

## Wykrywanie śladowych ilości materiałów wybuchowych za pomocą spektrometrii jonów<sup>1</sup>

### Uwagi wstępne

W ostatnich latach materiały wybuchowe były szeroko wykorzystywane nie tylko w celach militarnych, ale także w konfliktach cywilnych. Ich użycie w sposób nielegalny znacznie wzrosło. Dlatego wykrywanie różnych składników materiałów wybuchowych stało się niezwykle ważne w ochronie ludzkiego życia, infrastruktury i własności. I dlatego też coraz większa jest potrzeba opracowywania i wdrażania coraz szybszych i bardziej czułych metod analitycznych umożliwiających wykrywanie materiałów wybuchowych na znacznie wyższym poziomie niż dotychczas. Ważne jest to, by owe metody pozwalały na wykonywanie szybkich i dokładnych analiz w czasie rzeczywistym na podstawie minimalnych ilości materiałów wybuchowych i bez skomplikowanego przygotowywania próbek, a także były bezpieczne dla osób, które je prowadzą.

Nasilenie działań terrorystycznych obserwowane w końcu XX i na początku XXI wieku spowodowało znaczny wzrost zastosowania materiałów wybuchowych. Informacje o syntezie materiałów toksycznych i wybuchowych (choć ich synteza nie jest prosta) można znaleźć w domenach publicznych Internetu, a surowce do jej wykonania są możliwe do uzyskania na rynku. Bardziej dostępna jest też wiedza o sposobach wykorzystania tych materiałów. Osobny problem stanowią porzucone wielkie składy materiałów wybuchowych należące do upadających reżimów. Wszystko to wpływa na zwiększenie niebezpieczeństwa ataków terrorystycznych z użyciem materiałów wybuchowych.

Poza jednorazowymi aktami przemocy powodującymi ogromne szkody materialne i psychiczne substancje szkodliwe pochodzące z materiałów wybuchowych mogą akumulować się w środowisku przez długi okres ich użytkowania i składowania. Jako substancje stałe mogą one występować w postaci drobnych cząstek w niskiej koncentracji, np. w glebie i wodzie gruntowej. Chociaż ich obecność nie powoduje już ryzyka wybuchu, mogą być niebezpieczne dla środowiska naturalnego i zdrowia ludzi. Materiały wybuchowe są uznawane za jedne z substancji

najbardziej wpływających na skażenie środowiska naturalnego.

Juhász i Naidu w 2007 roku opublikowali przegląd dyskusji na temat zgubnych skutków oddziaływań materiałów wybuchowych na środowisko oraz potencjalnych zagrożeń ekologicznych, jakie powodują w odniesieniu do środowisk lądowych i morskich<sup>2</sup>. Stwierdzili oni pilną potrzebę bezpośrednich badań zagrożenia wynikającego z obecności materiałów wybuchowych w środowisku naturalnym, co z kolei spowodowało konieczność opracowania skutecznych metod analitycznych umożliwiających analizę jakościową (wykrywanie i identyfikacja substancji) oraz ilościową (określenie zawartości) pozwalających na zwiększenie ochrony środowiska naturalnego i zdrowia publicznego.

Badania prowadzone w Londynie i kilku innych wybranych miastach Wielkiej Brytanii wykazały, że poziom skażenia wojskowymi materiałami wybuchowymi w miejscach publicznych, takich jak parki czy ulice, ale też w pojazdach transportu publicznego, jest niski<sup>3</sup>.

### Spektrometria jonów

Poprzez wykrywanie śladowych ilości rozumie się możliwość detekcji i wykonania analizy mikroskopijnych ilości materiałów wybuchowych, którymi mogą być cząstki stałe lub pary substancji.

Cząstki substancji są śladami kontaktowymi uzyskiwanymi w trakcie fizycznego zetknięcia próbника z powierzchnią zawierającą stały materiał wybuchowy (nawet w śladowych ilościach). Z powierzchni tych materiałów emitowane są pary substancji. Prężność par oraz szybkość parowania jest tak niska, że liczba możliwych do wykrycia (podatnych na jonizację) molekuł jest nadzwyczaj niewielka. Dlatego dwie techniki wykonywania oznaczeń polegające na wprowadzeniu do detektora (wraz z gazem nośnym) par materiałów wybuchowych lub wprowadzeniu cząstek stałych uzyskanych w wyniku kontaktowego przeniesienia śladowych ilości materiałów z badanych przedmiotów



można sklasyfikować jako metody wykrywania śladowych ilości materiałów wybuchowych (*explosive trace detection* – ETD). W ostatnich dekadach rozwój technik detekcji zwiększył się tak, że opracowano detektory o mniejszych rozmiarach i szybszym działaniu. Techniki wykrywania i identyfikacji stosowane obecnie mają jednak limity czułości, selektywności, szybkości i wszechstronności. Większość z nich ma zastosowanie w laboratoriach, a tylko nieliczne mogą być stosowane w terenie. W pomiarach w czasie rzeczywistym jeden z najczęstszych problemów stanowi matryca podłoża (*background matrix*), która może tłumić sygnał analitu bądź wytwarzać fałszywy alarm.

