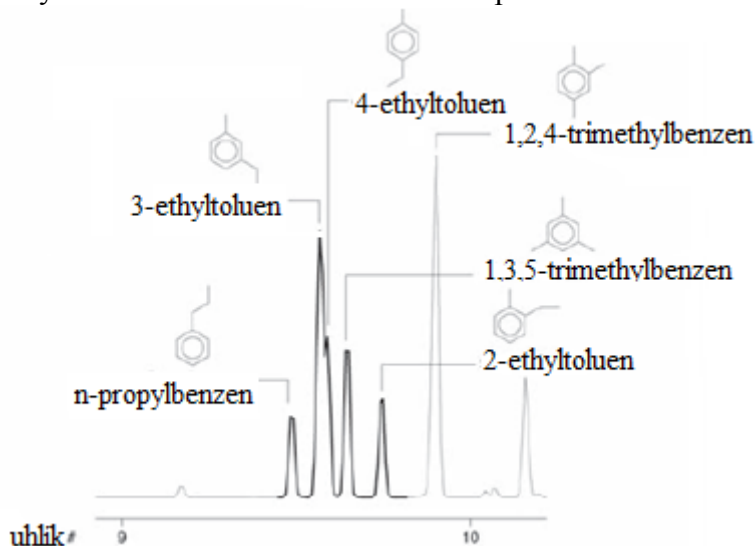


Obr.27: Typické seskupení píků C2-alkylbenzenů u ropných destilátů

- **skupina C3-alkylbenzeny**

Jedná se o seskupení C3-alkylbenzenů, elující mezi C9 a C10, jak je znázorněno na obr. 28.

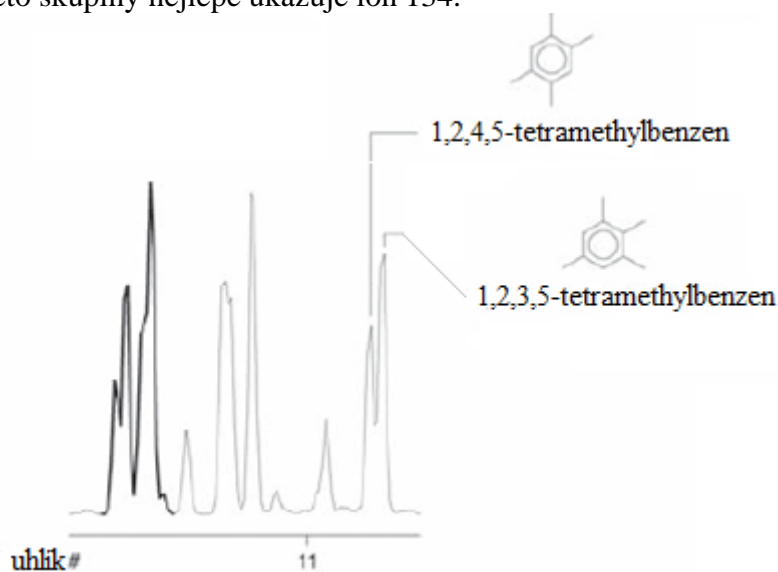
Toto seskupení začíná s n-propylbenzenem následuje 3-ethyltoluen částečně koelující s 4-ethyltoluenem, následovaný 1,3,5-trimethylbenzenem a 2-ethyltoluenem. Tuto skupinu nejlépe zobrazuje ion 105. Někdy se zařazuje do této skupiny i 1,2,4-trimethylbenzen (pseudokumen), který má retenční čas hned za touto skupinou.



Obr. 28: Typické seskupení píků C3-alkylbenzenů u ropných destilátů

- **skupina C4-alkylbenzeny**

Tato skupina odkazuje na skupinu vrcholů mezi C10 a C11, které znázorňují C4-alkylbenzeny. Přesná definice sloučenin v této skupině je velmi složitá z důvodu velkého množství izomérů těchto sloučenin. Výjimkou je poslední dvojitý pík, který zastupuje dvě velmi důležité sloučeniny pro identifikaci, a to 1,2,4,5-tetramethylbenzen a 1,2,3,5-tetramethylbenzen. Stejně jako skupina C3-alkylbenzeny, i tato skupina hraje klíčovou roli při identifikaci benzínu či aromatických rozpouštědel. Hlavní výhodou skupiny C4-alkylbenzeny, oproti skupině C3-alkylbenzeny, je její přítomnost i u vysoce odpařených HK. Identifikaci této skupiny nejlépe ukazuje ion 134.

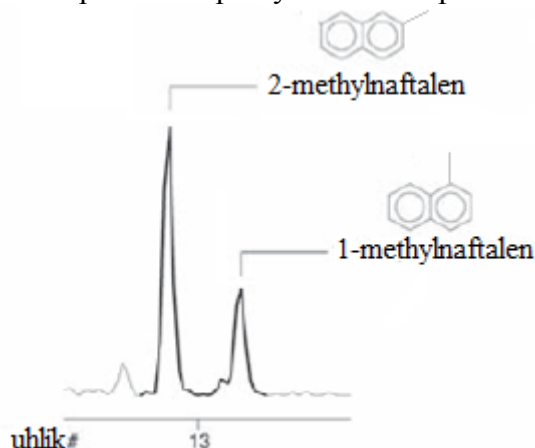


Obr. 29: Typické seskupení píků C4-alkylbenzenů u ropných destilátů

- **skupina methylnaftaleny**

Toto seskupení se skládá z 2-methylnaftalenu a 1-methylnaftalenu, které eluují kolem C13. Vizualizace je usnadněna pomocí iontu m/z 142.

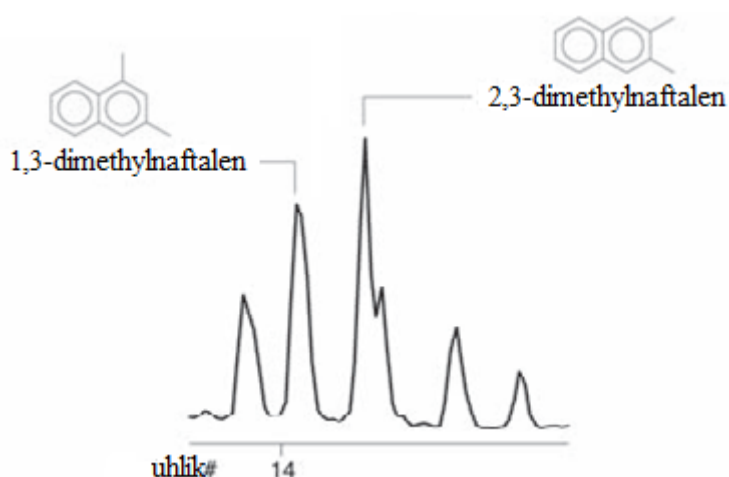
V různých literaturách je pro tuto skupinu používáno pravidlo o poměru zastoupení těchto dvou sloučenin. HK by měly mít vždy větší zastoupení 2-methylnaftalenu, oproti analýze pyrolýzních produktů polymerů, kde má být zastoupení opačné, tedy vyšší pík 1-methylnaftalenu. Bohužel ale podle mých poznatků, jak z mých získaných dat, tak i z dat získaných během posledních let pracovníky laboratoře Tišnov, toto pravidlo ne vždy platí. Toto pravidlo se prokázalo pouze u interpretaci dat samotných akceleraantů hoření (bez matic) a u vzorků, kde množství zastoupení ZHK převyšovalo vliv produktů pyrolýzy matrice.



Obr. 30: Typické seskupení píků skupiny methylnaftaleny u ropných destilátů

- **skupina C2-alkylnaftaleny**

Do této skupiny jsou zařazeny izomery C2-alkylnaftalenů, které eluují kolem C14. Ve skutečnosti je v této skupině přítomno více než pět sloučenin, ale protože píky spolu koelují, výsledkem bývá většinou pět vrcholů (obr. 31). Toto seskupení je specifické pro ropné produkty, které obsahují aromatické látky v rozmezí C8 – C15.

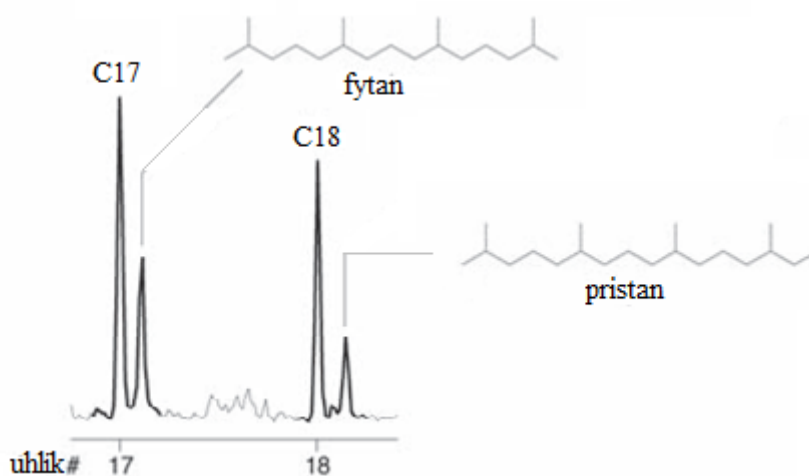


Obr. 31: Typické seskupení píků C2-alkylnaftalenů u ropných destilátů

- **pristan a fytan**

Pristan (2,6,10,14-tetramethylpentadekan) a fytan (2,6,10,14-tetramethylhexadekan) jsou

chromatograficky zobrazeny jako dublety C17 či C18. Oba se přirozeně vyskytují v surové ropě, a jsou považovány za biomarkry nezbytné v klasifikaci a identifikaci ropných destilátů.

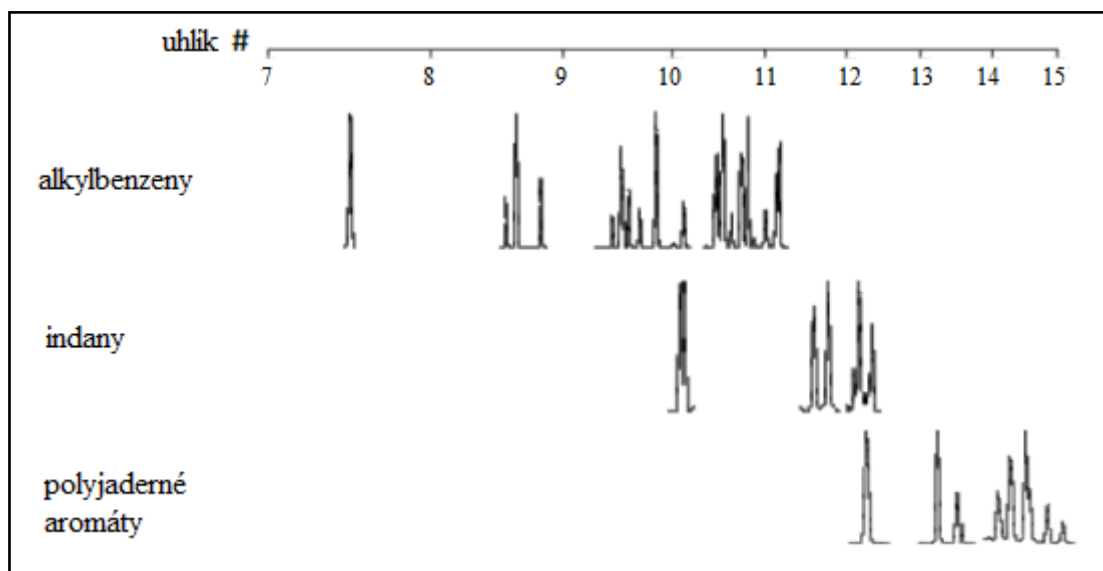


Obr.32: Zobrazení dvou dvojitých píků C17-fytan, C18-pristan u ropných destilátů

- **aromatický profil**

I když aromatické sloučeniny nejsou zdaleka tak bohatě zastoupeny v ropě jako alkany, tvoří tyto sloučeniny snadno rozeznatelné diagnostické vzory používané v interpretaci dat HK ropného původu. I když skupiny C2-alkylbenzeny, C3-alkylbenzeny, C4-alkylbenzeny, methylnaftaleny a C2-alkylnaftaleny, již dříve popsány, jsou klíčové prvky, aromatický profil ve svém celku tvoří významnou diagnostickou funkci.

Pokud výrobek ropného původu obsahující aromatické sloučeniny zahrnuje rozmezí C8 až C15, musí obsahovat všechny aromatické sloučeniny na obrázku 33.



Obr. 33: Rekapitulace hlavních aromatických vzorů nacházející se v ropě v rozmezí C₇ až C₁₅

Samozřejmě tyto skupiny nevedou k jasnému určení druhu HK, ale slouží pouze jako pomůcka vyšetřovateli k zjednodušení orientace mezi stovkami píků. Důležité je ale nespoléhat se pouze na vizuální shodu skupin, ale ověřovat si i určité píky. Důvodem jsou

podobné chemické vlastnosti produktů pyrolýzy polymerů se sloučeninami přítomnými v HK. Tato podobnost vede k podobnému času eluce sloučeniny z kolony, a dochází tak ke koeluci píků (např. dochází ke koeluci m-ethyltoluenu s benzaldehydem nebo 1,3,5-trimethylbenzenu s α -methylstyren).

Jedním způsobem, jak zjistit, zda je pík tvořen koelucí dvou sloučenin, je přezkoumání hmotnostní spektra na různých místech v celé šíři vrcholu. Pokud se jedná o „čistou“ sloučeninu, hmotnostní spektrum se změní jen málo, pokud vůbec. Tento problém s identifikací píků můžeme vyřešit softwarovým nástrojem odečet pozadí, který často vyřeší otázku, zda je konkrétní látka skutečně přítomna.

3. CÍL PRÁCE

Podstatou experimentální části je vypracovat metodiku pro důkaz použití jednotlivých druhů akceleraantů v různých matricích s analytickou koncovkou GC/MS a na základě experimentů stanovit markanty a rekonstruované iontové chromatogramy, které by sloužily jako důkaz pro použití akceleraantů hoření ve vzorcích z požářiště. Analýzy vzorků metodou GC/MS byly prováděny podle stálého operačního postupu laboratoře HZS, která vychází z metodiky *TÚPO č. 02-08: Chemická analýza akceleraantů - hořlavých kapalin ve vzorcích požárních zbytků metodou SPME GC/MS*.

K potvrzení hypotéz z experimentálních dat měla být provedena analýza reálného vzorku z požářiště. Bohužel díky Dohodě o součinnosti příslušníků Policie ČR a Hasičského záchranného sboru ČR při vyšetřování požárů, byl Školícímu středisku Tišnov přidělen k expertíze v roce 2010 pouze jeden vzorek z požářiště, který ale nebyl vhodný pro moji práci. Proto tento cíl nemohl být splněn.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Přístroje, zařízení, software

4.1.1 Příprava a extrakce vzorků

- analytické váhy
- držák pro SPME
- SPME vlákno: 85 μm CAR-PDMS (Supelco, USA)
- mikrostříkačka Hamilton 7002 N
- automatická pipeta 10 – 100 μl (Biohit proline)
- topná deska se sklokeramickým povrchem CERAN 500
- vialky o objemu 20 ml se šroubovacím víkem o průměru 18 mm a silikon teflonovým septem
- plechovky s vtačovací víčkem a zavařovací sklenice
- plynový kahan
- písková lázeň HG

4.1.2 Plynový chromatograf s hmotnostním detektorem

GC Hewlett-Packard 6890N (Agilent, USA)

Kolona: kapilární, stacionární fáze: HP-5MS (5% fenylmethylsiloxan);

rozměry: 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm

Hmotnostní detektor MSD 5975 (Agilent, USA) [elektronová ionizace, kvadrupól]

4.1.3 Software pro zpracování a prezentaci dat

- Microsoft Word 2007
- Microsoft Excel 2007
- MSD ChemStation D.02.00.275
- AMDIS Analysis, verze 2.69

4.2 Používané chemikálie a standardy

4.2.1 Chemikálie

- dichlormethan pro HPLC (Lach-Ner s.r.o.)
- destilovaná voda
- n-hexan p.a. (Penta)
- n-heptan p.a. (Loba Feinchemie)
- letecký benzín
- olej na svícení
- automobilový benzín NATURAL 95
- motorová nafta (zimní)
- petrolej (Severochema Liberec)
- technický benzín (Severochema Liberec)

Pohonné hmoty byly zakoupené na čerpací stanici Shell v lednu 2010, petrolej s technickým benzínem byly zakoupeny v obchodě tutéž dobu.

4.3 Testované matrice

- nylonový koberec
- pneumatika Barum
- PVC
- linoleum
- asfaltová lepenka (Onduline)

4.4 Pracovní postupy

4.4.1 Příprava vzorků

Standardní směs

Pro směs n-alkanů od C6 do C18 bylo smícháno 150 µl hexanu, 100 µl heptanu, 100 µl leteckého benzínu a 500 µl oleje na svícení. 1,5 µl této směsi se pomocí mikrostříkačky nanese na buničinu, která se vloží do vialky. Nástřik standardní směsi slouží k ověření stability systému GC-MS.

Vzorky akceleračních hoření

Analyzovány byly tyto akcelerační: BA NATURAL 95, MN, petrolej, technický benzín a směs BA s MN (1:1). Každý akcelerační byl nanesen pomocí mikrostříkačky na buničinu do vialky, a to v množství 0,2 µl. Každý z akceleračních byl analyzován 3krát. Před každým nanesením směsi na buničinu byla mikrostříkačka propláchnuta dichlormethanem.

Stejným způsobem byly připraveny vzorky odpařených akceleračních. Odpaření probíhalo v pískové lázni na hodinovém sklíčku do požadovaného procenta odpaření.

Vzorky matric

Každý typ matrice byl rozřezán na malé proužky cca 1 x 3 cm. Připraveny byly dvě sady pro expertízu, a to nespálené a spálené vzorky matric.

Vzorky čistých matric (koberec, polyvinylchlorid, linoleum, pneumatika, lepenka) byly zapáleny pomocí propanbutanového hořáku a následně uhašeny destilovanou vodou v okamžiku, kdy bylo spáleno přibližně dvě třetiny materiálu. Následně byl spálený materiál vložen do vialky. Tento postup prokázal lepší výsledky v množství získaných produktů danou extrakcí, než při spalování matric s následným udušením plamene, tedy samovolného uhašení plamene při spotřebování všeho kyslíku v uzavřené nádobě. Z tohoto důvodu byly následné pokusy spalování matric vždy uhašeny. Jelikož reprodukovatelnosti spalování matric nemůžeme zcela docílit, ne vždy se podaří spálit stejné množství vzorku, provedla se expertíza vždy dvakrát pro každý vzorek matrice.

Vzorky kontaminovaných matric

Postup přípravy je stejný jako u přípravy vzorků samotných matric, s rozdílem že před zapálením je každý typ matrice kontaminován používanými akceleračními. Nanášené množství akceleračních bylo bráno s ohledem na výsledný chromatogram, aby píky akceleračních zcela nepřevyšovaly píky pyrolytických produktů matric. Množství akceleračních bylo dále závislé na druhu akceleračního a typu matrice. Obecně se může říci, že u málo těkavých HK (petrolej, MN) bylo nanášeno množství cca 10 µl, u těkavých HK byla dávka větší (BA cca 40 µl, technický benzín cca 100 µl). Přesné množství bylo závislé na poréznosti použité matrice.



Obr. 34: Použité vzorky matric (zleva: koberec, PVC, linoleum, pneu, lepenka) a ukázka jejich pálení

4.4.2 Postup práce při sorpci a desorpci analytů

Vialka se vzorkem je umístěna na vytemperovanou topnou desku o teplotě 70 °C po dobu 30 minut. Potom je septem zavedeno SPME vlákno, které se při stejné teplotě exponuje v prostoru nad vzorkem po dobu 10 minut. Po uplynutí extrakční doby bylo vlákno opatrně vytaženo z vialky se vzorkem. Ihned poté bylo vlákno přemístěno do nástřikové komory plynového chromatografu. Zde bylo vlákno vysunuto do vyhřívaného prostoru a vlivem vysoké teploty byly zachycené analyty desorbovány a proudem nosného plynu vneseny na kolonu, kde docházelo k jejich separaci.

4.4.2.1 Podmínky GC analýzy

Kolona	typ	HP-5MS (5% fenylmethylsiloxan)
	rozměry	30 m × 0,25 mm × 0,25 μm
Mobilní fáze	nosný plyn	Helium
	průtok	1 ml/min
Injektor	split	10:1
	teplota	250 °C
Teploty	kolona	50 °C po 0,5 min 20 °C/min do 300 °C celkový čas 13 min
	transfer line	280 °C
	kvadrupól	150 °C
	zdroj	230 °C
MS detektor	rozsah skenování	10-430 amu
	Solvent delay	2,2 min
	urychlující energie	70 eV

4.4.3 Postup práce při identifikaci

Identifikace látek se provádí srovnáním retenčních časů neznámých látek a standardů, a srovnáním hmotnostních spekter nalezených chemických individuů se spektry NIST knihoven hmotnostních spekter.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola se zabývá samotnou identifikací zbytků HK a shrne pomůcky, které se využívají při interpretaci dat, začínaje vzorovými EIC konče cílovými sloučeninami, které by měly být přítomny v dané HK.

Před samotnou interpretací dat zopakují přehled extrahovaných iontových profilů, používaných při rozboru dat. Jedná se o skupinu *alkany* zahrnující jak přímé, tak i rozvětvené uhlovodíky, a mohou být získány pomocí extrakce iontu 57. *Cykloalkany a alkeny*, jedná se především o cyklohexany, můžeme získat pomocí iontu 83. Cykloalkany mají také silný iont 55, ale se zvětšující délkou substituovaného alkanu, začíná dominovat iont 57. Pojem *aromatické sloučeniny* budeme dále používat pro alkyl-substituované benzeny. Ty mohou být získány pomocí iontů 91, 105, 119 a 134. Ion 91 zobrazí toluen a xyleny, ion 105 xyleny a C3-alkylbenzeny, a ionty 119 a 134 C4-alkylbenzeny. *Indany* lze vizualizovat extrahováním iontů 117 a 131. *Naftalen* získáme extrakcí iontu 128, methylnaftaleny pomocí iontu 142, a C2-alkylnaftaleny iontem 156 (viz. kapitola 2.8).

Každý druh HK ropného původu má svůj typický „vzor složení“, který je způsoben samotnou výrobou těchto produktů (rafinérské procesy) či následnou úpravou těchto produktů (dearomatizace). Výše uvedenými iontovými profily můžeme následně každý druh HK charakterizovat pomocí četnosti zastoupení každého profilu (Tab. 8).

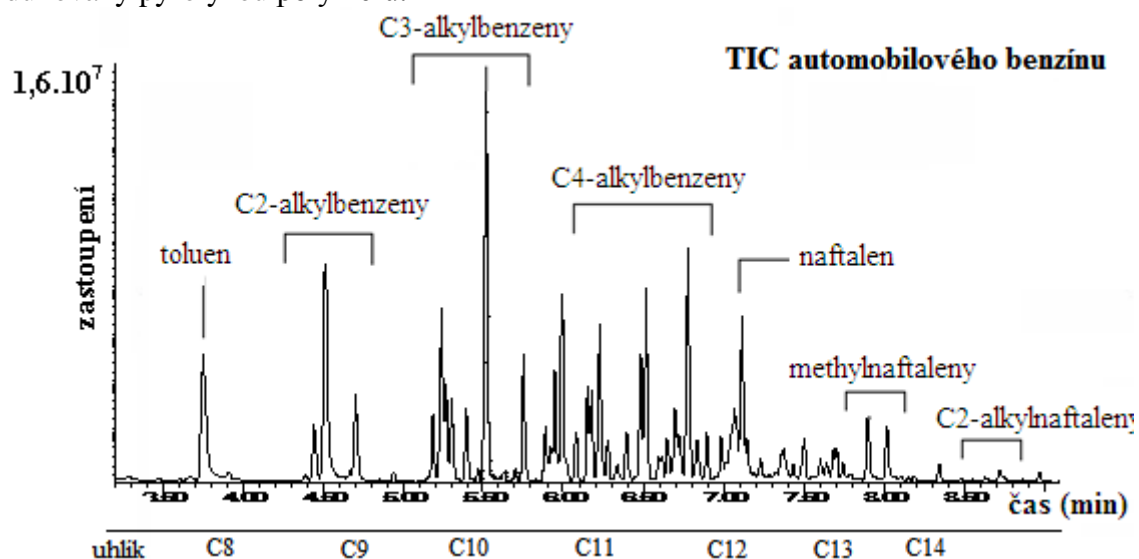
Tab.8: Charakteristické zastoupení iontových profilů ve třídách hořlavých kapalin [51]

Třída	TIC	Alkany	Cykloalkany	Aromáty	Polyjaderné aromáty
Benzín	velké zastoupení aromátů	přítomny, malé zastoupení	nepřítomny nebo malé množství	vysoká přítomnost alkybenzenů	přítomny
Ropné destiláty	alkany a aromáty	vysoké zastoupení	přítomny	přítomny, ale v menším zastoupení než alkany	mohou být přítomny v malém množství
Isoparafíny	výhradně rozvětvené alifatické uhlovodíky	vysoké zastoupení	nepřítomny nebo malé množství	nepřítomny nebo malé množství	nepřítomny
Aromáty	výhradně jednoduché nebo polyjaderné aromáty	nepřítomny nebo malé množství	nepřítomny nebo malé množství	vysoké zastoupení	přítomny
Naftenická/parafinická rozpouštědla	zahrnuje rozvětvené a cyklické řetězce alkanů	vysoké zastoupení	vysoké zastoupení	nepřítomny nebo malé množství	nepřítomny
Normální alkany	výhradně n-alkany	vysoké zastoupení (bez isoparafinů)	nepřítomny nebo malé množství	nepřítomny nebo malé množství	nepřítomny nebo malé množství

5.1 Identifikace automobilového benzínu

Benzín je odvozen z ropy a prochází významnými rafinačními operacemi, jejichž výsledkem je produkt, který je bohatý na aromáty a rozmezí uhlovodíků se pohybuje od C4 do C12 ve svém neztvrdlém (čerstvém) stavu. Jelikož jsou lehké uhlovodíky, jako butan, které jsou přítomny v čerstvém benzínu, ale příliš těkavé, dochází k rychlé evaporaci uhlovodíků lehčích než toluen. Z tohoto důvodu je toluen obvykle jeden z prvních vysokých píků ve vzorcích benzínů.

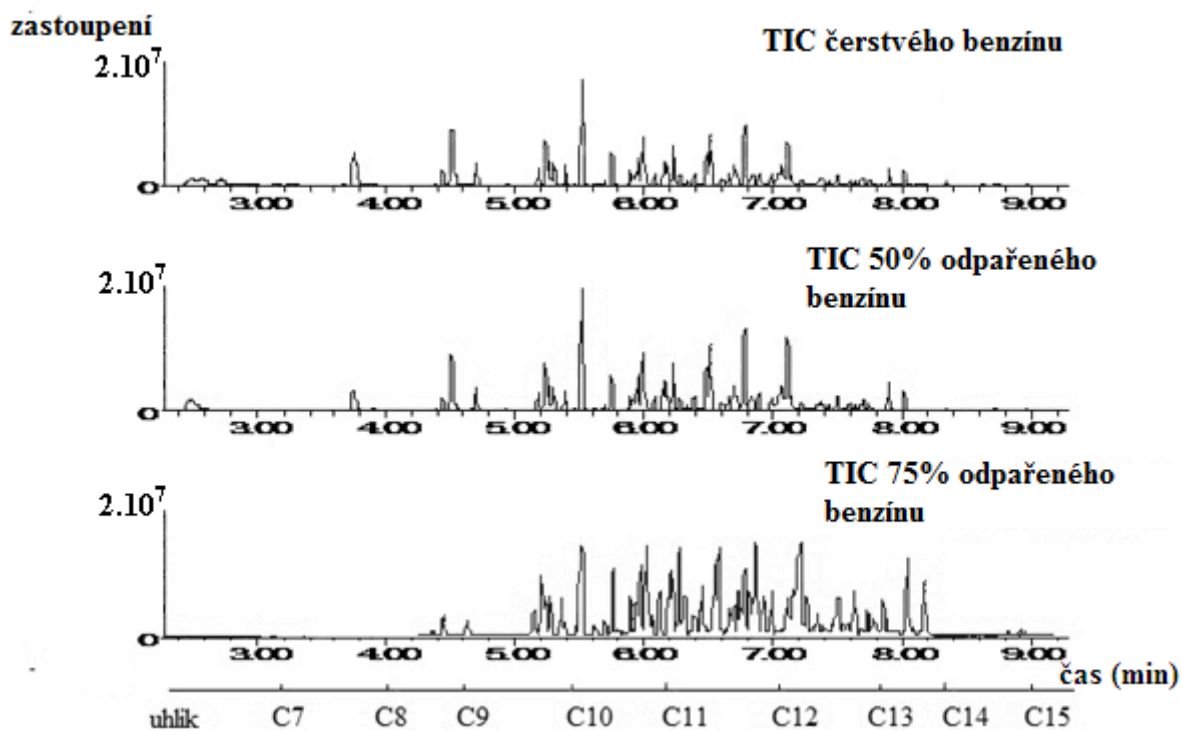
V dnešní době je benzín nejvíce používaným akceleračním prostředkem při žhárství. Naproti tomu je tento druh HK nejméně oblíbeným pro vyšetřovatele ZPP. Důvodem je jednak jeho vysoká prchavost, obraz benzínu se oproti těžkým ropným destilátům neustále mění při působení tepla, a skutečnost, že sloučeniny obsažené v benzínech jsou velmi hojně produkovány pyrolýzou polymerů.



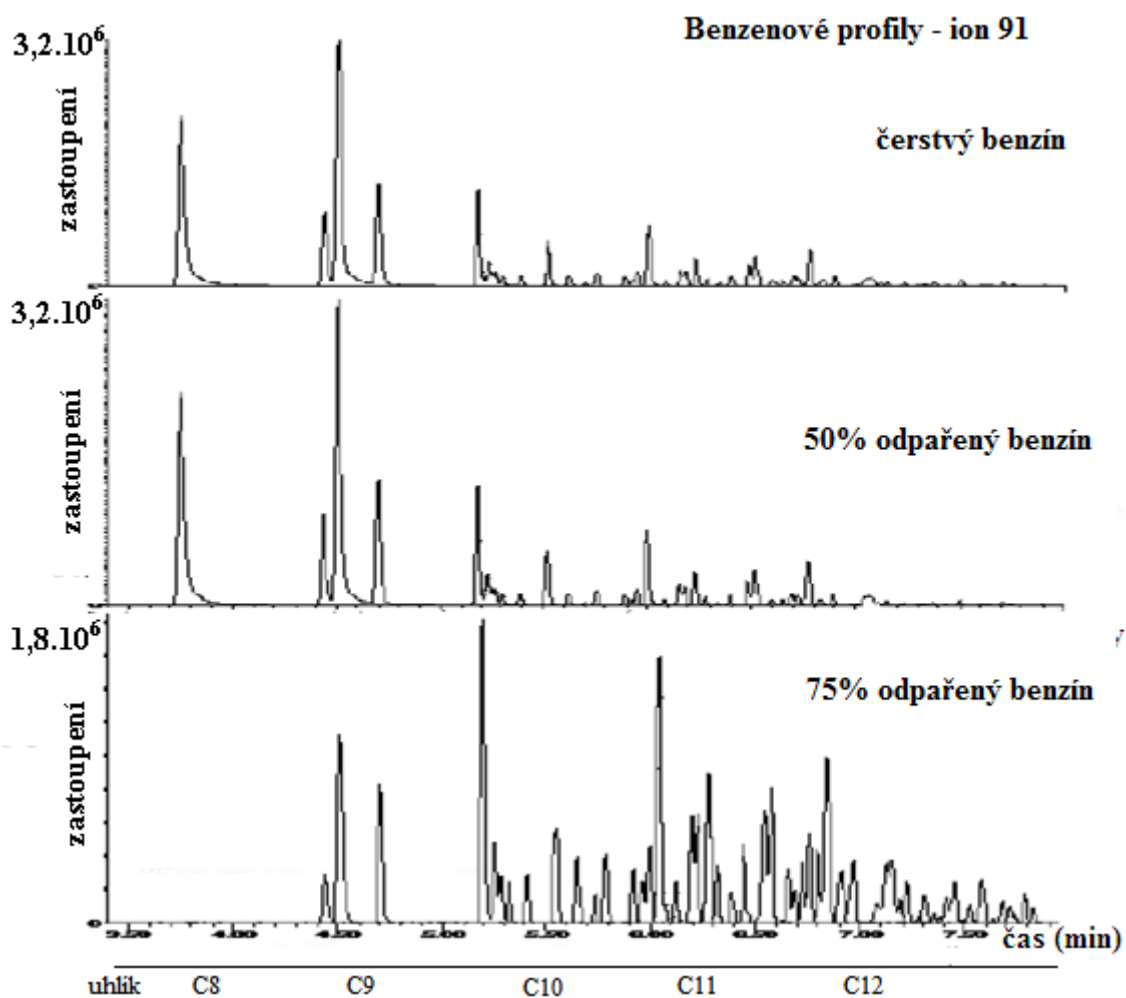
Obr. 35: TIC spáleného benzínu

Na obr. 35 znázorňující TIC automobilového benzínu jsou hned na první pohled patrné základní rysy skladby benzínu. Jsou to C2 a C3-alkylbenzeny s vysokým píkem pseudokumenu, C4-alkylbenzeny, naftalen a methylnaftaleny.

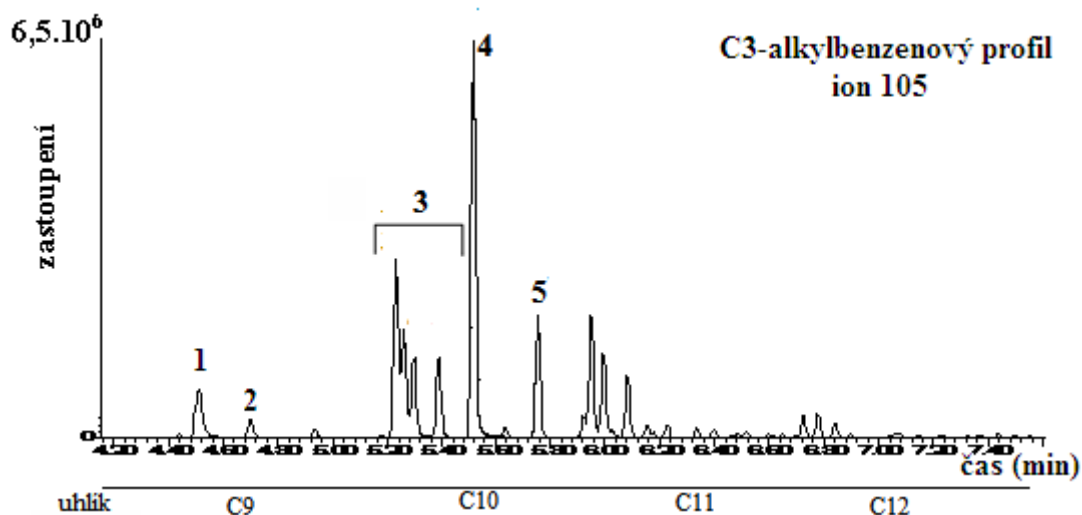
Při odpařování benzínu dochází k uvolňování látek s nízkým bodem varu, tedy s nízkým RČ, jako je toluen, C2-alkylbenzeny, či skupina C3-alkylbenzeny. Naproti tomu C4-alkylbenzeny, methylnaftaleny a C2-alkylnaftaleny nejsou ovlivněny ani vysokým stupněm odpaření.



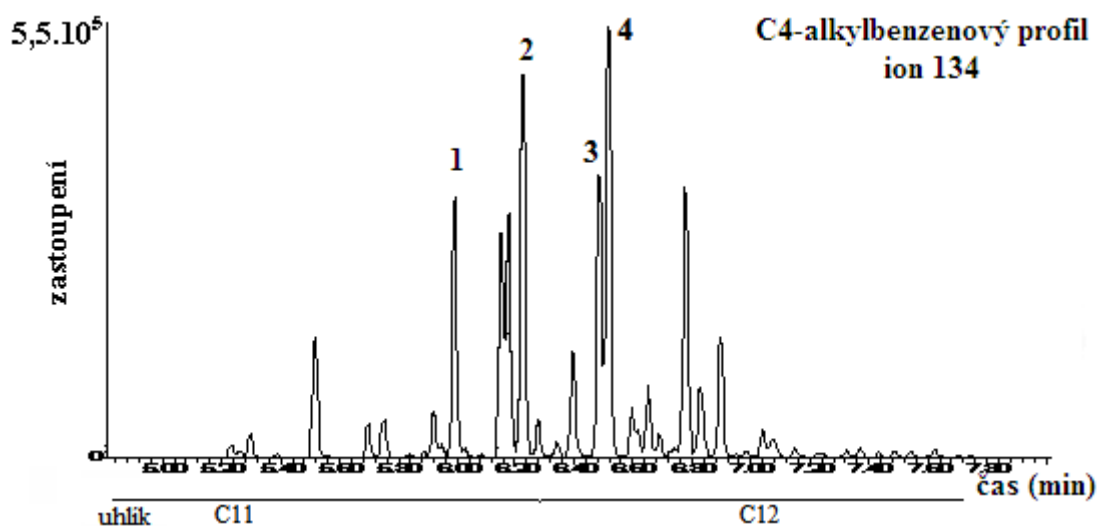
Obr. 36: Porovnání TIC stejného benzínu s různým stupněm odpaření



Obr. 37: Porovnání benzenového profilu stejného benzínu s různým stupněm odpaření



Obr. 38: EIC automobilového benzínu; 1. p- a m-xylen, 2. o-xylen, 3. Skupina C3-alkylbenzeny, 4. 1,2,4-trimethylbenzen, 5. 1,2,3-trimethylbenzen



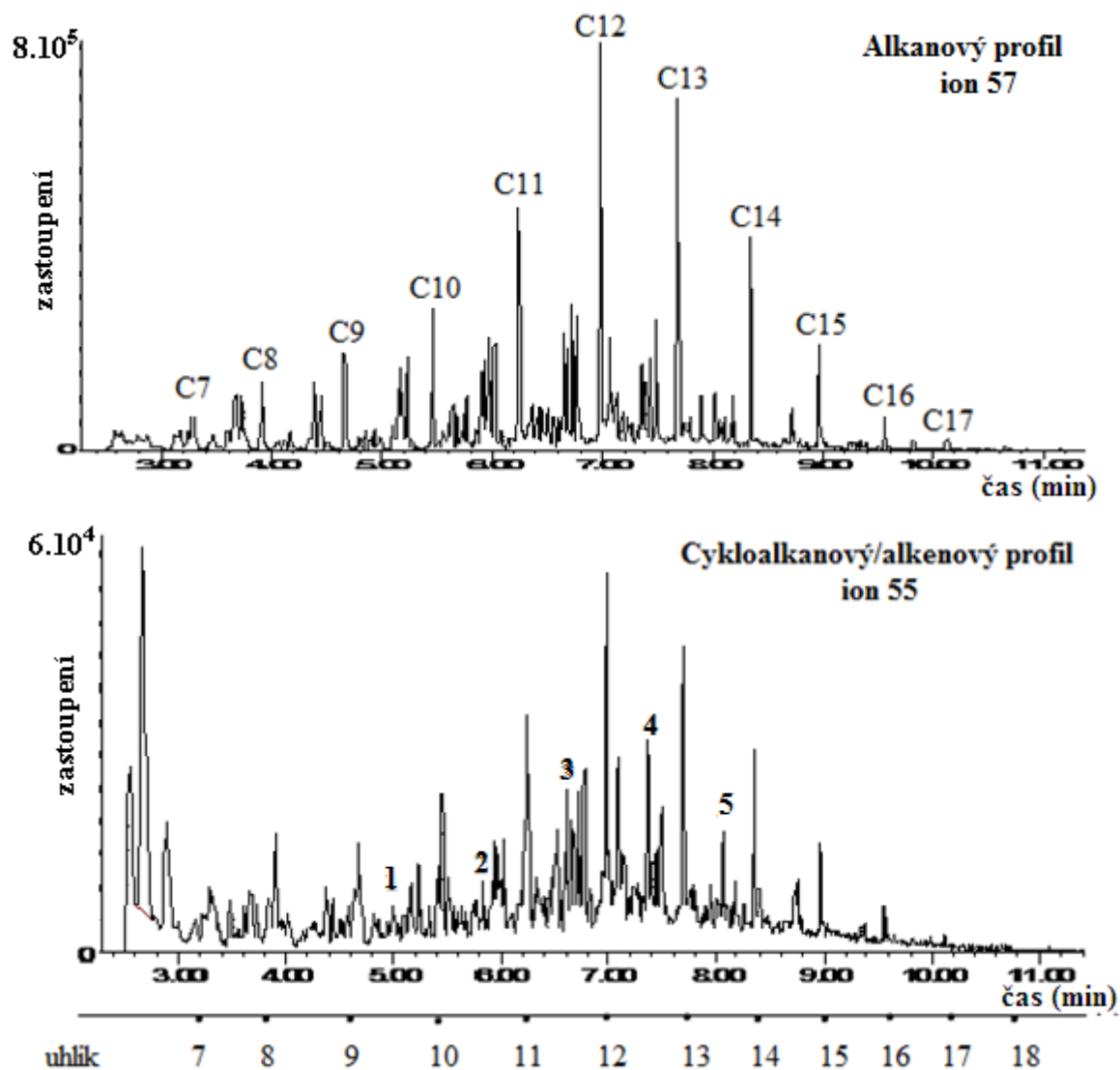
Obr. 39: EIC automobilového benzínu; 1. 1,3-diethylbenzen, 2. 1-ethyl-2,4-dimethylbenzen, 3. 1,2,4,5-tetramethylbenzen, 4. 1,2,3,5-tetramethylbenzen

Pro identifikaci benzínu je aromatický profil samozřejmě nejdůležitější, nicméně přítomnost alifatických sloučenin je také nezbytná. Nedostatek alifatických sloučenin by naznačovalo přítomnosti aromatického rozpouštědla, namísto benzínu. Poměr zastoupení aromatických a alifatických sloučenin je u čerstvého benzínu 10:1. Samozřejmě tento poměr je jiný u reálných vzorků ZPP, ale může nám pomoci u identifikace vzorků, které byly kontaminovány samotným benzínem, nebo směsí benzínu s motorovou naftou. U směsi benzínu s naftou je tento poměr 1:2.

Cykloalkany jsou také identifikovány u benzínu, ale jelikož jejich zastoupení není vysoké, naopak je velmi malé, je u vzorků z požářiště vysoce pravděpodobné, že expertíza neprokáže přítomnost cykloalkanů. Tento poznatek ale nám může být nápomocen při rozlišení benzínu od nafty, či petroleje.

U mých pokusů BA s matricemi, nebylo možné zcela přesně potvrdit přítomnost cykloalkanů, neboť píky i přes selekci iontů 55 a 83 byly nadále velmi malé a jejich průzkum hmotnostního spektra po celé šíři ukázal, že jsou povětšinou koeluovány s aromatickými

sloučeninami. Proto identifikace těchto látek je velmi obtížná a spíše se jejich přítomnost odhaduje podle RČ u EIC.

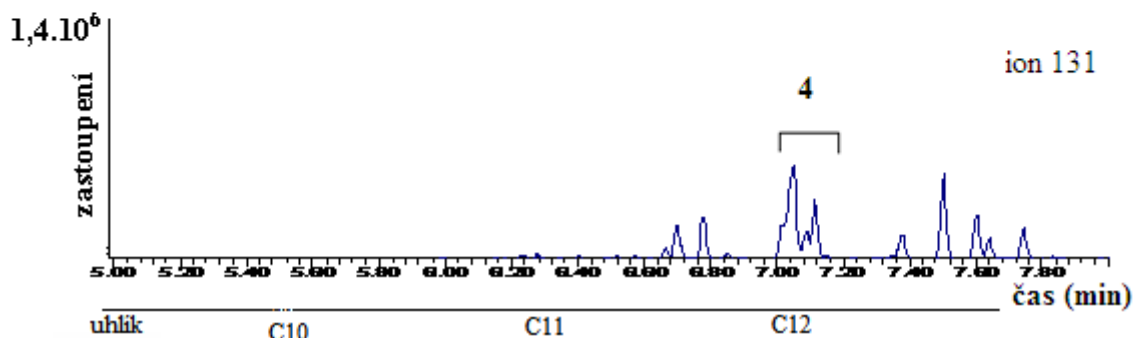
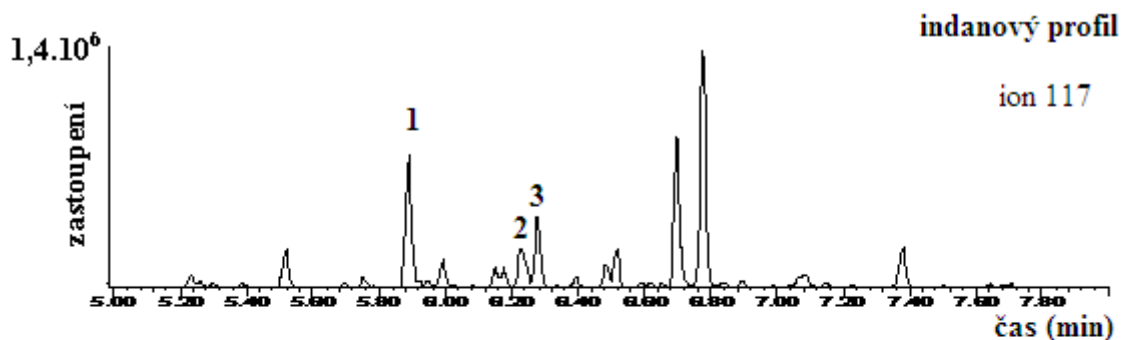


Obr. 40: EIC automobilového benzínu; 1. propylcyklohexan, 2. butylcyklohexan, 3. pentylcyklohexan, 4. hexylcyklohexan, 5. heptylcyklohexan

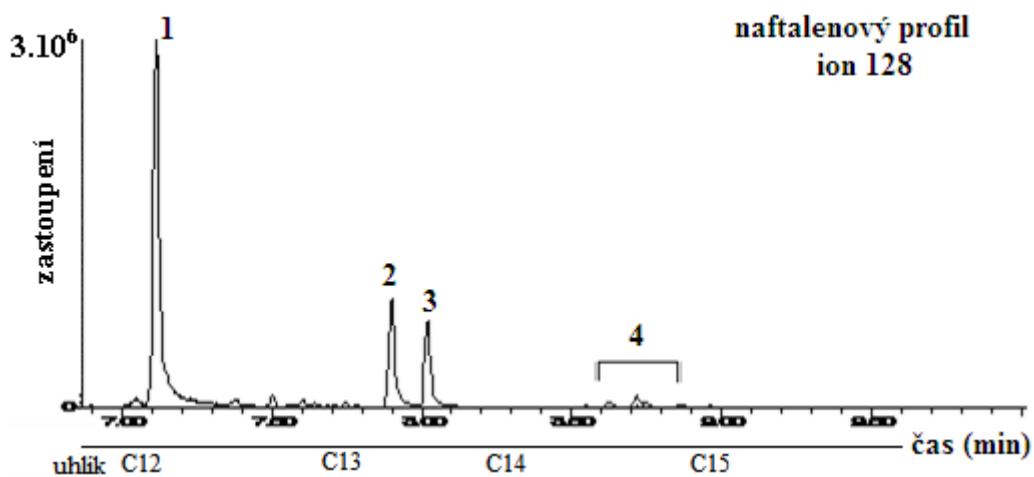
Dalšími skupinami látek, které jsou třeba předložit ke správné identifikaci benzínu, jsou skupiny indanu a naftalenu. Obě skupiny jsou přítomny i za vysokého stupně odpaření.

Skupina indanu zahrnuje samotný indan, methylindany a C2-alkylindany. Indan zobrazuje vysoký pík za C10 a methylindany dva píky mezi C11 a C12 při extrakci iontu 117. Isomery C2-alkylindanu získáme extrakcí iontu 131 a eluují okolo C12.

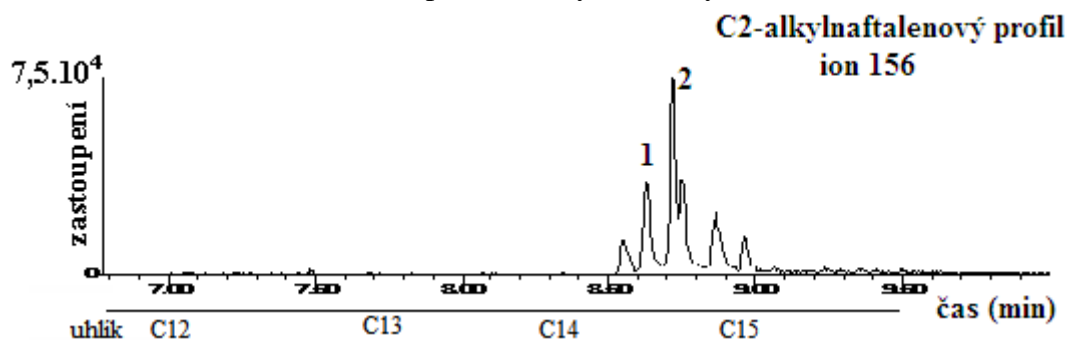
Typická je i přítomnost alkyl-bifenyľů, a to u vysoce odpařeného benzínu. Hlavní ionty pro bifenyly jsou 168, 182 a 196.



Obr. 41: EIC automobilového benzínu; 1. indan, 2. 2-methylindan, 3. 1-methylindan, 4. skupina C2-alkylindany



Obr. 42: EIC automobilového benzínu; 1. naftalen, 2. 2-methylnaftalen, 3. 1-methylnaftalen, 4. skupina C2-alkylnaftaleny



Obr. 43: EIC automobilového benzínu; 1. 1,3-dimethylnaftalen, 2. 2,3-dimethylnaftalen

Z dosud popsaných poznatků se může zdát, že identifikace benzínu je jednoduchou a jednoznačnou záležitostí. Nezapomeňme však, že reálným vzorkem ZPP je malé množství

HK, s vysokým stupněm odpaření, absorbované na matrici, která je většinou vyrobena z umělých materiálů. Zastoupení pyrolýzních produktů matric je tedy mnohem větší, než látek HK, a maskují se tedy výše uvedené vzory (viz. kapitola 2.7).

U těchto případů, kdy není možné s největší pravděpodobností určit dané skupiny pro jednoznačnou identifikaci, přichází na řadu hledání tzv. cílových sloučenin. Tyto sloučeniny jsou typické pro daný druh HK a v lepším případě nejsou produkty pyrolýzy polymerů. Pro identifikaci benzínu je nejdůležitější přítomnost m-,p- a o-ethyltoluenů, 1,2,4-trimethylbenzenu a dvojitý pík C4-alkylbenzenů (1,2,4,5-tetramethylbenzen a 1,2,3,5-tetramethylbenzen). Svým rozbořením dat matric a akcelerantů hoření, jsem našel dvě sloučeniny, které jsou přítomny pouze v HK, ale ne v matricích, či jejich produktech spalování, či pyrolýzy. Jedná se o 2-propyltoluen ($R\check{C}=5,95$ min) a 1-methyl-4-(1-methylethyl)benzen ($R\check{C}=6,23$ min). Souhrn cílových sloučenin benzínu je uveden v Příloze 1.

5.2 Identifikace ropných destilátů

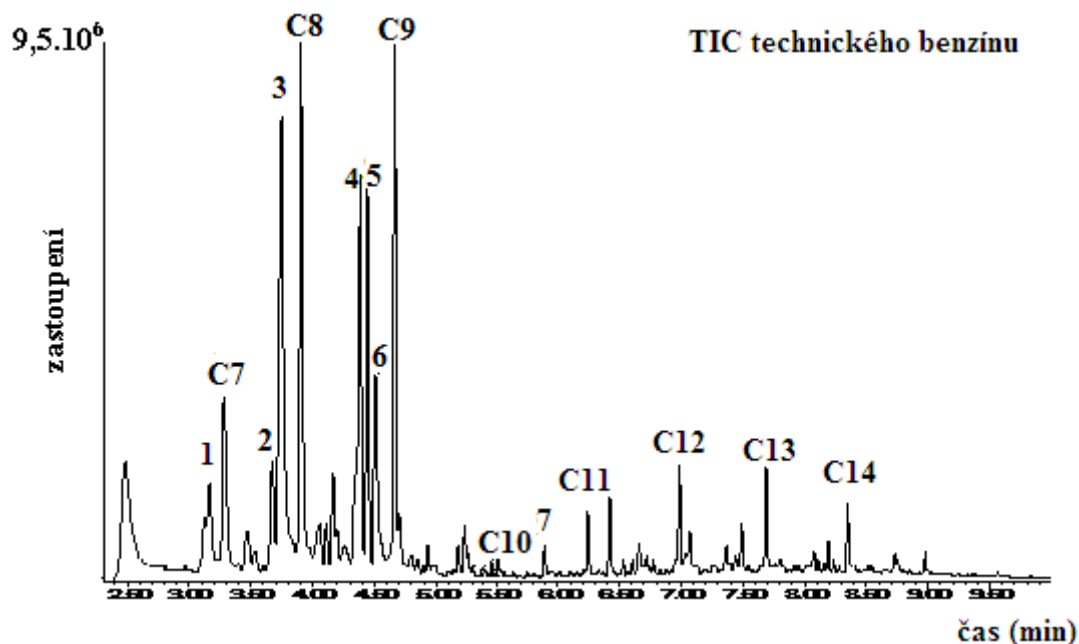
Ropné destiláty jsou nejméně zpracované ropné produkty, a ze všech HK ropného původu nejlépe vystihují obsah surové ropy v daném rozmezí bodu varu. Podstupují pouze primárnímu zpracování, frakcionaci, tedy separaci na základě rozmezí bodu varu. Z tohoto důvodu, že destiláty nebyly podrobeny krakování ani reformování, není přítomné vysoké množství aromatických látek, jako v benzínu. Destiláty se vyznačují vysokým zastoupením normálních alkanů, ale i rozvětvených alkanů a cykloalkanů.

Dearomatizované destiláty procházejí dalším zpracováním, aby se odstranily aromatické sloučeniny. Tradiční a dearomatizované destiláty se dále rozdělují na základě rozsahu jejich bodů varu (viz. kapitola 2.1).

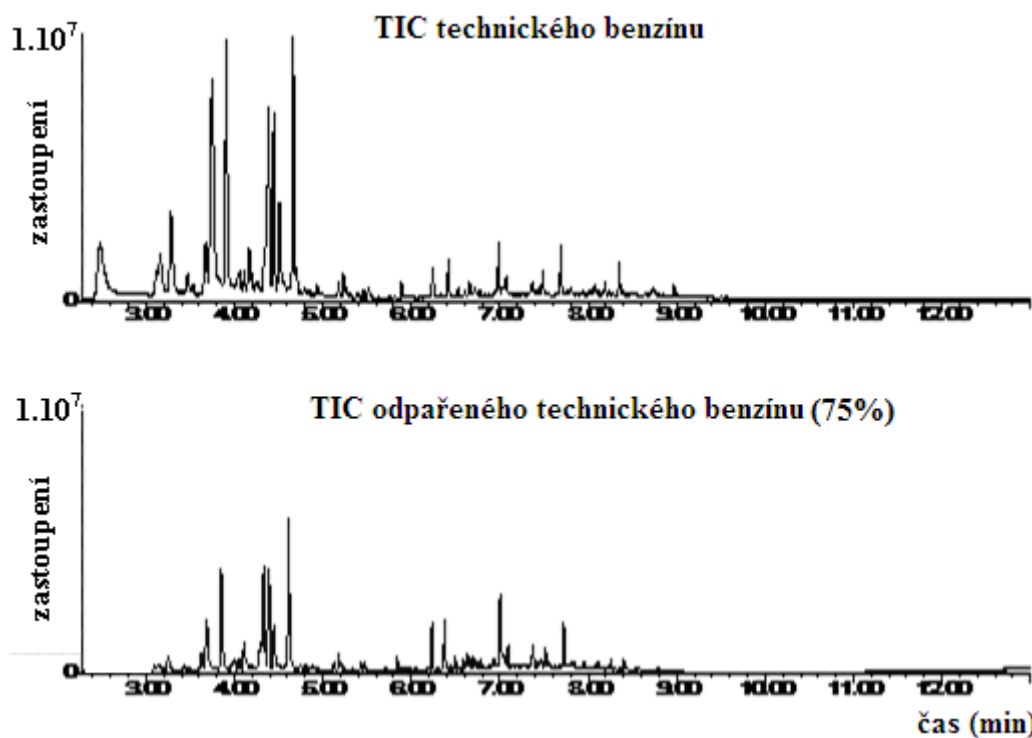
5.2.1 Technický benzín

Technický benzín můžeme zařadit do skupiny lehkých ropných destilátů a jedná se o směs lehkého benzínu, lehkého izomerátu a ropné frakce po extrakci aromátů. Složen je převážně z uhlovodíků s počtem uhlíkových atomů v rozmezí C_4 až C_{14} a s rozmezím teplot varu přibližně $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4,61]. Hlavní využití je jako rozpouštědlo, pro čištění kovů, do tlakových lamp a zapalovačů.

Na obrázku 44 můžeme vidět, že hlavní složkou technických benzínů jsou sloučeniny heptan, oktan, nonan a jejich izomery. Tyto složky způsobují jejich vysokou těkavost. Přítomny jsou také méně těkavé alkany do pentadekanu, včetně izomerů dodekanu a tridekanu, které jsou typické pro ropné destiláty.

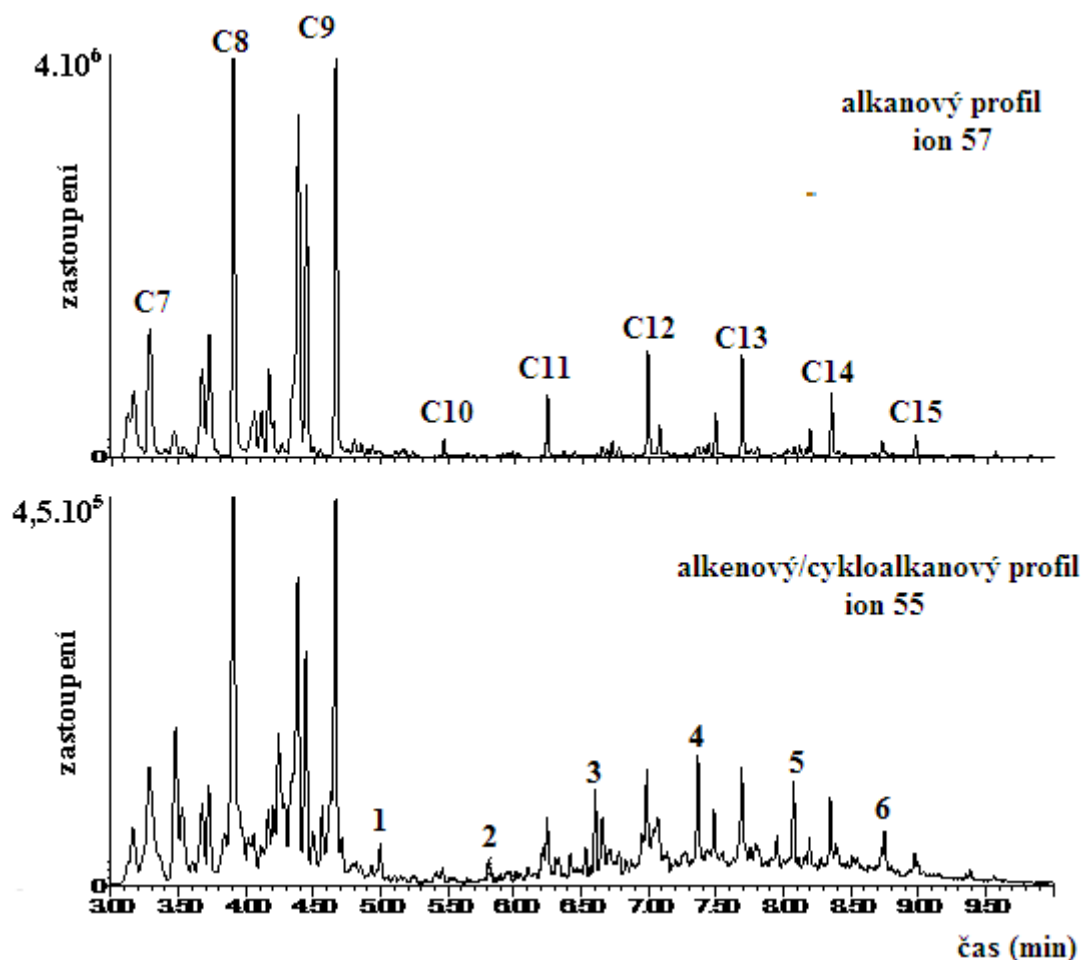


Obr. 44: TIC technického benzínu; 1. 3-methylhexan, 2. 4-methylheptan, 3. toluen, 4. 2-methyloktan, 5. 3-methyloktan, 6. p-xylen, 7. indan



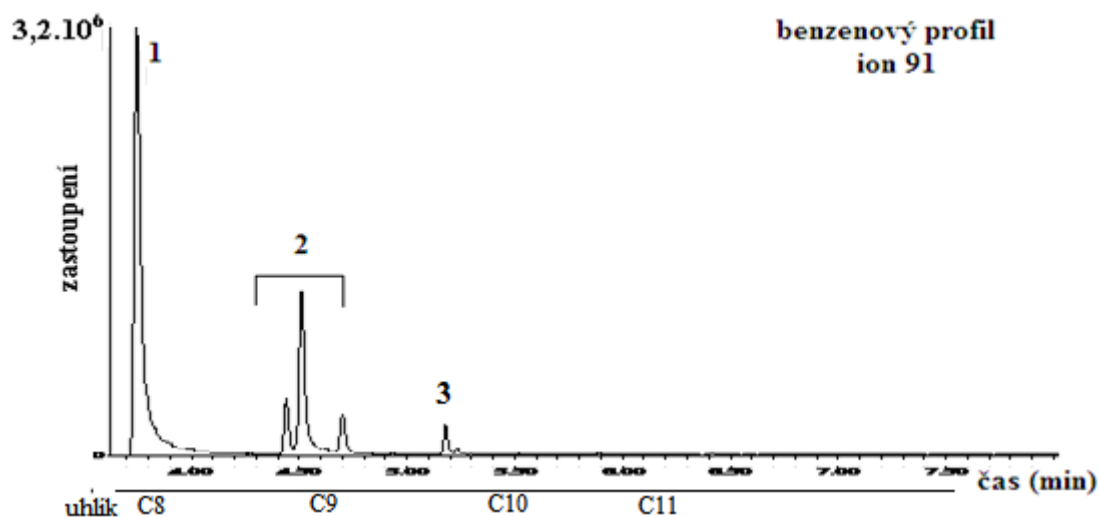
Obr. 45: Porovnání TIC stejného technického benzínu s různým stupněm odpaření

Obecně můžeme říci, že pokud získaná chromatografická data ukazují přítomnost cykloalkanů, rozvětvených alkanů a normálních alkanů, a to především v rozsahu C7-C9, mělo by se s největší pravděpodobností jednat o technický benzín. Doporučené EIP pro technický benzín jsou 57, 55 a 83 (obr. 46).

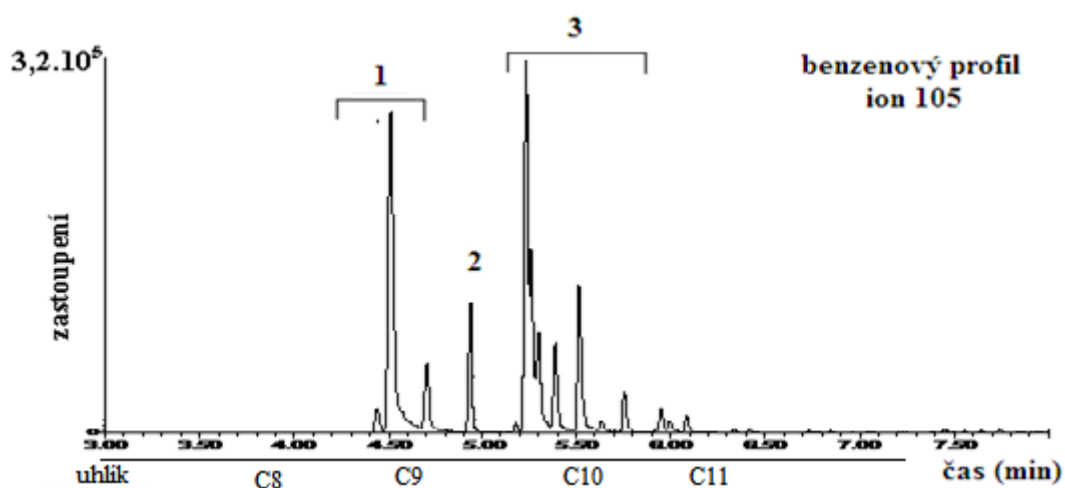


Obr. 46: EIC technického benzínu; 1. propylcyklohexan, 2. butylcyklohexan, 3. pentylcyklohexan, 4. hexylcyklohexan, 5. heptylcyklohexan, 6. oktylcyklohexan

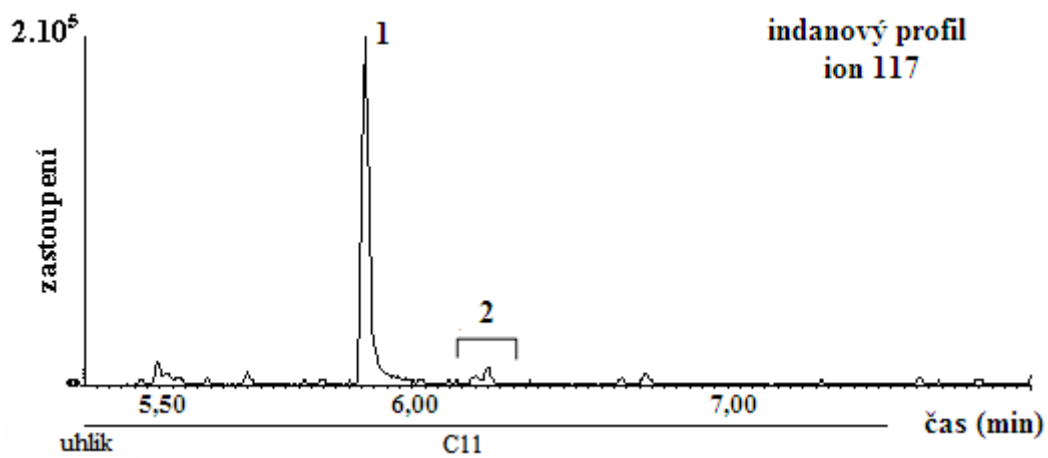
V technickém benzínu, aromáty obvykle chybějí nebo mají malé zastoupení. Výše zastoupení aromátů závisí na druhu technického benzínu, maximální množství je ale 18 % hm. [4]. Vzhledem ale k rozsahu bodu varu této směsi, mohou být přítomny především benzen, toluen, indan, xyleny nebo C3-alkylbenzeny. Ve velmi malém zastoupení, ale mohou být identifikovány i ostatní aromatické sloučeniny, ty ale budou v reálném vzorku zcela interferovány produkty z matric.



Obr. 47: EIC technického benzínu; 1. toluen, 2. skupina C2-alkylbenzeny, 3. n-propylbenzen

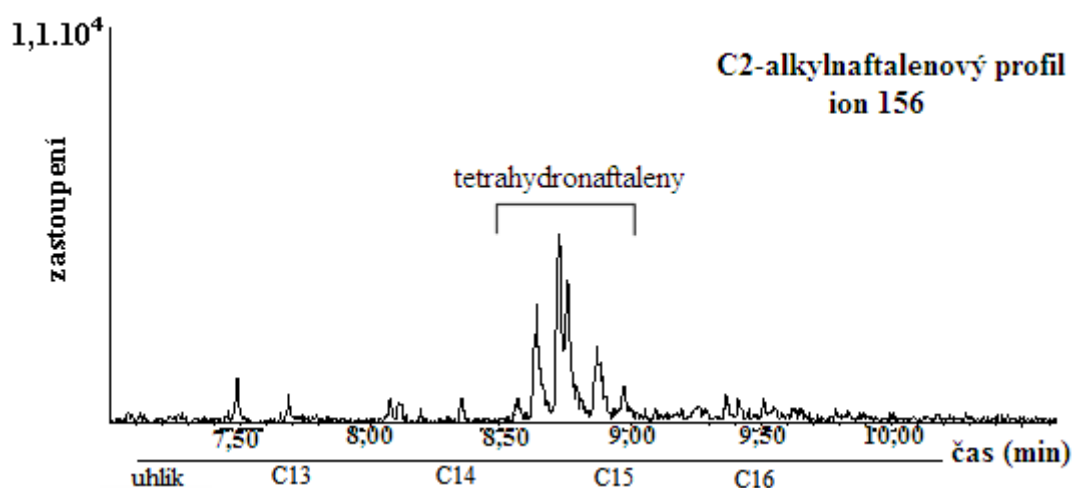


Obr. 48: EIC technického benzínu; 1. skupina C2-alkylbenzeny, 2. kumen, 3. skupina C3-alkylbenzeny



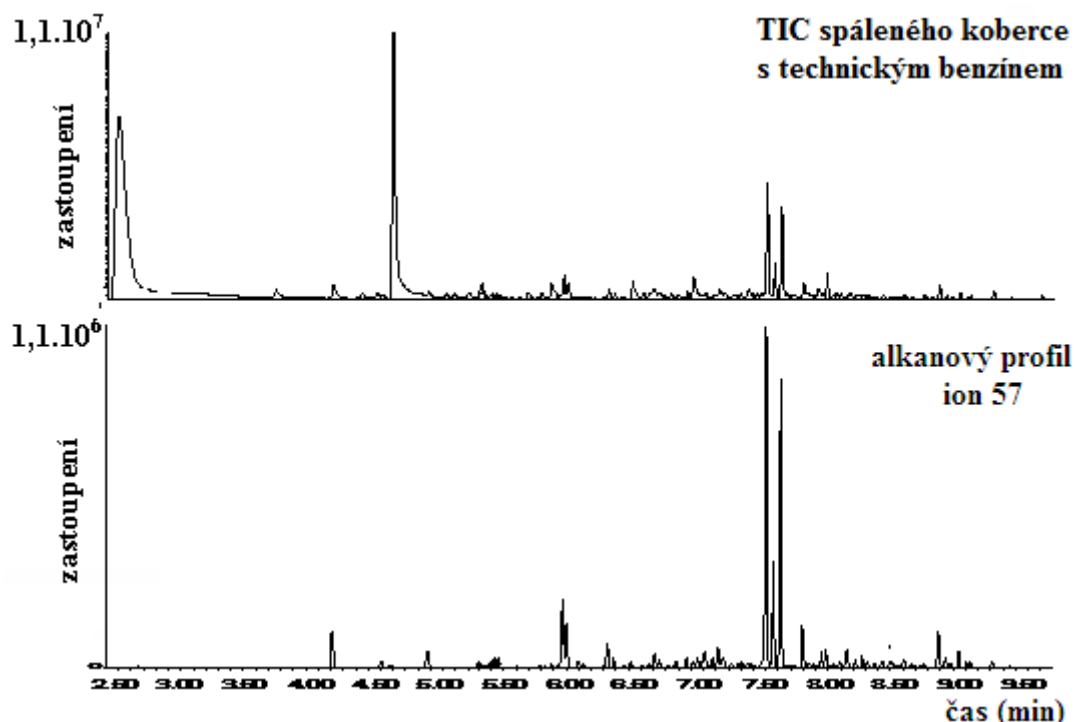
Obr. 49: EIC technického benzínu; 1. indan, 2. skupina methylyndany

Na EIC s iontem 156 nejsou přítomny C2-alkylnaftaleny, ale tetrahydronaftaleny.



Obr. 50: EIC technického benzínu

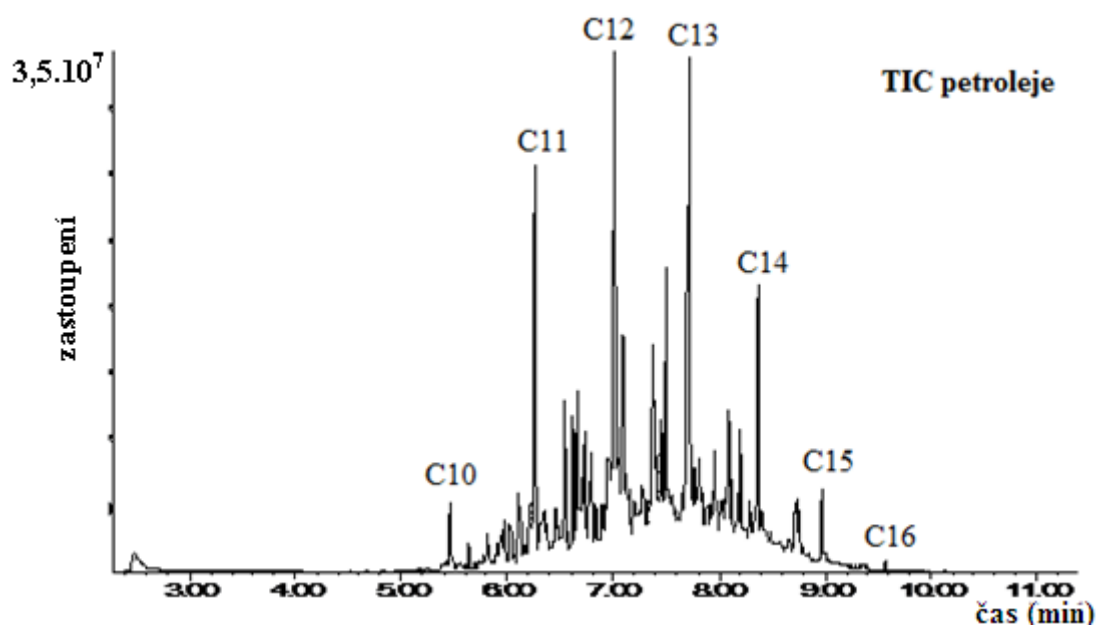
Díky ale vysoké těkavosti je tato HK velmi těžko identifikovatelná, pokud je ve vzorku přítomno malé množství této HK. V těchto případech se může stát, že získaný chromatogram bude znázorňovat pouze píky od dekanu, a tak může dojít k chybné identifikaci a HK zařadit do středně těžkých ropných destilátů (MPD). Dalším problémem, způsobený vysokou prchavostí, je malá schopnost absorpce do málo porézních materiálů (PVC). Při hoření takového kontaminovaného materiálu, dochází nejprve ke shoření téměř všeho akcelarantu a teprve poté substrátu. Následná analýza nemůže technický benzín identifikovat. Tento problém jsem v této práci vyřešil zvýšením množství použitého akcelarantů, a to na objem 100 μ l, protože ani při kontaminaci koberce (vysoce absorbující materiál) 50 μ l technického benzínu následná analýza neprokázala přítomnost zbytků HK (viz. Obr. 51).



Obr. 51: TIC spáleného koberce kontaminovaného 50 μ l TB a jeho alkanový profil
Seznam cílových sloučenin technického benzínu jsou zaznamenány v Příloze 2

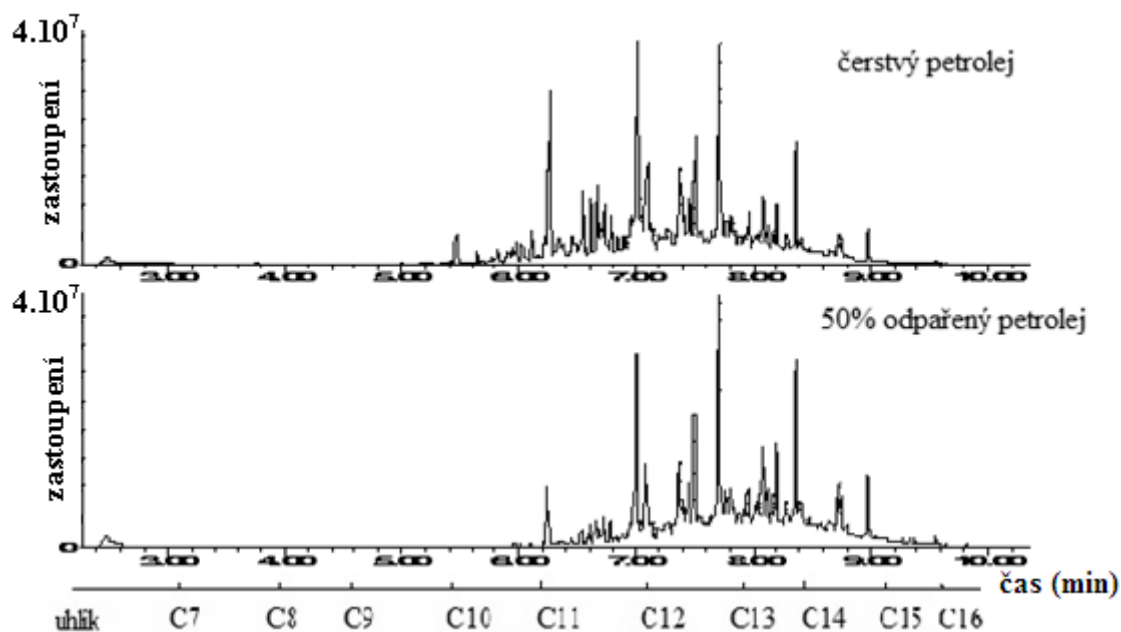
5.2.2 Petrolej

Petrolej se řadí do skupiny těžkých ropných destilátů a jedná se o směs uhlovodíků z katalytické hydrogenace ropné frakce. Je složen z uhlovodíků s počtem uhlíkových atomů převážně v rozmezí C₉ až C₁₆ s rozmezím teplot varu přibližně 175 °C až 245 °C [62]. Použit pro analýzu byl dearomatizovaný petrolej, který slouží jako rozpouštědlo, nebo se používá pro svícení do lamp. Velkou výhodou pro identifikaci těžkých ropných destilátů (petrolej, nafta) je malá těkavost těchto sloučenin. Tento jev způsobí, že i nepatrné množství akceleračních látek může být následnou expertizou zjištěno. Pro jednoznačnou identifikaci petroleje, či nafty stačilo použít oproti kontaminaci benzínem nebo technickým benzínem, čtyřikrát potažmo desetkrát menšího množství. Další výhodou pro identifikaci je zdvih základní čáry (baseliny) u Gaussova rozdělení velikostí piků příslušných n-alkanů v chromatogramu (viz. obr. 52).



Obr. 52: TIC petroleje

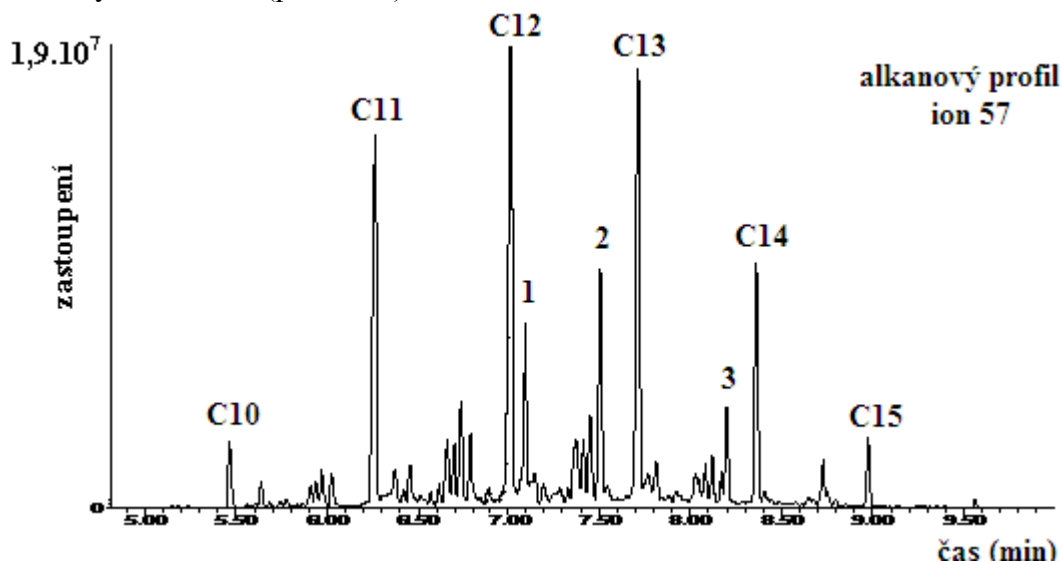
Protože petrolej se řadí do těžkých ropných destilátů, obraz čerstvého a odpařeného petroleje se téměř neliší. Dochází pouze k odpaření aromatických sloučenin a snížení zastoupení C₉ a C₁₀ (viz. Obr. 53).



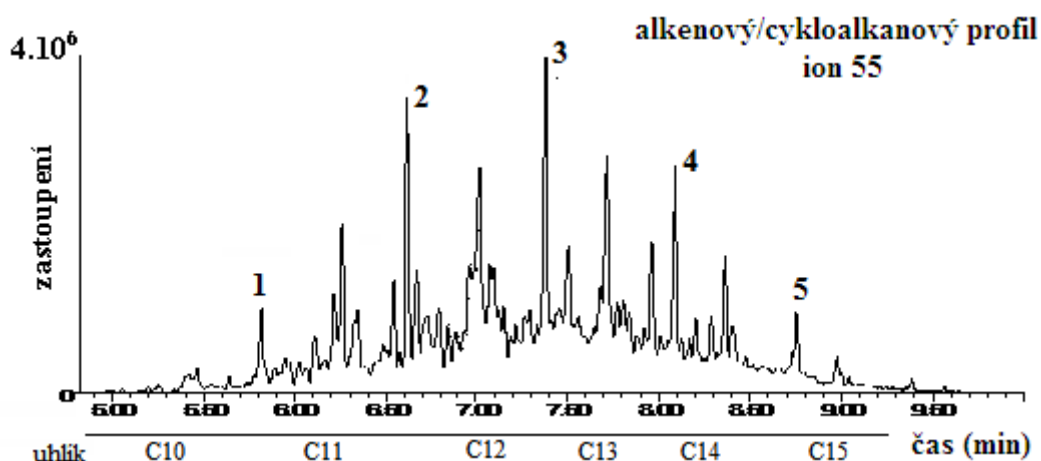
Obr. 53: Porovnání TIC stejného petroleje s jiným stupněm odpaření

Na obrázku 54, znázorňující alkanový profil, je na první pohled patrné Gaussovo rozložení velikostí píků n-alkanů, od C10 do C16. Stejné rozložení ukazuje i profil cykloalkanů, které jsou velmi důležité pro identifikaci petroleje a přítomny jsou alkylcyklohexany (od propyl- do nonylcyklohexanu).

Důležité pro identifikaci těžkých ropných destilátů je přítomnost izomerů alkanů, a to především v rozmezí C12 – C14, které jsou patrné už i u samotného TIC. V tomto rozmezí jsou typické isomery 2,6-dimethylundekán (po C12), 4-methyl-dodekán (před C13), 2,6,10,14-tetramethylhexadekán (před C14).



Obr. 54: EIC petroleje; 1. 2,6-dimethylundekán, 2. 4-methyl-dodekán, 3. 2,6,10,14-tetramethylhexadekán



Obr. 55: EIC petroleje; 1. butylcyklohexan, 2. pentylcyklohexan, 3. hexylcyklohexan, 4. heptylcyklohexan, 5. oktylcyklohexan

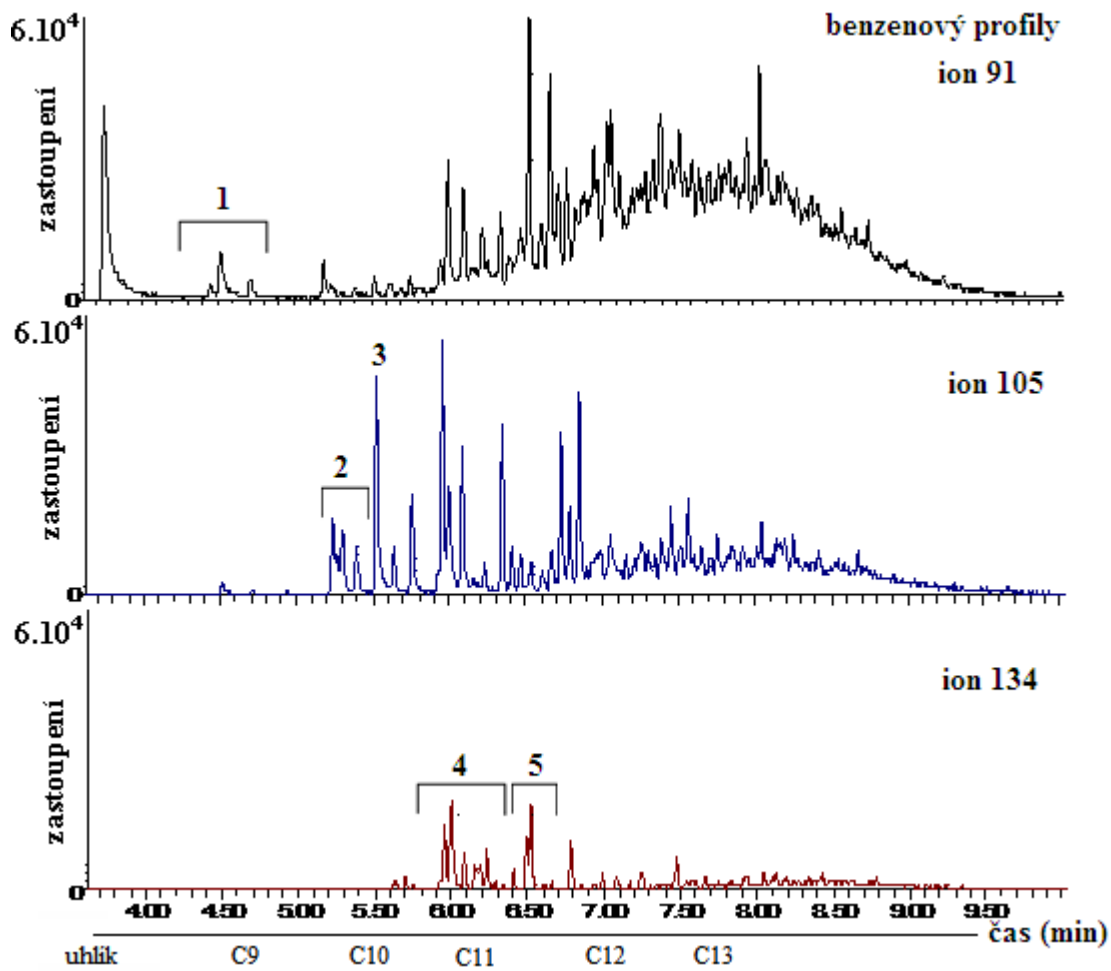
Jelikož se jedná o dearomatizovaný produkt, disponuje petrolej malým zastoupením aromátu. U čerstvého vzorku lze identifikovat toluen, C2-alkylbenzeny, C3-alkylbenzeny s pseudokumenem a C4-alkylbenzeny (viz. Obr. 56). U odpařeného petroleje je už možné pouze detekovat malé množství C3 a C4-alkylbenzenů, ty jsou přítomny ale tak v malém množství, že produkty pyrolýzy matric je budou s největší pravděpodobností interferovat. Sloučeniny indan a jeho methyl deriváty se v petroleji nevyskytují, stejně jako naftalen a jeho alkyl deriváty (methylnaftaleny, C2-alkylnaftaleny).

Hlavním poznávacím rozdílem od motorové nafty je nepřítomnost alkanů od C16, a tudíž chybí sloučeniny fytan a pristan, a především nepřítomnost aromátů. Poměr zastoupení alifatických a aromatických sloučenin je u nezvětralého petroleje cca 180:1, zatímco nafta má tento poměr 10:1. U 50% odpařeného petroleje je tento poměr cca 1500:1. Cílové sloučeniny pro identifikaci petroleje jsou zobrazeny v Příloze 3.

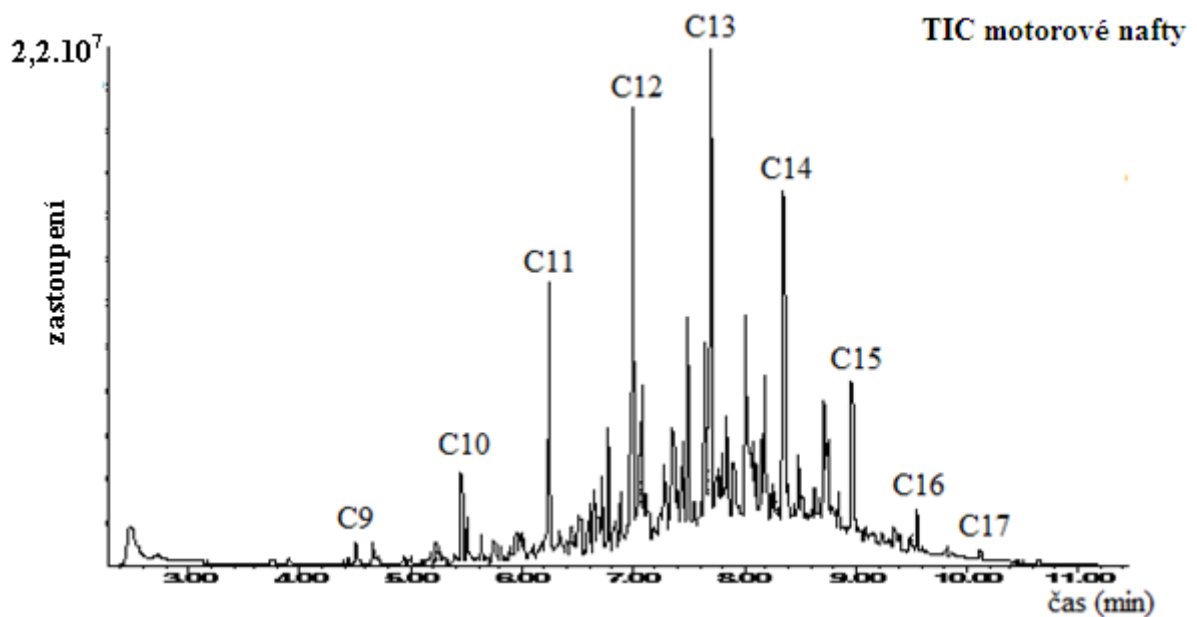
5.2.3 Motorová nafta

Motorová nafta se řadí jako petrolej do skupiny těžkých ropných destilátů a jedná se o směs kapalných uhlovodíků získávaných z ropy destilací a hydrogenační rafinací vroucí v rozmezí 150 až 370 °C. Může obsahovat aditiva na zlepšení užitečných vlastností, jako jsou depresanty, detergenty, mazivostní přísady a inhibitory koroze.

Podobně jako u petroleje nedochází k velké změně chromatografického obrazu MN mezi čerstvou a odpařenou. Dochází pouze k odpaření sloučenin s nízkým bodem varu, a to způsobí změnu zastoupení jednotlivých n-alkanů, posun více doprava.

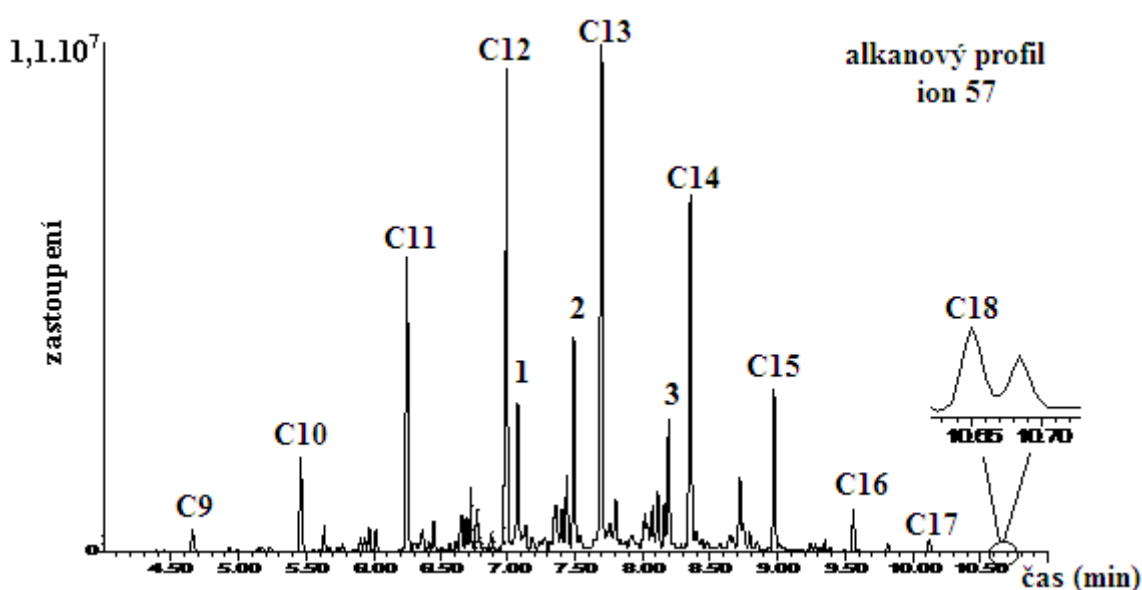


Obr. 56: EIC petroleje; 1. skupina C2-alkylbenzeny, 2. skupina C3-alkylbenzeny, 3. pseudokumen, 4. skupina C4-alkylbenzeny, 5. 1,2,4,5-tetramethylbenzen a 1,2,3,5-tetramethylbenzen



Obr. 57: TIC motorové nafty

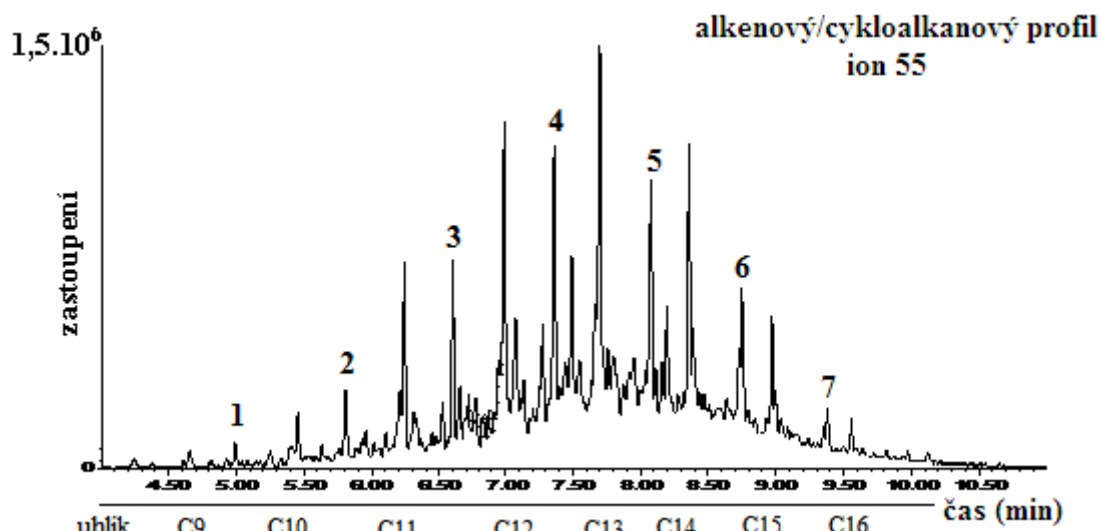
Nejdůležitějším identifikačním prvkem MN je Gaussovo rozdělení velikostí píků n-alkanů od C9 do C18 (C20), které je patrné už i při malém množství kapaliny. Oproti petroleji obsahuje MN alkany C17 a C18, které jsou doprovázeny sloučeninami pristan, fytan (viz. kapitola 2.8.3). V mém případě (viz. Obr. 58) se nepodařilo zobrazit sloučeninu pristan, což s největší pravděpodobností bylo způsobeno nedostatečnou délkou kapilární kolony, nebo krátkým časem analýzy. Vliv teploty při sorpci na vlákno na zobrazení pristanu se nepotvrdilo [24]. Sloučenina fytan (dvojitý pík C18) ale je zobrazena, a proto se mohlo použít pro identifikaci pravidlo „pristan a fytan“.



Obr. 58: EIC motorové nafty, 1. 2,6-dimethylundekán, 2. 4-methyl dodekán, 3. 2,6,10,14-tetramethylhexadán

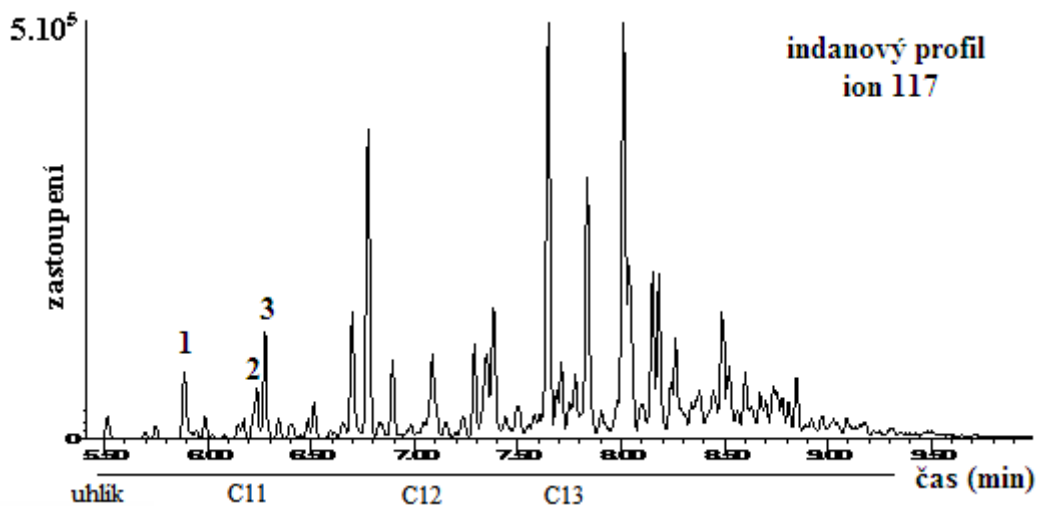
Přítomné jsou i izomery alkanů, a to především v rozmezí C12 – C14, které jsou patrné už i u samotného TIC. V tomto rozmezí jsou typické isomery 2,6-dimethylundekán (po C12), 4-methyl dodekán (před C13), 2,6,10,14-tetramethylhexadán (před C14).

Další důležitou skupinou látek jsou cykloalkany, jejichž přítomnost je nezbytná pro identifikaci MN, a přítomny jsou cyklohexany od n-propylcyklohexanu do n-nonylcyklohexanu, kdy jejich rozestupy jsou téměř konstantní a činí cca 0,8 minuty (viz. obr. 59).

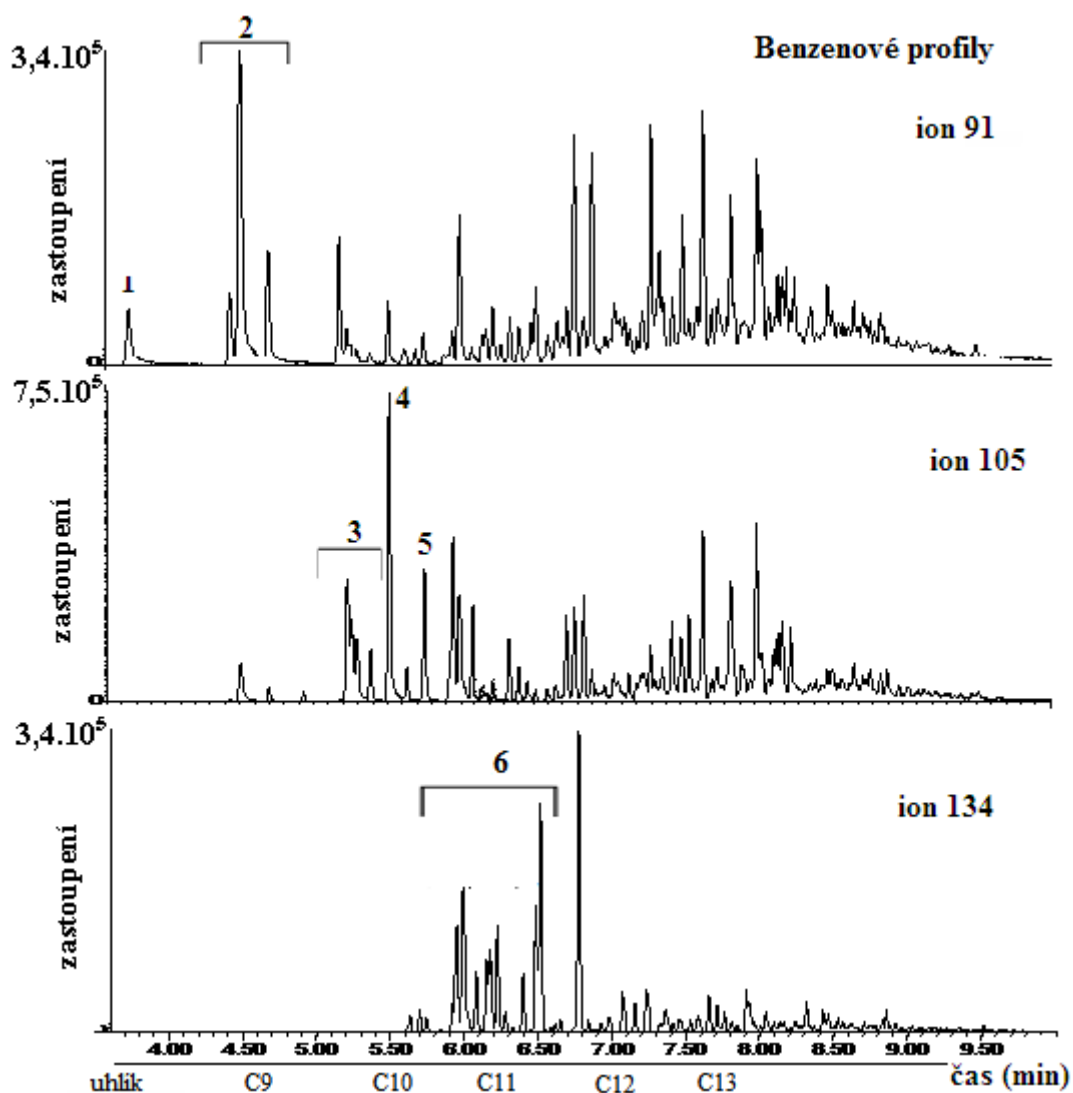


Obr. 59: EIC motorové nafty; 1. propylcyklohexan, 2. butylcyklohexan, 3. pentylcyklohexan, 4. hexylcyklohexan, 5. heptylcyklohexan, 6. oktylcyklohexan, 7. nonylcyklohexan

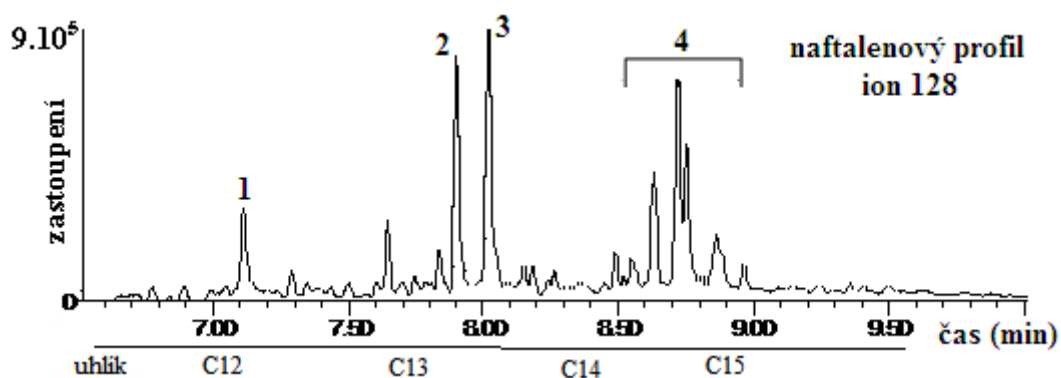
Dalším rozdílem od petroleje je přítomnost aromatických sloučenin, a to v poměru 1:10 u zastoupení aromatických a alifatických sloučenin u čerstvé MN. U 50% odpařené MN je tento poměr 1:40. Jak je patrné na obrázku 61, aromatický profil MN je stejný s benzínem. Přítomny jsou tedy skupiny C2-alkylbenzeny, C3-alkylbenzeny s vysokým píkem pseudokumenu, C4-alkylbenzeny, methylnaftaleny, C2-alkylnaftaleny a i skupina indanu.



Obr. 60: EIC motorové nafty; 1. indan, 2. 2-methylindan, 3. 1-methylindan



Obr. 61: EIC motorové nafty; 1. toluen, 2. skupina C2-alkylbenzeny, 3. skupina C3-alkylbenzeny, 4. pseudokumen, 5. 1,2,3-trimethylbenzen, 6. skupina C4-alkylbenzeny s charakteristickým dvojitým píkem

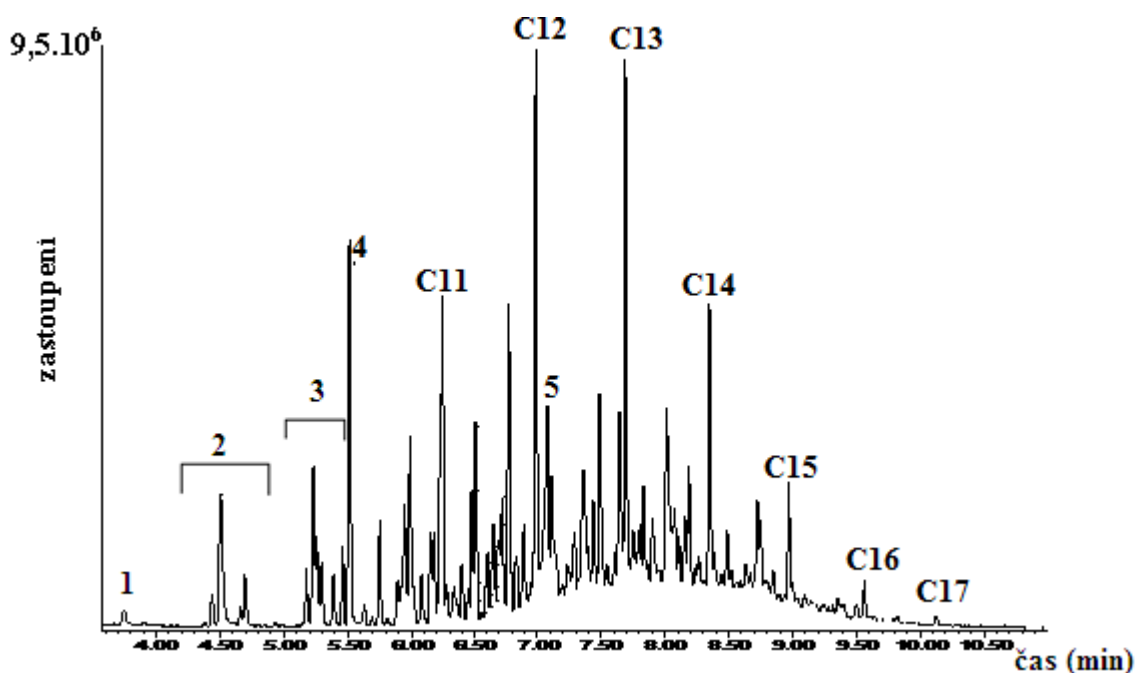


Obr. 62: EIC motorové nafty; 1. naftalen, 2. 2-methylnaftalen, 3. 1-methylnaftalen, 4. skupina C2-alkylnaftaleny

Cílové sloučeniny MN jsou uvedeny v Příloze 4.

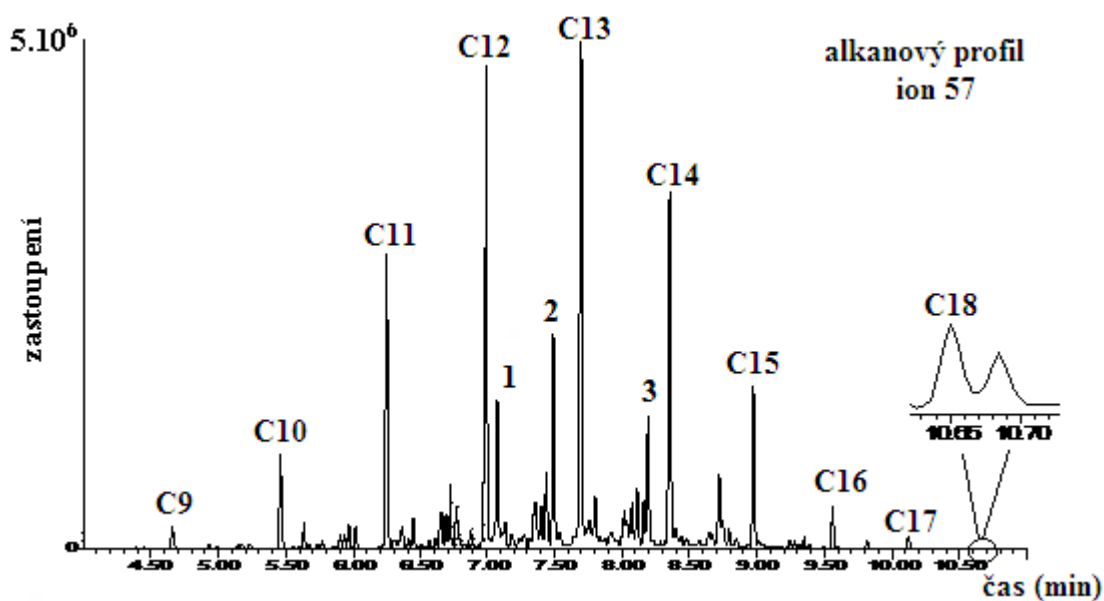
5.3 Směs benzínu a motorové nafty (1:1)

Výhodou této směsi je kombinace obou HK. Jednak vysoká hořlavost a jednoduchá zápalnost benzínu, na druhé straně déle hořící nafta. Tyto vlastnosti HK ale mohou vést k nesprávné identifikaci směsi, neboť při jejím hoření dochází přednostně k odstranění (spálení) aromatických sloučenin a lehkých uhlovodíků, a tak se může stát, že výsledná expertíza stanoví za použitý akcelarant pouze samotnou MN. Z tohoto důvodu bylo použito větší množství směsi (cca 50 μ l) na pokusy, aby se docílilo jednoznačné identifikaci MN i benzínu.

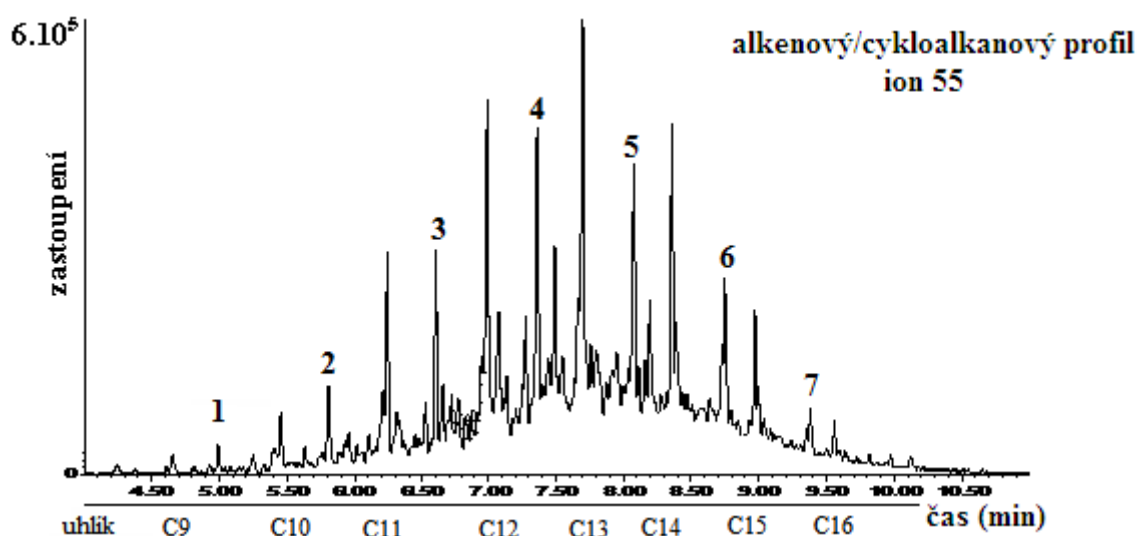


Obr. 63: TIC směsi motorové nafty a automobilového benzínu (1:1); 1. toluen, 2. skupina C2-alkylbenzeny, 3. skupina C3-alkylbenzeny, 4. pseudokumen, 5. naftalen

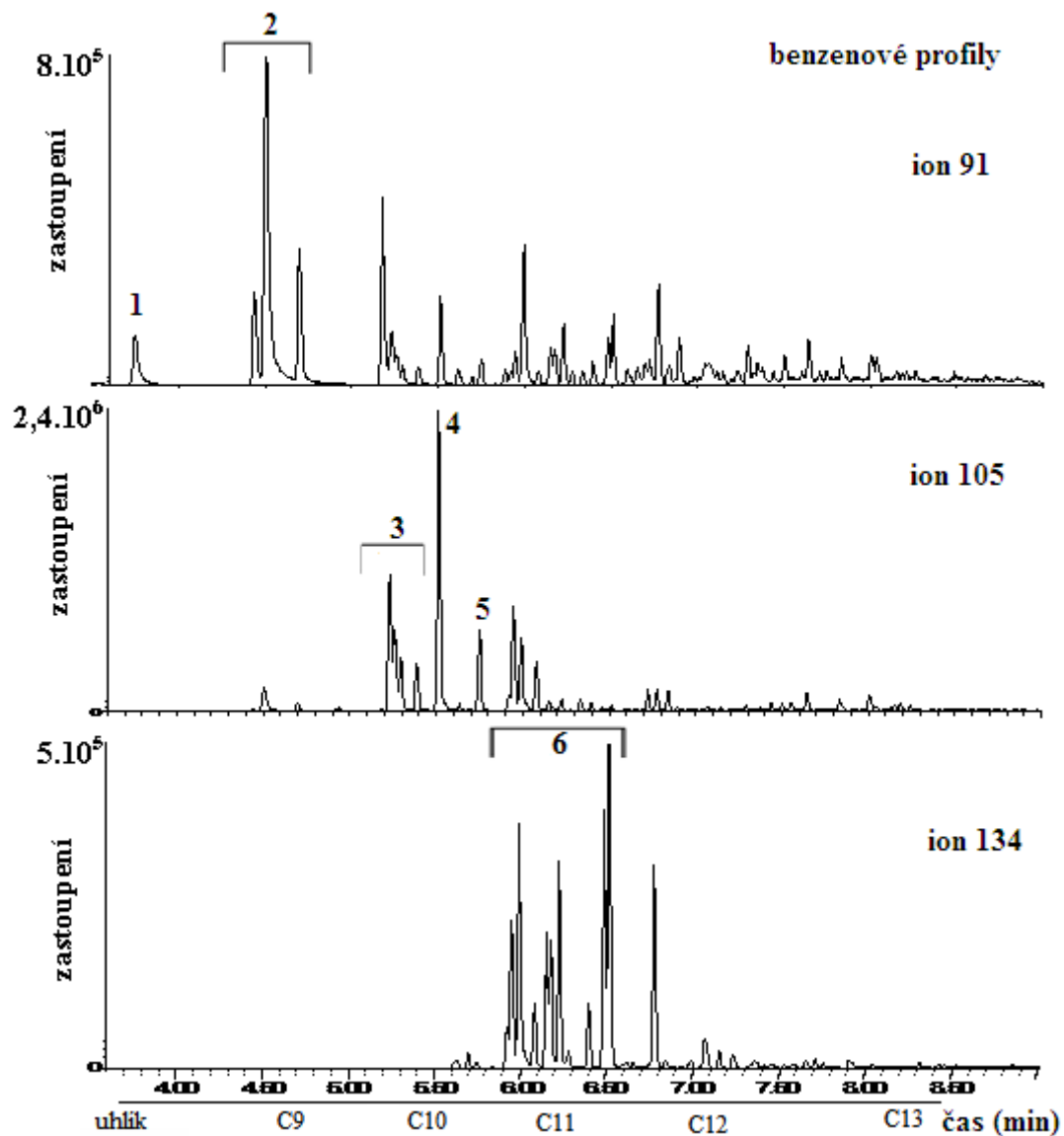
Pro jednoznačnou identifikaci je nezbytná identifikace všech skupin používané pro identifikaci HK. Důležitá je především přítomnost alkylyklohexanů, sloučenin pristan a fytan, a poměr mezi alifatickými a aromatickými sloučeninami. Tento poměr je oproti jednotlivým složkám směsi více vyrovnaný, a tento poměr je 2:1 (3:1).



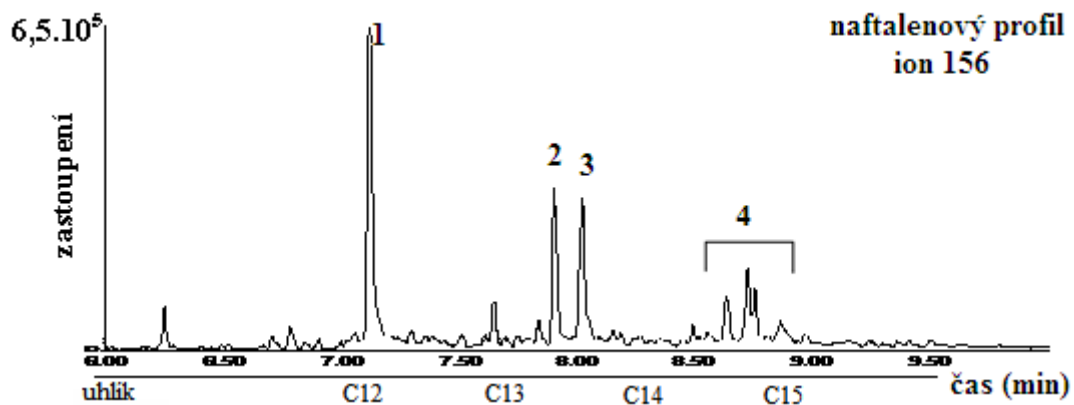
Obr. 64: EIC směsi MN a BA (1:1); 1. 2,6-dimethylundekan, 2. 4-methyl dodekan, 3. 2,6,10,14-tetramethylhexadekan



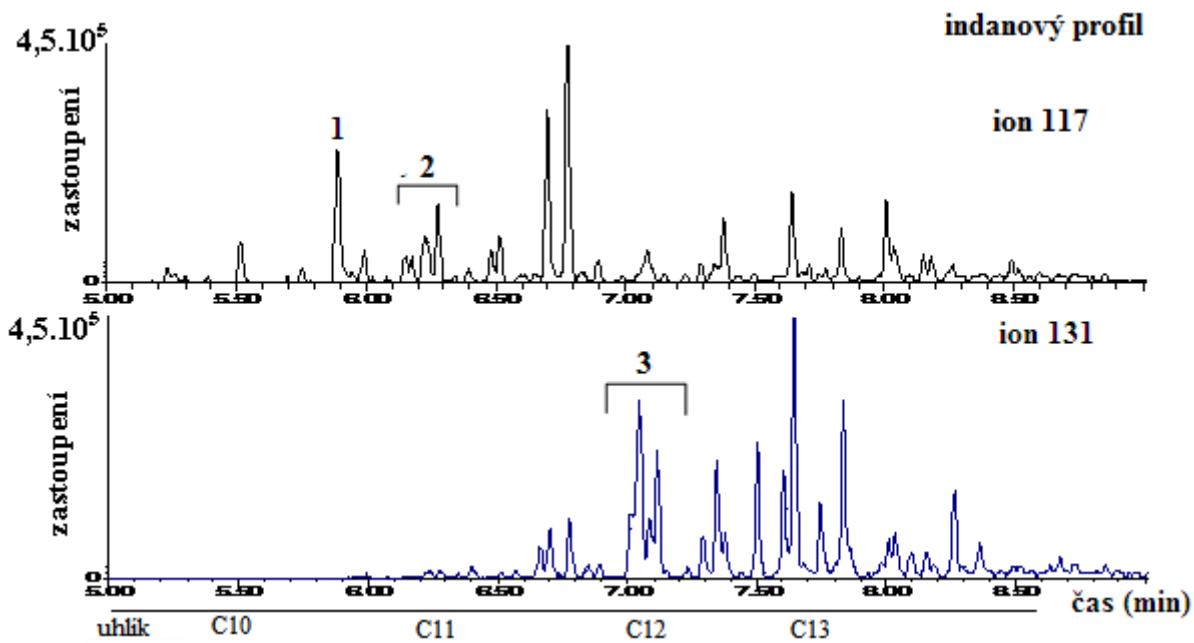
Obr. 65: EIC směsi MN a BA (1:1); 1. propylcyklohexan, 2. butylcyklohexan, 3. pentylcyklohexan, 4. hexylcyklohexan, 5. heptylcyklohexan, 6. oktylcyklohexan, 7. nonylcyklohexan



Obr. 66: EIC směsi MN a BA (1:1); 1. toluen, 2. skupina C2-alkylbenzeny, 3. skupina C3-alkylbenzeny, 4. pseudokumen, 5. 1,2,3-trimethylbenzen, 6. skupina C4-alkylbenzeny s charakteristickým dvojitým píkem



Obr. 67: EIC směsi MN a BA (1:1); 1. naftalen, 2. 2-methylnaftalen, 3. 1-methylnaftalen, 4. skupina C2-alkylnaftaleny

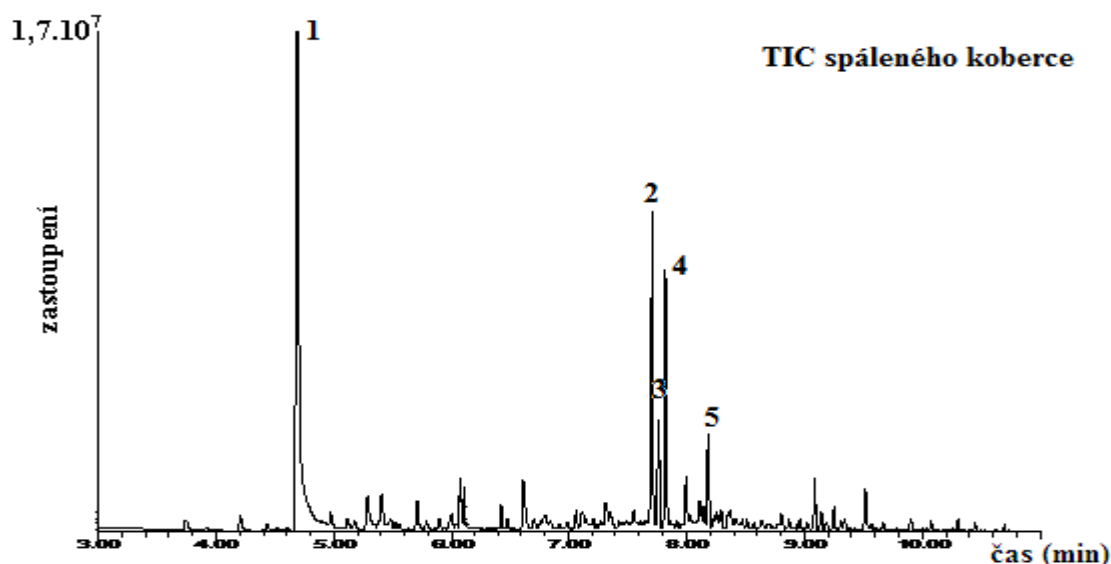


Obr. 68: EIC směsi MN a BA (1:1); 1. indan, 2. methylyndany, 3. skupina C2-alkylyndany

5.3 Identifikace pyrolýzních produktů z matric

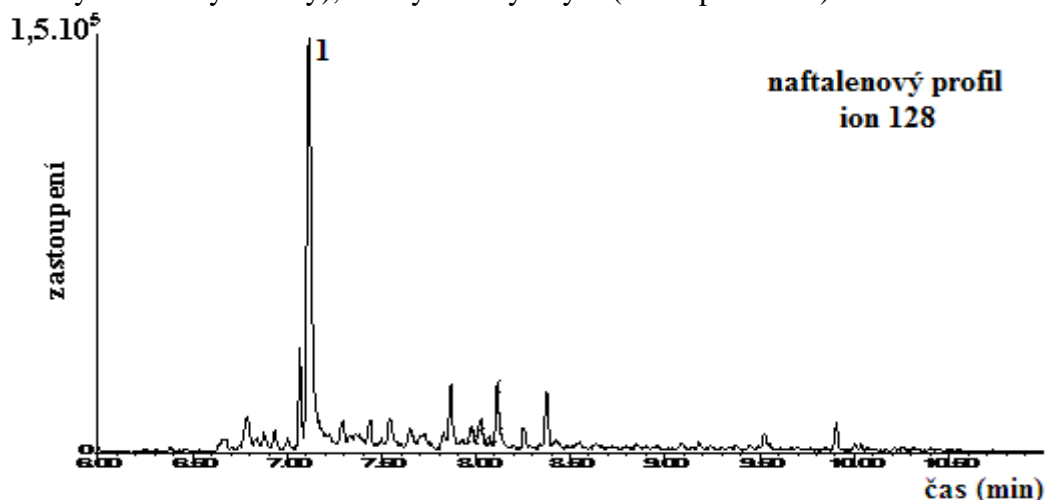
5.3.1 Koberec

Koberce se obecně skládají z uměle vyrobených vláken (nylon, polystyren-butadien, atd.). Mezi pyrolýzní produkty z těchto materiálů patří především styren, methylstyren a různé jednoduché i složité aromatické sloučeniny. Mnohé z nich se také nacházejí v hořlavých kapalinách ropného původu. Při mé práci byl použit koberec z nylonového materiálu.

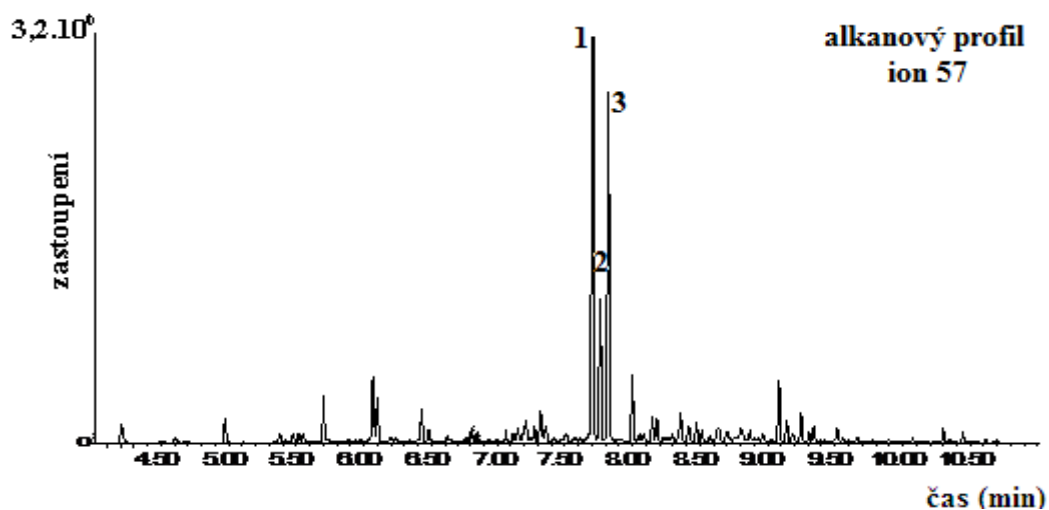


Obr. 69: TIC spáleného koberce; 1. styren, 2. 1,3,5-trimethylcyklohexan, 3. 1,2,4-trimethylcyklohexan, 4. 1,2-diethyl-1-methylcyklohexan, 5. 3-ethyl-5-methyl-1-propylcyklohexan

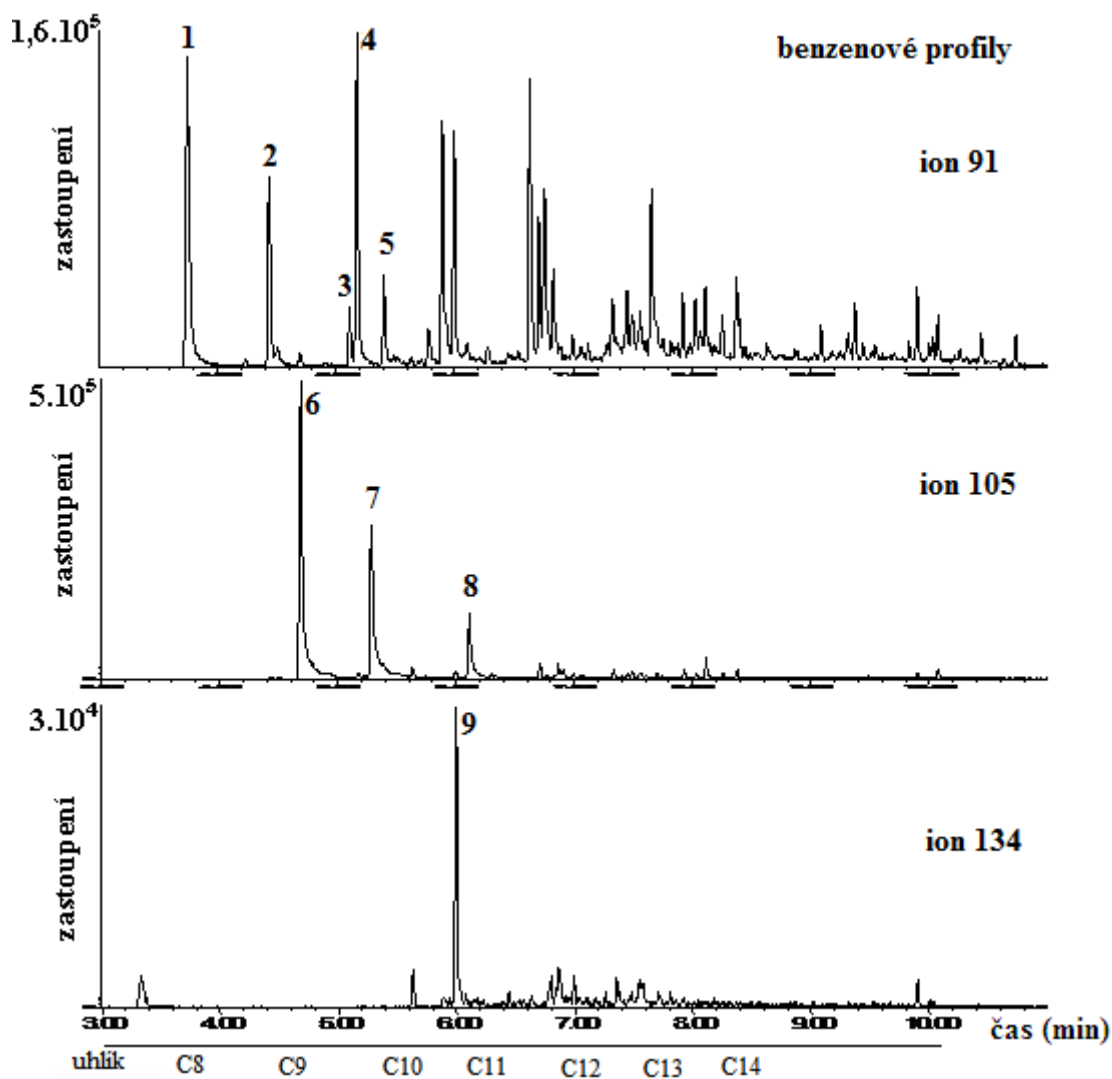
Hlavním úskalím je benzenový profil (m/z 91), kde jak je vidět na obrázku 72, je tento profil podobný benzenovému profilu benzínu. C3-alkylbenzeny (m/z 105) už ale naznačují na nepřítomnost BA. Jistou odpověď nám poskytne především profil C4-alkylbenzenů (m/z 134), kde oproti HK chybí dvojitý pík v RČ 6,5 min, který představuje sloučeniny 1,2,3,5-tetramethylbenzen a 1,2,4,5-tetramethylbenzen. Další pomůckou jsou profily indanu (indan, methylindany a dimethylindany), kde tyto látky chybí (viz kapitola 5.1).



Obr. 70: EIC spáleného koberce; 1. naftalen



Obr. 71: EIC spáleného koberce; 1. 1,3,5-trimethylcyklohexan, 2. 1,2,4-trimethylcyklohexan, 3. 1,2-diethyl-1-methylcyklohexan

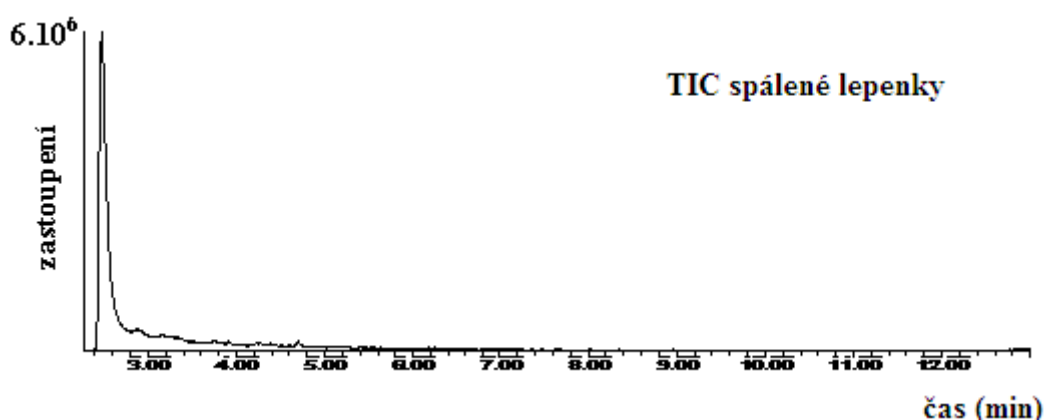


Obr. 72: EIC spáleného koberce; 1. toluen, 2. ethylbenzen, 3. 2-propenylbenzen, 4. n-propylbenzen, 5. α -methylstyren, 6. styren, 7. benzaldehyd, 8. fenylmethylketon, 9. 1-methylenpropylbenzen

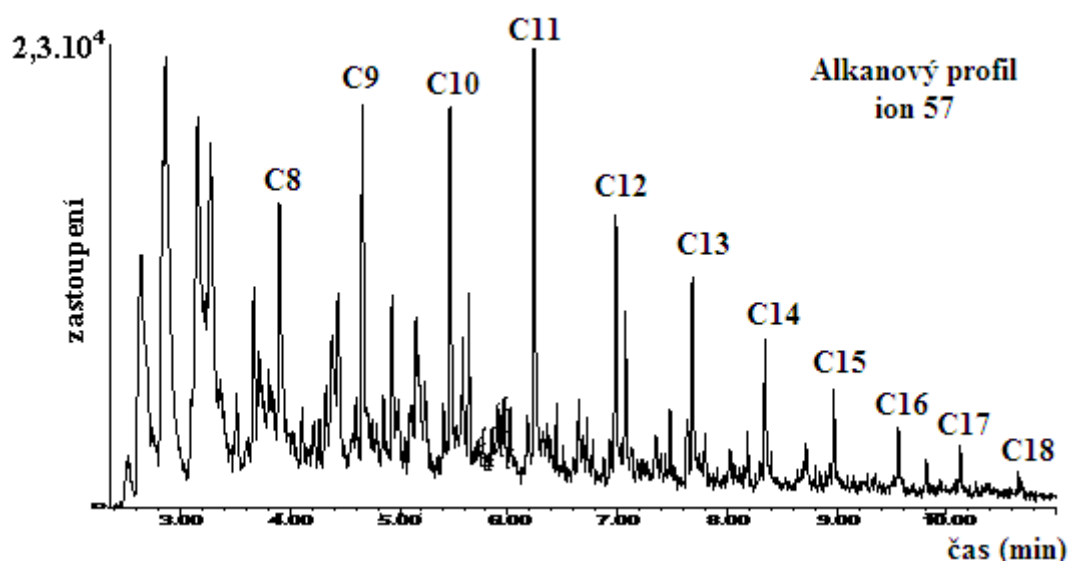
5.3.2 Asfaltová lepenka

Asfaltové lepenky patří mezi běžné střešní materiály, a proto jsou i běžné ve vzorcích z požářiště.

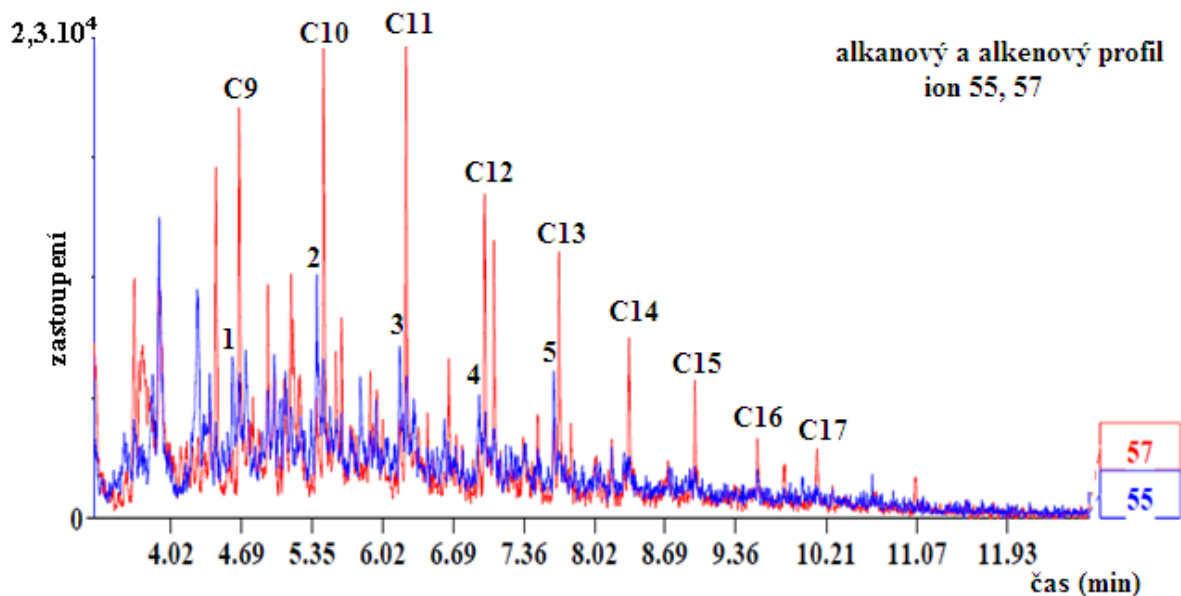
Analýza spáleného vzorku tohoto materiálu ukazuje podobnost s těžkými ropnými destiláty, a to především s alkanovým profilem. Detekovány mohou být i sloučeniny pristanu a fytanu. Hlavní pomůckou může poskytnout přítomnost alkenů v asfaltu, neboť HK nejsou obecně velmi bohaté na alkeny. Další pomůckou je nepřítomnost alkylcyklohexanů, které jsou typické pro těžké a střední ropné destiláty. Zastoupení aromatických sloučenin je velmi malé, ale jak je vidět na obr. 76 je benzenový profil podobný stejnému profilu benzínu. Pomůckou jestli se jedná o benzín, je opět skupina C4-alkylbenzeny (m/z 134), absence dvojitého píku v RČ 6,5 min, a profily indanu (indan, methylindan a dimethylindan), kde tyto sloučeniny chybí.



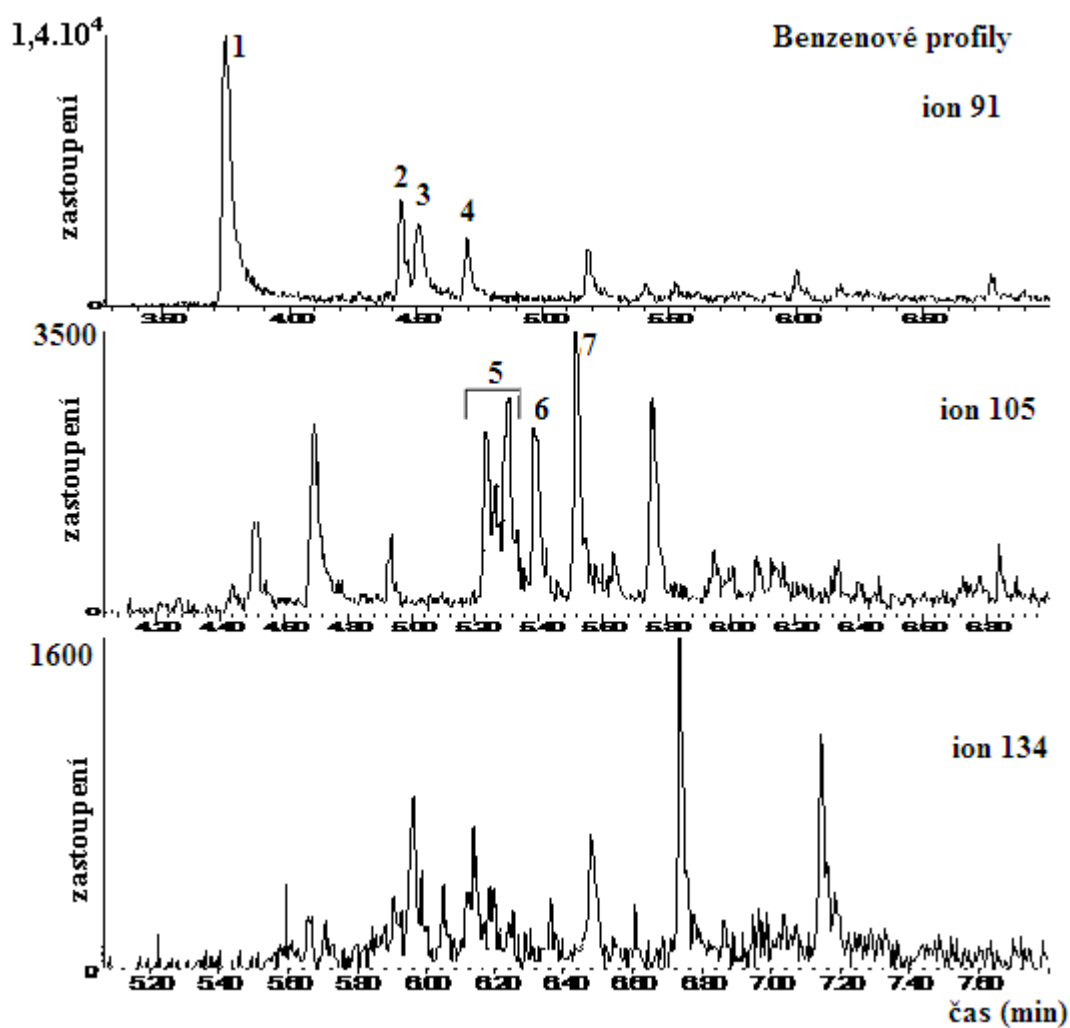
Obr. 73: TIC spálené střešní lepenky



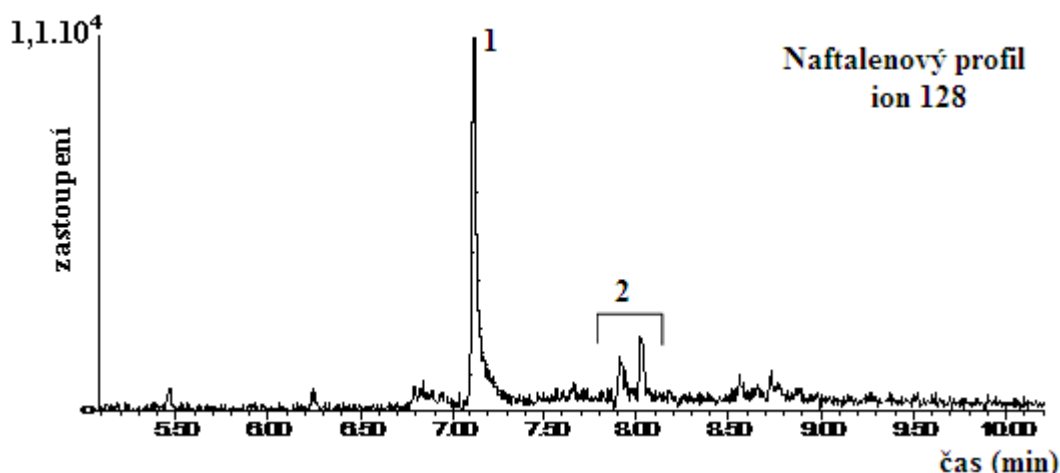
Obr. 74: EIC spálené střešní lepenky



Obr. 75: EIC spálené střešní lepenky; 1-5. příslušné alkeny



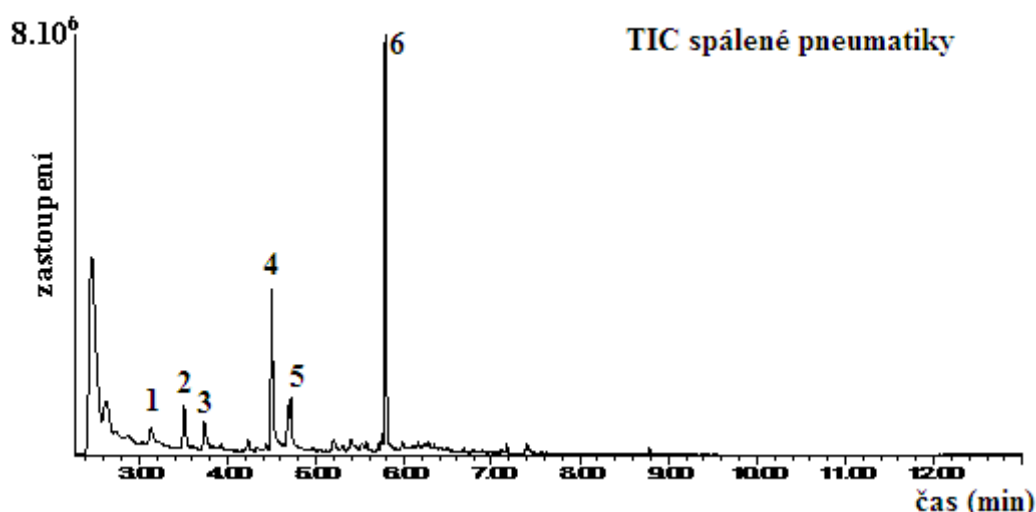
Obr. 76: EIC spálené střešní lepenky; 1. toluen, 2. etylbenzen, 3. p-xylen, 4. styren, 5. C3-alkylbenzeny, 6. α -methylstyren, 7. 1,2,4-trimethylbenzen



Obr. 77: EIC spálené střešní lepenky; 1. naftalen, 2. skupina methylnaftaleny

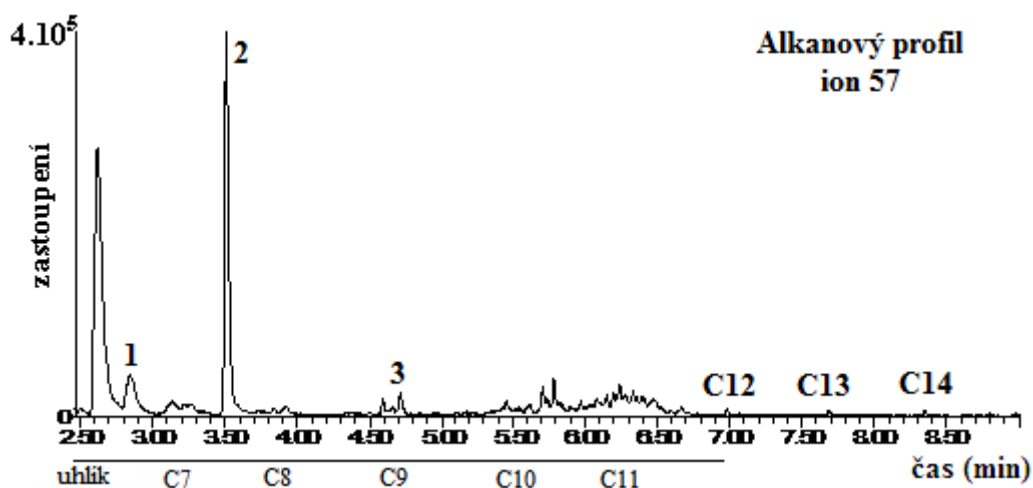
5.3.3 Pneumatika

Pneumatiky jsou většinou složeny z různých gum, jako je přírodní kaučuk, butandienový kaučuk, nebo styren-butandienový kaučuk (SBR), stejně jako minerální oleje, antioxidanty a saze.



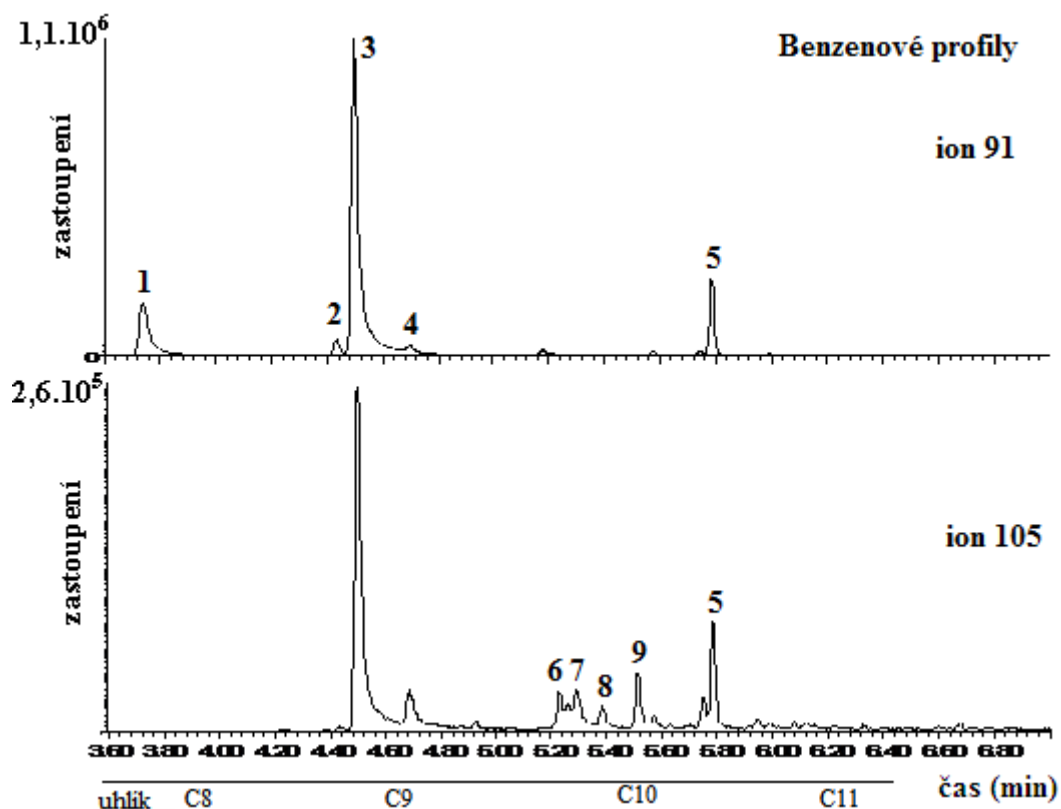
Obr. 78: TIC spálené pneumatiky; 1. benzen, 2. isobutylmethylketon, 3. toluen, 4. p-xylen, 5. cyklohexanon, 6. D-limonen

Problém u expertíz ZPP může pryžová matrice způsobit u identifikace ropných destilátů, v případě přítomnosti velmi malého množství akceleračních hoření. Pyrolýzní produkty gumy obsahují v malém zastoupení vyšší alifatické alkyly, s majoritním píkem C11 (největší zastoupení). Díky tomu může dojít ke změně obalové Gaussovy křivky alifatických uhlovodíků (maximum křivky u petroleje je C12, u nafty C13). Naproti tomu pryžová matrice neobsahuje dvojité píky C17 a C18, a alkylcyklohexany.

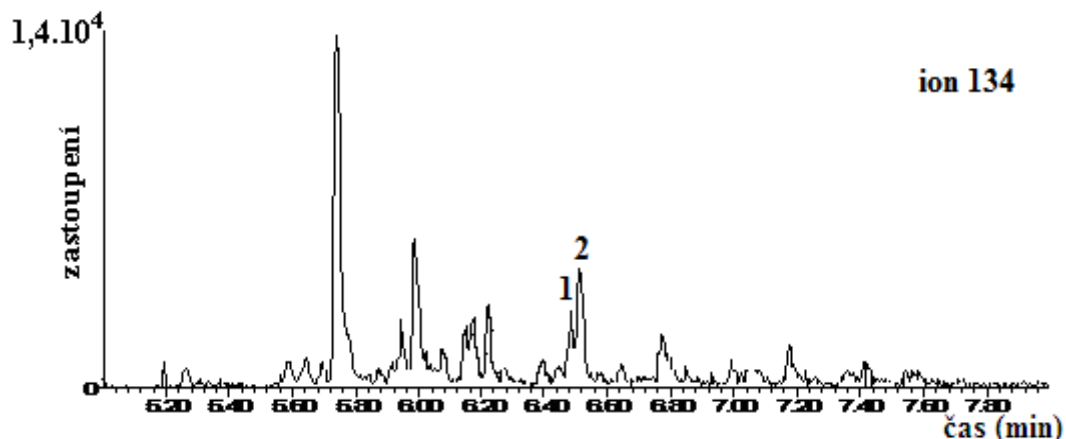


Obr. 79: EIC spálené pneumatiky; 1. 3-methylfuran, 2. isobutylmethylketon, 3. cyklohexanon

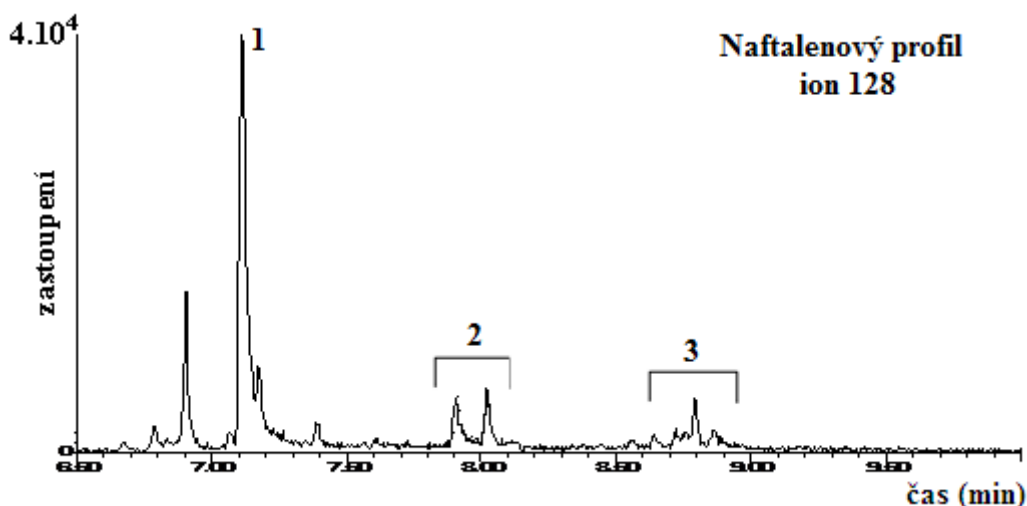
Větší problém způsobuje přítomnost C2 a C3 alkybenzenů, včetně 1,2,4-trimethylbenzenu (RČ 5,5 min), a přítomnost skupiny C4 alkybenzenů (včetně dvojitého píku v RČ 6,5 min), indanu a naftalenu s jeho substituovaných derivátů, které mohou naznačovat přítomnost vysoce zvětralého benzínu. K vyvrácení této hypotézy nám poslouží nepřítomnost substituovaných derivátů indanu, které jsou i při vysokém zvětrání přítomny u vzorku benzínu, a také nepřítomnost sloučenin 2-propyltoluenu a 1-methyl-4-(1-methylethyl)benzenu.



Obr. 80: EIC spálené pneumatiky; 1. toluen, 2. etylbenzen, 3. p-xylen, 4. styren, 5. D-limonen, 6. 1-ethyl-2-methylbenzen, 7. benzaldehyd, 8. anilin, 9. 1,2,4-trimethylbenzen



Obr. 81: EIC spálené pneumatiky; 1. 1,2,4,5-tetramethylbenzen, 2. 1,2,3,5-tetramethylbenzen



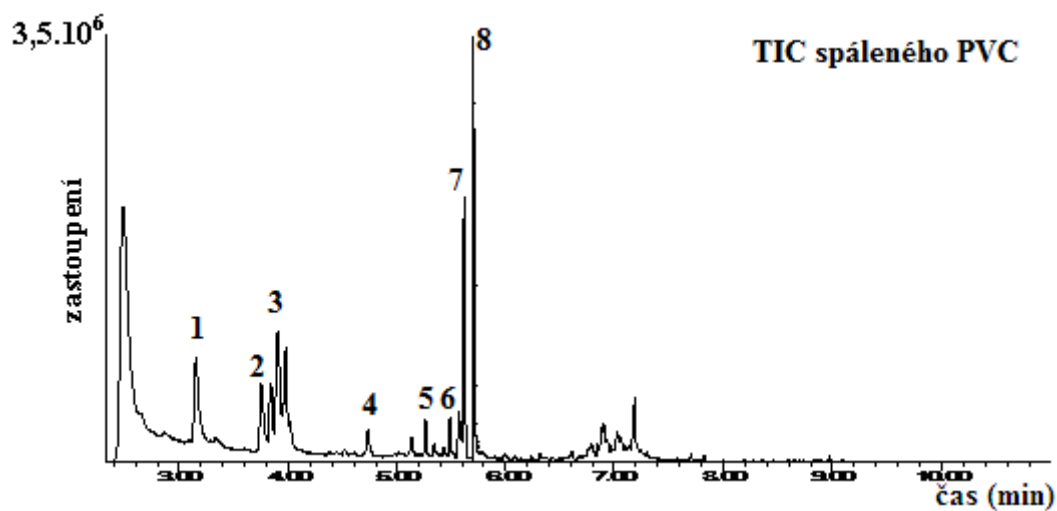
Obr. 82: EIC spálené pneumatiky; 1. naftalen, 2. skupina methylnaftaleny, 3. skupina C2-alkylnaftaleny

5.3.4 Polyvinylchlorid (PVC)/linoleum

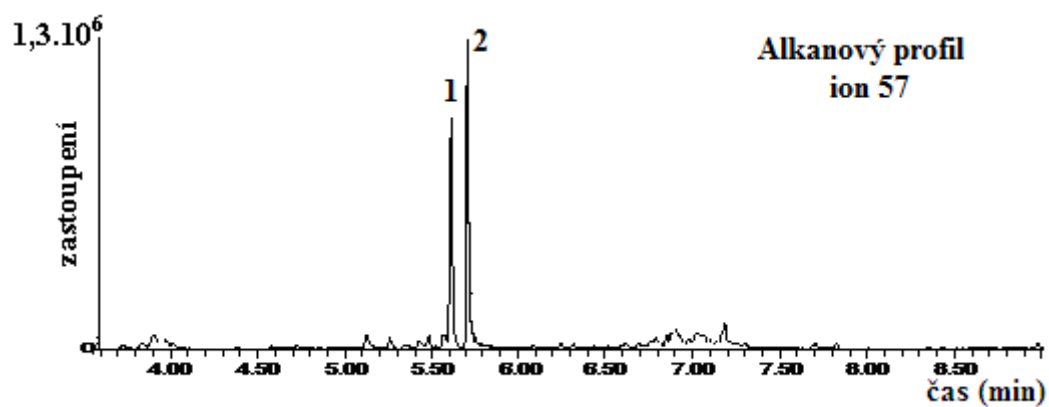
Při pyrolýze PVC v prvním kroku dochází k uvolnění chlorovodíku a po následné kondenzaci a alkylaci vzniklých alkenů ke vzniku aromatických sloučenin, jako např. benzen, toluen, naftalen, či malé množství chlorovaných aromatických i alifatických uhlovodíků (viz. kapitola 2.7). Tyto materiály nejsou díky svým vlastnostem příliš vhodné jako odebrané vzorky pro expertízy ZPP. Kvůli jejich malé poréznosti a hořlavosti, nedochází k absorpci HK do materiálu (substrátu), dochází přednostně k hoření HK na povrchu matrice, a tak po požáru je v matrici přítomno jen nepatrné množství HK, které je velmi těžké identifikovat. Malou výhodou těchto materiálů může být malé množství vzniklých pyrolýzních produktů, které nejsou zcela totožné se sloučeninami HK.

5.3.4.1 Polyvinylchlorid

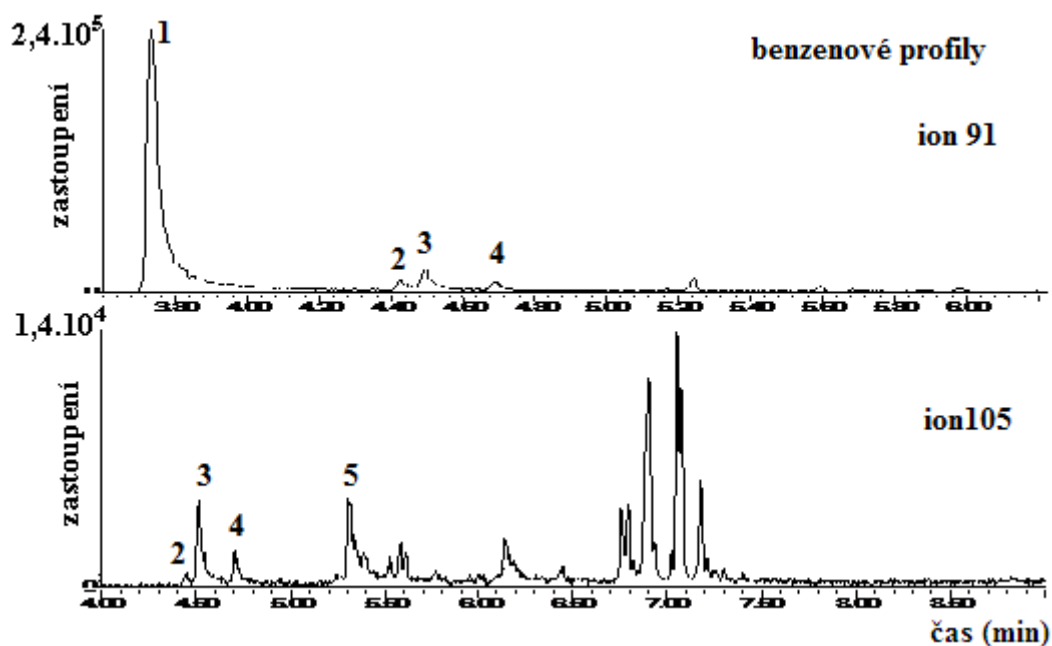
Mezi sloučeniny typické pro HK vyskytující se v PVC můžeme zařadit pouze benzen a toluen. Pomocí EIP můžeme nalézt také skupinu C2-alkylbenzeny, indan, či naftalen.



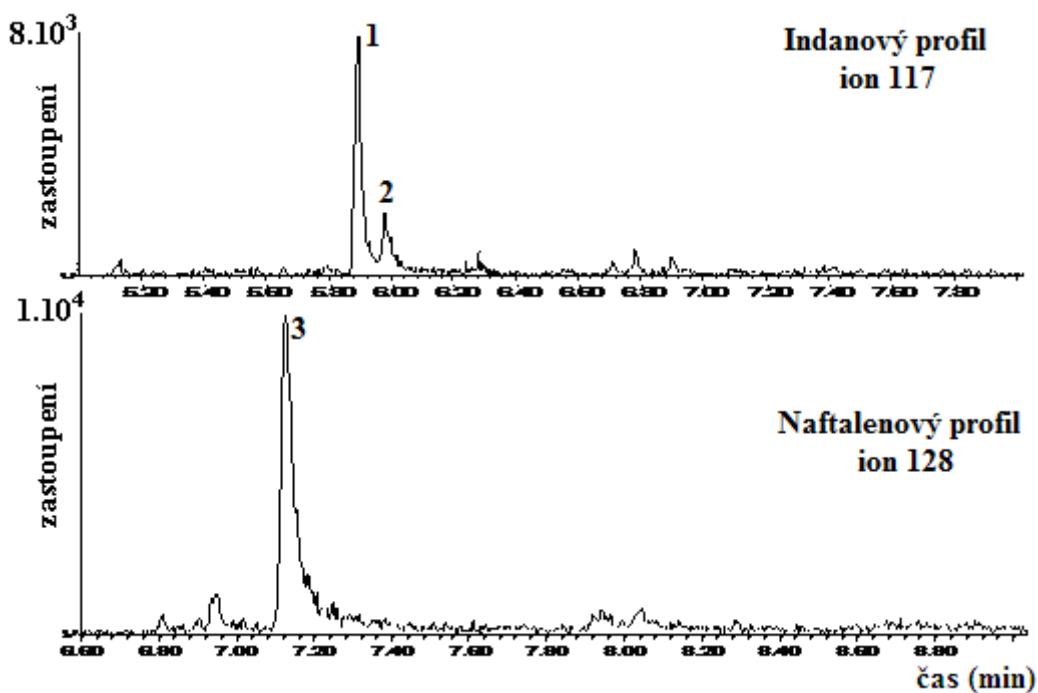
Obr. 83: TIC spáleného PVC; 1. benzen, 2. toluen, 3. 3-methylhept-3-en, 4. cyklohexanon, 5. 3-chlor-3-methylheptan, 6. 4-chloroktan, 7. 3-(chlormethyl)heptan, 8. 2-ethylhexanol



Obr. 84: EIC spáleného PVC; 1. 3-(chlormethyl)heptan, 2. 2-ethylhexanol



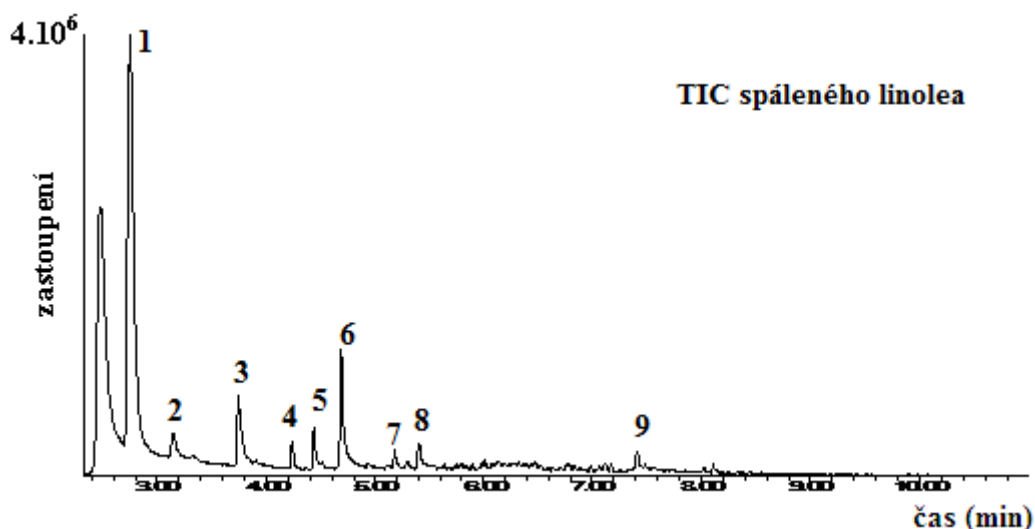
Obr. 85: EIC spáleného PVC; 2. toluen, 2. etylbenzen, 3. p-xylen, 4. o-xylen, 5. benzaldehyd



Obr. 86: EIC spáleného PVC; 1. indan, 2. inden, 3. Naftalen

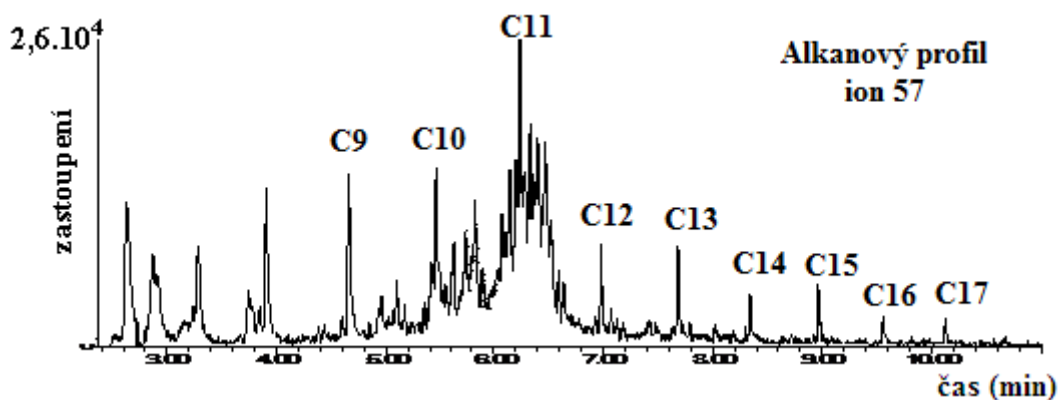
5.3.4.2 Linoleum

Chromatogram linolea (obr. 87) zobrazuje majoritní píky sirouhlíku, styrenu a toluenu. Z identifikačních skupin jsou přítomny pouze skupina C2-alkylbenzeny, ovlivněna styrenem, málo zastoupeny methylnaftaleny a indan s jeho deriváty (C2-alkylindany jsou ale velmi slabé).

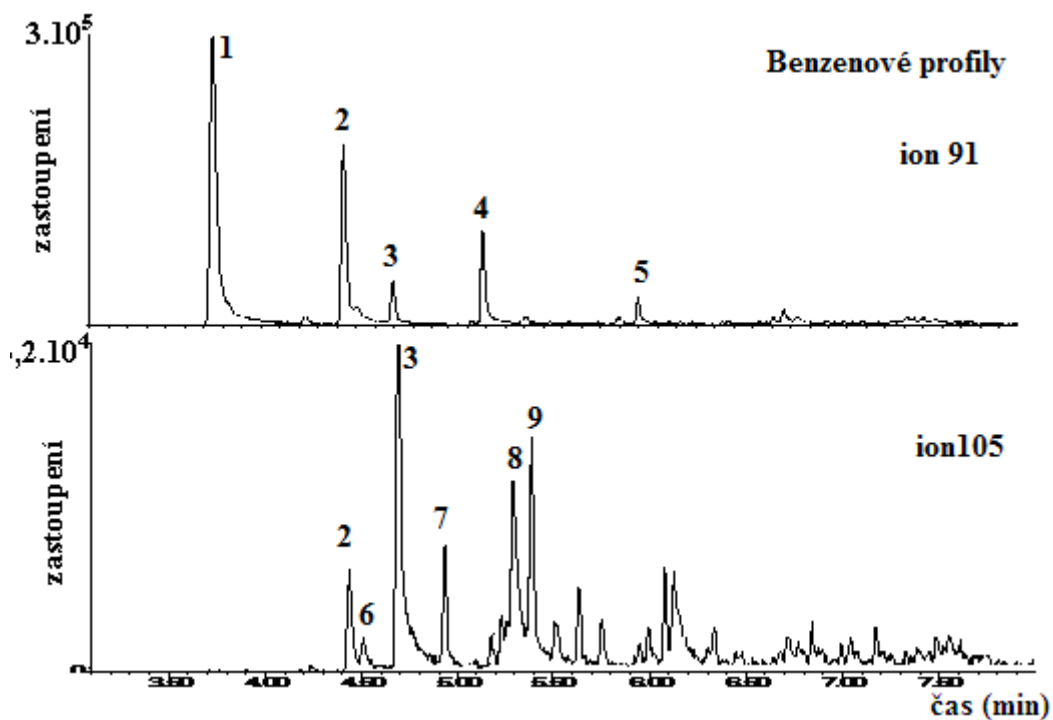


Obr. 87: TIC spáleného linolea; 1. sirouhlík, 2. benzen, 3. toluen, 4. 4-ethenylcyklohexen, 5. etylbenzen, 6. styren, 7. n-propylbenzen, 8. α -methylstyren, 9. benzthiazol

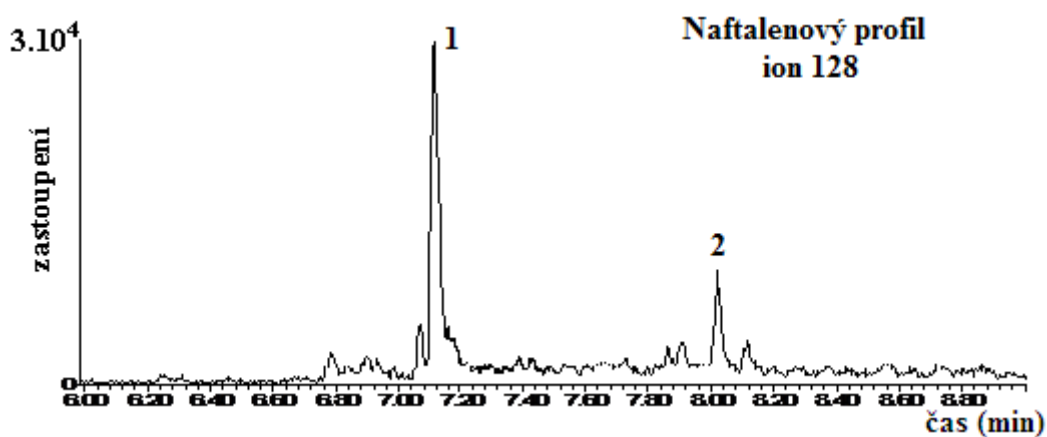
U EIP alkanů (obr. 88) je vidět přítomnost n-alkanů, ale zastoupení je velmi malé oproti aromatické. U benzenového profilu (m/z 91, 105, 134) můžeme vidět, že jsou přítomny sloučeniny, které jsou typické pro HK. Jsou to propylbenzen, 1-ethyl-3-methylbenzen a butylbenzen. I přes přítomnost těchto sloučenin, nejsou zde přítomny ostatní sloučeniny, které tvoří identifikační skupiny jako skupiny C3 a C4-alkylbenzeny, a tak při interpretaci dat ze vzorků z požáříšť tyto materiály nepřinášejí veliké problémy.



Obr. 88: EIC spáleného linolea



Obr. 89: EIC spáleného linolea; 1. toluen, 2. etylbenzen, 3. styren, 4. n-propylbenzen, 5. n-butylbenzen, 6. o-xylen, 7. 1-ethyl-3-methylbenzen, 8. benzaldehyd, 9. anilin



Obr. 90: EIC spáleného linolea; 1. naftalen, 2. 1-methylnaftalen

6. ZÁVĚR

Teoretická část této práce byla zaměřena především na analytické metody používané pro expertízy vzorků z požáříšť. V současné době díky ekonomické dostupnosti GC/MS jsou tyto expertízy mnohem citlivější a selektivnější než u dříve používaných analytických technik. Také analýza dat je díky metodám, jako jsou cílové sloučeniny nebo iontové profilování, mnohem snazší a umožňuje určit nízkou úroveň zbytků hořlavých kapalin, a to i v přítomnosti velkého množství interferujících sloučenin.

Plynová chromatografie (GC) a plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie (GC/MS) jsou v současné době jediné analytické techniky validovány pro analýzy ZPP, velkým příslibem je ale technika dvojdimenzionální plynové chromatografie GCxGC-TOFMS, kde ve srovnání s konvenčními metodami GC došlo ke zvýšení citlivosti a rozlišovací schopnosti, a to o faktor deset, díky ortogonálnímu dělení a modulátoru.

Nejvyužívanější technikou pro extrakci zbytků hořlavých kapalin je v současnosti technika SPME, která je díky krátké extrakční době a velkému výběru vhodné stacionární vrstvy, velmi oblíbená ve forenzních laboratořích. Velké oblibě se v poslední době těší i extrakční technika stripování, kde na rozdíl od techniky SPME jsou plyny a páry sorbovány na trubičku Tenax, které jsou ve srovnání s vlákny SPME podstatně levnější.

Cílem této diplomové práce bylo přispět k řešení problematiky interpretace dat zbytků hořlavých kapalin ze vzorků z požáříšť. Tato interpretace je obtížná vzhledem ke skutečnosti, že hořlavé kapaliny obsahují stovky různých sloučenin, a že jejich chromatografické vzory jsou různé od stupně odpaření či dalších degradačních mechanismů probíhajících ve vzorku. Také rušivé produkty ze vzorků (matric), které jsou analyzovány současně se sloučeninami zájmu, mohou způsobit velké komplikace.

Celkem byly analyzovány v této práci 4 druhy akceleraantů hoření, automobilový benzín, motorová nafta, petrolej, technický benzín, a směs benzínu s motorovou naftou, v poměru 1:1. Výsledky analýz ukázaly, že nejvíce problematickým akceleraantem pro případnou detekci je technický benzín. Tento produkt je vysoce těkavý a jeho detekce ve velmi ohořelých nebo vysoce zvětralých vzorcích je velmi složitá, ba dokonce nemožná. Hlavním důvodem je právě zmíněná těkavost, neboť hlavním předpokladem pro pozitivní detekci HK je její absorpce do hloubky materiálu, na který byla tato kapalina rozlita. Uvnitř materiálu dochází při hoření k deficitu kyslíku, takže zatímco kapalina z povrchu se odpařuje a spaluje, kapalina absorbovaná v hlubších vrstvách materiálu zůstává prozatím nedotčena. Absorpce technického benzínu je ale díky vysoké těkavosti velmi malá, a proto u spalování materiálu, který byl kontaminován technickým benzínem, dochází ke shoření téměř všeho akceleraantů na povrchu materiálu a následná analýza nemůže technický benzín prokázat. Analýzy zbylých akceleraantů hoření prokázaly dobrou identifikaci i při kontaminaci materiálů malým množstvím, řádově desítky μl , a i chromatografické vzory těchto kapalin se rapidně nelišily od stupně odpaření, jako tomu bylo u technického benzínu.

Analýza samotného automobilového benzínu prokázala typickou přítomnost aromatického profilu, kde pro jednoznačnou identifikaci je nejdůležitější přítomnost m-,p- a o-ethyltoluenů, 1,2,4-trimethylbenzenu, dvojitý pík C4-alkylbenzenů (1,2,4,5-tetramethylbenzen a 1,2,3,5-tetramethylbenzen) a sloučeniny naftalenu a indanu, včetně jejich alkyl derivátů.

Pro akceleraanty hoření, naftu a petrolej, patřící do skupiny těžkých ropných destilátů, je typická přítomnost n-alkanů, n-alkylcyklohexanů a izomerů alkanů, a to především 2,6-dimethylundekan, 4-methyldodekan a 2,6,10,14-tetramethylhexadekan, které mají vysoké zastoupení. Usnadnění interpretace dat těchto hořlavých kapalin je způsobena díky stálosti

chromatografických vzorů, kdy jsou chromatogramy čerstvých akceleraantů téměř totožné s chromatogramy akceleraantů s vysokým stupněm odpaření. Hlavním rozdílem mezi motorovou naftou a petrolejem je především rozsah obsažených uhlovodíků, petrolej C₉ až C₁₆, MN C₉ až C₁₈ (C₂₀), dále nepřítomnost aromatických sloučenin u petroleje a přítomnost dvojitých píků C₁₇-pristan, C₁₈-fytan u motorové nafty.

Dalším cílem této práce bylo zjistit vlivy zvolených matic na interpretaci dat použitých akceleraantů hoření. Použity byly matrice typu nylonový koberec, pneumatika, střešní asfaltová lepenka, linoleum, a PVC. Analýza podlahových krytin, koberec, PVC, linoleum, prokázala podobnost především aromatického profilu (m/z 91, 105, 134) s hořlavými kapalinami, především s automobilovým benzínem. Pro jednoznačnou identifikaci zda je v daném vzorku přítomen akceleraant nebo ne, se nakonec ukázaly skupiny C3 a C4-alkylbenzenů. Kdy i přes přítomnost některých sloučenin z těchto skupin, oproti HK chybí celé typické seskupení píků skupin C3 a C4-alkylbenzenů, které jsou identifikovány i u vzorků HK s vysokým stupněm odpaření. Analýza střešní lepenky ukázala přítomnost jak n-alkanů, tak i aromatických sloučenin. Typické pro tento materiál se ukázala přítomnost alkenů, které by spolu s absencí dvojitého píku C4-alkylbenzenů, hlavních sloučenin C3-alkylbenzenů a především n-alkylcyklohexanů, měly naznačit identifikaci samotné matrice bez přítomnosti akceleraantů v této matici. Analýza pneumatiky se nakonec ukázala za nejvíce problematickou, neboť spálená pneumatika obsahuje téměř všechny typické skupiny, které jsou typické pro automobilový benzín. K vyvrácení přítomnosti benzínu nám poslouží absence substituovaných derivátů indanu, které jsou i při vysokém zvětrání přítomny u vzorku benzínu, a také nepřítomnost sloučenin 2-propyltoluenu a 1-methyl-4-(1-methylethyl)benzenu, které byly mnou určeny sloučeniny, které jsou přítomny jen v HK a ne v samotných maticích.

7. POUŽITÁ LITERATURA

[1] *Statistická ročenka 2009*. VONÁSEK, Vladimír; LUKEŠ, Pavel. Praha: Ministerstvo vnitra-generální ředitelství HZS České republiky, 2010. s. 40.

[2] ČAPOUN, Tomáš; KRYKORKOVÁ, Jana; URBANOVÁ, Dagmar. *Příspěvek k identifikaci akcelerantů hoření ve vzorcích z požářiště* [online]. 2009 [cit. 2011-01-16]. Dostupné z WWW: <http://www.population-protection.eu/attachments/034_vol1n2_capoun_krykorkova_urbanova.pdf>.

[3] JIRÁSEK, Jakub; VAVRO, Martin. *Využití ropy a zemního plynu* [online]. 2008 [cit. 2011-01-16]. Dostupné z WWW: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/vyuziti_ropy.html>.

[4] BLAŽEK, J.; RÁBL, V. *Základy zpracování a využití ropy*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. 254 s. ISBN 80-7080-619-2.

[5] STAUFFER, Eric; LENTINI, John J. ASTM standards for fire debris analysis: a review. *Forensic Science International* [online]. 2003, no. 132. [cit. 2011-01-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.swissforensic.org/publications/assets/astmreview.pdf>>.

[6] ALMIRALL, Jose R.; FURTON, Kenneth G. *Analysis and Interpretation of Fire Scene Evidence*. Florida: CRC Press LLC, 2004. 260 p. ISBN 0-8493-7885-0. Chapter 6, ASTM Approach to Fire Debris Analysis, p. 173-199.

[7] KAVKA, Martin. Zjišťování příčin požárů - I. Část. *Požáry.cz* [online]. 2010 [cit. 2010-12-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.pozary.cz/clanek/22620-zjistovani-pricin-pozaru-i-cast/>>.

[8] KAVKA, M. *Zvláštnosti šetření příčiny vzniku velkých požárů a havárií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 50 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Rudolf Valášek

[9] Sbírka interních aktů řízení č. 9/2003 generálního ředitele HZS ČR a náměstka ministra vnitra

[10] Sbírka interních aktů řízení č. 60/2008 generálního ředitele HZS ČR a náměstka ministra vnitra

[11] ALMIRALL, Jose R.; FURTON, Kenneth G. *Analysis and Interpretation of Fire Scene Evidence*. Florida: CRC Press LLC, 2004. 260 p. ISBN 0-8493-7885-0. Chapter 3, Detection of Ignitable Liquid Residues in Fire Scenes: Accelerant detection canine (ADC) teams and other field tests, p. 84-105.

[12] TYRRELL, Donald J. *Incendiarism* [online]. 2004 [cit. 2010-12-20]. Dostupné z WWW: <http://www.maiif.org/pdf/fire_chapter7.pdf>.

- [13] HLADÍK, Václav. *Zjišťování příčin požárů* [online]. 2005 [cit. 2010-12-20]. Dostupné z WWW: <http://www.hzspraha.cz/soubory/rep_ozpp.html>.
- [14] REDSICKER, David R. *Practical fire and arson investigation*. 2nd edition. New York: Elsevier, 1986. 410 p. ISBN 0-8493-8155-X. Chapter 5, Eliminating accidental causes, p. 130-199.
- [15] LINHART, Petr; ČAPOUN, Tomáš. *Systém chemického průzkumu a laboratorní kontroly v HZS ČR*. Praha, 2005. s. 91.
- [16] STAUFFER, Eric; DOLAN, Julia A.; NEWMAN, Reta. *Fire debris analysis*. USA: Elsevier, 2008. 667 p. ISBN 978-0-12-663971-1. Chapter 5, Detection of ignitable liquid residues at fire scenes, p. 131-159.
- [17] CHURÁČEK, Jaroslav; KOTRLÝ, Stanislav. *Analytická chemie II.* 1. vyd. Pardubice: VŠCHT, 1983. 189 s.
- [18] Enhancement of fire scene investigations using Accelerant Detection Canines. *Science & Justice*. 1996, vol. 36, issue 1, p. 51-54, ISSN 13550306.
- [19] JONAS, T.R.; BUEKER, Ernest. *Accelerant detection Canines uses and misuses*[online]. 1999 [cit. 2010-10-30]. Dostupné z WWW: <http://www.nciaai.com/articles/accelerant_detectionc_canines.pdf>.
- [20] ANDERSSON, Kelly. *Working Dogs* [online]. 1997 [cit. 2010-10-31]. Arson Dogs. Dostupné z WWW: <<http://www.workingdogs.com/doc0130.htm>>.
- [21] BROWNE, Clare; STAFFORD, Kevin; FORDHAM, Robin. The use of scent-detection dogs. *Irish Veterinary Journal*. 2006, vol.59, issue 2, p. 97-104.
- [22] ŠEVEČEK, Petr; HÜTTL, Jaroslav. *Zjišťování příčin vzniku požárů* [online]. 2008 [cit. 2011-02-13]. Dostupné z WWW: <http://aplikace.mvcr.cz/archiv2008/2003/casopisy/112/0409/sevecek_info.html>.
- [23] BORUSIEWICZ, Rafal. *Fire debris analysis - a survey of techniques used for accelerants isolation and concentration* [online]. 2002 [cit. 2010-12-04]. Dostupné z WWW: <http://www.forensicscience.pl/pfs/50_borusiewicz.pdf>.
- [24] STAUFFER, Eric; DOLAN, Julia A.; NEWMAN, Reta. *Fire debris analysis*. USA: Elsevier, 2008. 667 p. ISBN 978-0-12-663971-1. Chapter 11, Extraction of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris, p. 377-437.
- [25] CÍDLOVÁ, Hana. *Destilace* [online]. 2007 [cit. 2010-12-05]. Dostupné z WWW: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech-old/soubory/operace/separacni_metody/destilace.pdf>.

[26] MIKA, Daniel. *Destilace a rektifikace* [online]. 2006 [cit. 2010-12-05]. Dostupné z WWW: <www.vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.text.k21.destilace.rektifikace.pdf>.

[27] CASTELBUONO, Joseph. *The identification of ignitable liquids in the presence of pyrolysis products: Generation of a pyrolysis product database* [online]. Orlando: B.S. University of Central Florida, 2008. 122 p. Master thesis. Dostupné z WWW: <http://etd.fcla.edu/CF/CFE0002429/Castelbuono_Joseph_A_200812_MS.pdf>.

[28] BAČÁK, M. *Extrakce chlorovaných a nitrovaných aromatických sloučenin z vody magnetickou tuhou fází*. Pardubice: Universita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2009. 86 s. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Karel Komárek, CSc.

[29] SELVARAJU, Geetha. *Novel solid-phase microextraction adsorbent for the forensic detection of accelerants in arson samples* [online]. Universiti Teknologi Malaysia, Faculty of Science, 2007. 105 p. Supervisor of Master thesis Assoc. Prof. Dr. Umi Kalthom Ahmad. Dostupné z WWW: <<http://eprints.utm.my/7294/1/GeethaSelvarajuMFS2007TTT.pdf>>.

[30] KATAOKA, Hiroyuki. Recent Advances in Solid-Phase Microextraction and Related Techniques for Pharmaceutical and Biomedical Analysis. *Current Pharmaceutical Analysis*. 2005, iss. 1, p. 65-84. Dostupný také z WWW: <<http://www.benthamscience.com/cpa/sample/cpa1-1/D0007PA.pdf>>.

[31] FRONTELA, L., et al. A comparison of extraction and adsorption methods for the recovery of accelerants from arson debris. *Forensic Science International*. 1995, iss. 75, p. 11-23.

[32] LENTINI, John J. "Fire Debris: Laboratory Analysis of" in: *Encyclopedia of Forensic Science* [online]. 2009 [cit. 2010-12-20]. Dostupné z WWW: <http://media.wiley.com/product_data/excerpt/67/04700182/0470018267-6.pdf>.

[33] ŠTĚDROVÁ, M. *Metody kapalinové mikroextrakce*. Pardubice: Universita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2009. 36 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Adam, Ph.D.

[34] ČÍŽKOVÁ, Lenka; ADAM, Martin; VENTURA, Karel. *Aplikace vybraných mikroextrakčních technik na headspace analýzu silic* [online]. 2006 [cit. 2010-12-23]. Dostupné z WWW: <<http://www.vscht.cz/anl/soutez2007/abstrakt-Cizkova.pdf>>.

[35] KOKOSA, John M.; PRZYJAZNY, Andrzej; JEANNOT, Michael. *Solvent Microextraction: Theory and Practice*. A JOHN WILEY & SONS, INC., Publication, 2009. 323 p. ISBN 978-0-470-27859-8.

[36] PROCHÁZKOVÁ, D. *Mikroextrakce na tuhou fázi - teorie a optimalizace podmínek* [online]. 2003 [cit. 2010-12-20]. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/11080/SPME_teorie.pdf>.

- [37] *SPME/GC for Forensic Applications: Explosives, Fire Debris, and Drugs of Abuse* [online]. 2001 [cit. 2010-11-27]. Dostupné z WWW: <<http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4546.pdf>>.
- [38] KUTLÁKOVÁ, A. *Využití techniky SPME při analýze vodných roztoků*. Brno: Masarykova Universita, Fakulta přírodovědecká, 2010. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Branislav Vrána, PhD.
- [39] LORD, Heather ; PAWLISZYN, Janusz. Evolution of solid-phase microextraction technology. *Journal of Chromatography A*. 2000, iss. 885, p. 153-193.
- [40] VAS, Gyorgy; VÉKEY, Károly. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *J. Mass Spectrom.*. 2004, iss. 39, p. 233-254.
- [41] MINDRUP, Ray; SHIREY , Robert E.. *Improved performance of SPME fibers and applications* [online]. 2001 [cit. 2010-12-23]. Dostupné z WWW: <<http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Brochure/10942.Par.0001.File.tmp/10942.pdf>>.
- [42] ALMIRALL, Jose R.; FURTON, Kenneth G. *Analysis and Interpretation of Fire Scene Evidence*. Florida: CRC Press LLC, 2004. 260 p. ISBN 0-8493-7885-0. Chapter 8, New developments and quality assurance in fire debris analysis, p. 235-260
- [43] KUMAR, Ashwini , et al. A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications. *Analytica chimica acta*. 2008, no. 610, p. 1-14.
- [44] AHMAD, Umi K. ; YACOB , Abdul Rahim; SELVARAJU, Geetha. A home-made SPME fiber coating for arson analysis. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences* . 2008, vol. 12, no. 1, p. 32-38.
- [45] JIANG, Ruifen , et al. Carbon nanotube-coated solid-phase microextraction metal fiber based on sol-gel technique. *Journal of Chromatography A*. 2009, no. 1216, p. 4641-4647.
- [46] STAUFFER, Eric; DOLAN, Julia A.; NEWMAN, Reta. *Fire debris analysis*. USA: Elsevier, 2008. 667 p. ISBN 978-0-12-663971-1. Chapter 13, Other techniques of analysis and the future of fire debris analysis, p. 495-524.
- [47] MEAL, Larie. Arson Analysis by Second Derivative Ultraviolet Spectrometry. *Anal. Chem.*. 1986, iss. 58, s. 834-836.
- [48] JULÁK, Jaroslav. *Identifikace bakterií metodami instrumentální chemické analýzy*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1998. 195 s. ISBN 80-718-4451-9.

[49] OPEKAR, František. *Základní analytická chemie : pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2003. 201 s. ISBN 80-246-0553-8.

[50] HENDERSON, W., McINDOE, J. S.: *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*. 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2005. 281 p. ISBN 0-470-85015-9.

[51] STAUFFER, Eric; DOLAN, Julia A.; NEWMAN, Reta. *Fire debris analysis*. USA: Elsevier, 2008. 667 p. ISBN 978-0-12-663971-1. Chapter 9, Interpretation of data obtained from neat ignitable liquids, p. 295-351.

[52] *Brožura produktu PEGASUS 4D[®] GCxGC TOFMS firmy LECO Instrumente Plzeň, spol. s.r.o.* [online]. 2007 [cit. 2011-01-16]. Dostupné z WWW: <http://www.leco.cz/cz/products/sep_sci/pegasus_4d/pdf/PEGASUS%204D%20GCxGC-TOFMS%20209-183.pdf>.

[53] YINON, Jehuda. *Advances in forensic applications of mass spectrometry*. Florida: CRC Press LLC, 2004. 286 p. ISBN 0-8493-1522-0. Chapter 5, Identification of ignitable liquid residues in fire debris by GC/MS/MS, p. 193-242.

[54] NAVRÁTILOVÁ, R. *Strukturní studium karboranů s využitím hmotnostní spektrometrie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 98 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

[55] *Actlabs* [online]. 2010 [cit. 2011-01-15]. GC/MS & GC/MS/MS Methods. Dostupné z WWW: <<http://www.actlabs.com/page.aspx?menu=65&app=221&cat1=534&tp=2&lk=no>>.

[56] FRIEDECKÝ, D.; ADAM, T.. *Tandemová hmotnostní spektrometrie v klinické biochemii* [online]. 2009 [cit. 2011-01-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.cskb.cz/res/file/akce/sjezdy/2009-Pha/ppt/B6/Friedecky-D.pdf>>.

[57] National Center for Forensic Science [databáze online]. 2011, poslední revize 8.1.2011 [cit. 2011-02-04]. Dostupné z WWW: <<http://ilrc.ucf.edu/substrate/search.php>>. Substrate Database.

[58] DAÉID, Niamh Nic. *Fire investigation*. Florida: CRC Press LLC, 2004. 236 p. ISBN 0-415-24891-4.

[59] STAUFFER, E.. Concept of pyrolysis for fire debris analysts. *Science&justice*. 2003, volume 43, no. 1, p. 29-40. Dostupný také z WWW: <<http://www.swissforensic.org/publications/assets/pypconcept.pdf>>.

[60] WINEMAN, Philip L.; KETO, Raymond O.. Target-compound method for the analysis of accelerant residues in fire debris. *Analytica Chimica Acta*. 1994, iss. 288, p. 97-110.

[61] *Bezpečnostní list technického benzínu*. Liberec: Severochema Liberec, 2010. 7 s.
Dostupné z WWW:
<http://www.severochema.cz/sqlcache/20CLP%20BL%20Technicky%20benzin_2011_II_%28novela_REACH%29.pdf>.

[62] *Bezpečnostní list petroleje*. Liberec: Severochema Liberec, 2010. 6 s.
Dostupné z WWW:
<http://www.severochema.cz/sqlcache/19CLP%20BL%20Petrolej_2011_II_%28novela_REACH%29.pdf>.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

zkratka	vysvětlení
BA	automobilový benzín
CAR	carboxen
FID	plamenově ionizační detektor
GC	plynová chromatografie
GC/MS	plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií
GCxGC	dvojdímenzionální plynová chromatografie
HS	head-space
HK	hořlavá kapalina
HZS	hasičský záchranný sbor
MN	motorová nafta
MS	hmotnostní spektrometrie
MSxMS	tandemová hmotnostní spektrometrie
MV ČR	ministerstvo vnitra České republiky
OKTE	Odbor kriminalistické techniky a expertíz
PČR	Policie České republiky
PDMS	polydimethylsiloxan
ppm	jednotka koncentrace (parts per milion)
PVC	polyvinylchlorid
QqQ	trojitý kvadrupól
RČ	retenční čas
SDME	dynamická extrakce pevnou fází
SPDE	mikroextrakce kapalnou fází
SPME	mikroextrakce tuhými fází
TIC	celkový iontový chromatogram
TOF	detektor doby lety (time of flight)
TÚPO	Technický ústav požární ochrany
ZHK	zbytky hořlavých kapalin
ZPP	zjišťování příčin požárů

9. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1: Seznam cílových sloučenin automobilového benzínu

Příloha č. 2: Seznam cílových sloučenin technického benzínu

Příloha č. 3: Seznam cílových sloučenin petroleje

Příloha č. 4: Seznam cílových sloučenin motorové nafty

Příloha č. 5: Seznam cílových sloučenin spáleného koberce

Příloha č. 6: Seznam cílových sloučenin spálené střešní lepenky

Příloha č. 7: Seznam cílových sloučenin spálené pneumatiky

Příloha č. 8: Seznam cílových sloučenin spáleného PVC

Příloha č. 9: Seznam cílových sloučenin spáleného linolea

10. PŘÍLOHY

Příloha č. 1: Seznam cílových sloučenin automobilového benzínu

Automobilový benzín		
sloučenina	retenční čas (min)	přibližná eluce n-alkanů (pro orientaci)
benzen	3,15	C7
2,3,4-trimethyloktan (isooktan)	3,60	
toluen	3,75	C8
ethylbenzen	4,44	
p-xylen	4,51	C9
o-xylen	4,70	
n-propylbenzen	5,18	
3-ethyltoluen	5,24	
1,3,5-trimethylbenzen	5,30	
2-ethyltoluen	5,39	
dekan	5,46	C10
1,2,4-trimethylbenzen	5,52	
indan	5,89	
1,3-diethylbenzen	5,92	
2-propyltoluen	5,95	
1-ethyl-2,4-dimethylbenzen	6,22	
undekan	6,25	C11
1-methylindan	6,28	
1-methyl-4-(1-methylethyl)benzen	6,33	
2-ethyl-1,4-dimethylbenzen	6,40	
1,2,4,5-tetramethylbenzen	6,48	
1,2,3,5-tetramethylbenzen	6,51	
dodekan	6,98	C12
naftalen	7,11	
tridekan	7,68	C13
2-methylnaftalen	7,90	
1-methylnaftalen	8,01	
n-heptylcyklohexan	8,07	
tetradekan	8,35	C14
C2-alkylnaftaleny (mix)	8,55-8,86	
pentadekan	8,97	C15
hexadekan	9,56	C16

Příloha č. 2: Seznam cílových sloučenin technického benzínu

Technický benzín		
sloučenina	retenční čas (min)	eluce n-alkanů (pro orientaci)
3-methylhexan	3,17	
heptan	3,28	C7
4-methylheptan	3,67	
toluen	3,75	
oktan	3,91	C8
2,5-dimethylheptan	4,17	
2-methyloktan	4,39	
3-methyloktan	4,45	
p-xylen	4,51	
nonan	4,66	C9
o-xylen	4,70	
n-propylbenzen	5,18	
3-ethyltoluen	5,24	
1,3,5-trimethylbenzen	5,30	
2-ethyltoluen	5,39	
dekan	5,46	C10
1,2,4-trimethylbenzen	5,52	
n-butylcyklohexan	5,81	
indan	5,89	
2-propyltoluen	5,95	
undekan	6,25	C11
n-pentylcyklohexan	6,60	
dodekan	6,98	C12
2,6-dimethylundekan	7,07	
n-hexylcyklohexan	7,36	
4-methyldodekan	7,40	
tridekan	7,68	C13
6-methyltridekan	7,81	
n-heptylcyklohexan	8,07	
2-methyltridekan	8,12	
tetradekan	8,35	C14
n-oktylcyklohexan	8,75	

Příloha č. 3: Seznam cílových sloučenin petroleje

Petrolej		
sloučenina	retenční čas (min)	eluce n-alkanů (pro orientaci)
toluen	3,75	
nonan	4,66	C9
dekan	5,46	C10
1,2,4-trimethylbenzen	5,52	
n-butylcyklohexan	5,81	
5-methyldekan	5,90	
2-methyldekan	5,97	
undekan	6,25	C11
n-pentylcyklohexan	6,60	
2-methylundekan	6,74	
3-methylundekan	6,79	
dodekan	6,98	C12
2,6-dimethylundekan	7,07	
n-hexylcyklohexan	7,36	
4-methyldodekan	7,40	
2-methyldodekan	7,45	
tridekan	7,68	C13
6-methyltridekan	7,81	
n-heptylcyklohexan	8,07	
2-methyltridekan	8,12	
tetradekan	8,35	C14
n-oktylcyklohexan	8,75	
3-methyltetradekan	8,80	
pentadekan	8,97	C15
hexadekan	9,56	C16

Příloha č. 4: Seznam cílových sloučenin motorové nafty

Motorová nafta		
sloučenina	retenční čas (min)	eluce n-alkanů (pro orientaci)
toluen	3,75	C8
ethylbenzen	4,44	
p-xylen	4,51	C9
nonan	4,66	
o-xylen	4,70	C10
n-propylbenzen	5,18	
3-ethyltoluen	5,24	C11
1,3,5-trimethylbenzen	5,30	
2-ethyltoluen	5,39	C12
dekan	5,46	
1,2,4-trimethylbenzen	5,52	C13
4-methyldekan	5,63	
n-butylcyklohexan	5,81	C14
indan	5,89	
5-methyldekan	5,90	C15
2-propyltoluen	5,95	
1-ethyl-2,4-dimethylbenzen	6,22	C16
undekan	6,25	
1-methylindan	6,28	C17
1-methyl-4-(1-methylethyl)benzen	6,33	
1,2,4,5-tetramethylbenzen	6,48	C18
1,2,3,5-tetramethylbenzen	6,51	
n-pentylcyklohexan	6,60	C19
dodekan	6,98	
2,6-dimethylundekan	7,07	C20
naftalen	7,11	
n-hexylcyklohexan	7,36	C21
4-methyl-dodekan	7,40	
tridekan	7,68	C22
2-methylnaftalen	7,90	
1-methylnaftalen	8,01	C23
n-heptylcyklohexan	8,07	
2,6,10,14-tetramethylhexadekan	8,20	C24
tetradekan	8,35	
C2-alkylnaftaleny (mix)	8,55-8,86	C25
pentadekan	8,97	
hexadekan	9,56	C26

heptadekan	10,12	C17
pristan		
oktadekan	10,65	C18
fytan	10,68	

Příloha č. 5: Seznam cílových sloučenin spáleného koberece

Spálený koberec		
sloučenina	retenční čas (min)	eluce n-alkanů (pro orientaci)
toluen	3,75	C8
2,4-dimethylhept-1-en	4,21	
ethylbenzen	4,44	
fenylethin	4,56	
styren	4,69	C9
4-methylhept-2-on	4,97	
2-propenylbenzen	5,11	
n-propylbenzen	5,18	
benzaldehyd	5,29	
α -methylstyren	5,40	C10
2-ethylhex-1-ol	5,71	
1-ethenyl-4-methylbenzen	5,78	
3-butenylbenzen	5,89	
4-methylhept-3-en	6,07	
fenylmethylketon	6,11	C11
4-pentenylbenzen	6,71	
naftalen	7,11	C12
1,3,5-trimethylcyklohexan	7,70	C13
1,2,4-trimethylcyklohexan	7,76	
1,2-diethyl-1-methylcyklohexan	7,82	
cyklohexylbenzen	8,03	
3-ethyl-5-methyl-1-propylcyklohexan	8,18	

Příloha č. 6: Seznam cílových sloučenin spálené střešní lepenky

Spálená střešní lepenka		
sloučenina	retenční čas (min)	eluce n-alkanů pro orientaci
3-methylfuran	2,87	
furfural	4,22	C8
ethylbenzen	4,44	
p-xylen	4,51	
styren	4,69	C9
α -methylstyren	5,40	
dekan	5,46	C10
inden	5,97	
undek-1-en	6,18	
undekan	6,25	C11
2-methylinden	6,78	
dodek-1-en	6,93	
dodekan	6,98	C12
2-methoxy-4-methylfenol	7,03	
naftalen	7,11	
tridek-1-en	7,64	
tridekan	7,68	C13
2-methylnaftalen	7,90	
1-methylnaftalen	8,01	
tetradekan	8,35	C14
pentadekan	8,97	C15
hexadekan	9,56	C16
heptadekan	10,12	C17
oktadekan	10,65	C18

Příloha č. 7: Seznam cílových sloučenin spálené pneumatiky

Spálená pneu		
sloučenina	retenční čas (min)	eluce n-alkanů pro orientaci
3-methylfuran	2,87	
benzen	3,15	C7
isobutylmethylketon	3,51	
toluen	3,75	C8
4-ethenylcyklohexen	4,24	
ethylbenzen	4,44	
p-xylen	4,51	
styren	4,69	C9
cyklohexanon	4,73	
benzaldehyd	5,29	
anilin	5,39	
α -methylstyren	5,40	
1,2,4-trimethylbenzen	5,52	C10
1-ethyl-2,3-dimethylbenzen	5,74	
D-limonen	5,78	
inden	5,97	
1-propynylbenzen	5,99	
2-methyl-1-propenylbenzen	6,27	C11
naftalen	7,11	C12
1-(1-methylethenyl)-3-(1-methylethyl)benzen	7,17	
benzothiazol	7,41	C13
1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinolin	8,79	

Příloha č. 8: Seznam cílových sloučenin spáleného PVC

Spálené PVC		
sloučenina	retenční čas (min)	eluce n-alkanů pro orientaci
butanal	2,87	
3-chlorprop-1-yn	2,97	
benzen	3,15	C7
toluen	3,75	
3-methylhept-2-en	3,84	
okt-4-en	3,9	C8
2-ethylhex-1-en	3,98	
5-methylhept-2-en	4,01	
cyklohexanon	4,73	C9
2-ethylhexanal	5,13	
4-chloroktan	5,48	C10
3-(chlormethyl)heptan	5,61	
2-ethylhex-1-ol	5,71	
inden	5,97	C11
nonal	6,32	
naftalen	7,11	

Příloha č. 9: Seznam cílových sloučenin spáleného linolea

Spálené linoleum		
sloučenina	retenční čas (min)	eluce n-alkanů pro orientaci
sírouhlík	2,75	
benzen	3,15	C7
toluen	3,75	C8
4-ethenylcyklohexen	4,24	
ethylbenzen	4,44	
p-xylen	4,51	
styren	4,69	C9
2-propenylbenzen	5,11	
n-propylbenzen	5,18	
benzaldehyd	5,29	
anilin	5,39	
α -methylstyren	5,40	C10
3-butenylbenzen	5,89	
inden	5,97	
n-butylbenzen	6,00	
fenylmethylketon	6,11	C11
4-pentenylbenzen	6,71	
naftalen	7,11	C12
benzothiazol	7,41	
cyklohexylbenzen	7,48	
4-hexenylbenzen	7,56	C13
1-methylnaftalen	8,01	
benzyl-3-cyklohexen-1-ylidenemethyl ether	8,11	