W niniejszym przeglądzie szeroko omówione zostały zagadnienia z zakresu wykrywania materiałów wybuchowych<sup>4</sup> i oprzyrządowania do wykrywania ich śladowych ilości<sup>5</sup> oraz wykrywanie ich w terenie i monitorowanie<sup>6</sup>. Zawarto tu również<sup>7</sup> zwięzły przegląd oceniający techniki chemiczne wykrywania śladowych ilości materiałów wybuchowych dostępny na portalach internetowych. Choć dokonano tu wszechstronnego przeglądu różnych technik detekcji tych materiałów, nie zostały w nim dokładnie przedyskutowane techniki spektrometryczne<sup>8</sup>. Do pewnej identyfikacji i ilościowej analizy materiałów wybuchowych konieczne jest zastosowanie kilku technik analitycznych. Jednak urządzenia integrujące kilka technik nie są miniaturyzowane do rozmiarów umożliwiających ich użycie w pomiarach terenowych.

### **Pobieranie próbek i wstępna koncentracja**

W przypadkach stosowania spektrometrii ruchliwości jonów (IMS) pobieranie próbek może być wykonane skutecznie, bowiem unoszące się w powietrzu pary mogą być wprowadzane bezpośrednio do spektrometru. Analiza cząstek stałych wymaga pobierania próbek poprzez kontakt z powierzchnią. Sytuacja nie jest tak prosta. W przypadku stosowania spektrometrii mas (MS) sytuacja ta komplikuje się, gdyż do skutecznej analizy wymagane jest nie tylko prawidłowe pobranie próbki, ale również zastosowanie wstępnej koncentracji próbki, która może mieć wpływ na końcowy wynik. W sytuacjach gdy próbka jest mieszaniną różnych związków chemicznych, spektrometria mas musi być połączona z metodą wstępnej koncentracji. W tej sytuacji najpowszechniej stosowane metody wstępnej koncentracji stanowią: chromatografia gazowa (GC) i chromatografia cieczowa (LC). Ponadto stosowane są różne metody ekstrakcji próbek.

### **Spektrometria ruchliwości jonów (IMS)**

#### **Zasady IMS**

Analizatory IMS mają możliwość pracy ciągłej i umożliwiają monitorowanie w czasie rzeczywistym. Inne cechy

technologii IMS obejmują: czułość wyższą niż GC lub GC-MS, działanie przy ciśnieniu atmosferycznym i zastosowanie jako gazu nośnego powietrza, niskie koszty i analityczną elastyczność. Wielką ich zaletą jest niewielkie zużycie prądu umożliwiające zasilanie analizatorów IMS z baterii. Ponadto metoda IMS jest praktyczna i przyjazna dla operatora. Dzięki małym rozmiarom metoda IMS jest często stosowana w warunkach polowych: niektóre modele są odporne na trudne warunki militarne.

Desorpcja laserowa i ESI zostały uznane za jedne z najlepszych metod jonizacji dla produkcji jonów fazy gazowej z materiałów wybuchowych, które – w przeciwnym razie – łatwo ulegają dekompozycji, jeżeli staną się termicznie lotne<sup>9</sup>.

Opracowano metodę produkcji opartych na cząsteczkach standardowych materiałów testowych dla przenośnych IMS. HMX, TNT i symulanty materiałów wybuchowych zostały włączone do polimerycznych mikrokulek przez drukowanie wtryskowe. Te kulki mogą być wykrywane przez IMS, a ilościowe wyniki są bliskie przewidywanym<sup>10</sup>. Po poddaniu badaniom metody pobierania śladowych próbek pozostałości po strzałach oraz TNT, RDX i PETN stwierdzono, że IMS jest techniką bardziej czułą w porównaniu z GC-TEA, przy czym limity detekcji wynosiły 25–50 ng dla TNT i RDX, a 0,5–1 µg dla PETN<sup>11</sup>.

Dla związków o wysokiej temperaturze wrzenia i dobrej stabilności lotność może być wykorzystana przy użyciu komory termicznej desorpcji podłączonej do czołowej części aparatu IMS<sup>12</sup>.

### **Technika detekcji IMS**

W spektrometrii ruchliwości jonów (IMS) są one oddzielane na podstawie ich szybkości w polu elektrycznym przy ciśnieniu środowiskowym. Mobilność jonów zależy od masy molekularnej, ładunku i kształtu jonów oraz od warunków, takich jak temperatura, ciśnienie i molekularne właściwości unoszącego się gazu<sup>13</sup>.

### **Konwencjonalna IMS**

Spektrometria ruchliwości jonów składa się z jonowej komory reakcyjnej, bramy (wlotu) jonów, rury nośnej i detektora. IMS i analizator czasu przelotu (TOF) opierają się na podobnych zasadach działania, poza operowaniem w ciśnieniu atmosferycznym. Proces jonizacji opisano wyżej. Z komory reakcyjnej jony są przesuwane okresowo do rury nośnej, skąd przechodzą do detektora bądź kolektora. Jony są oddzielane w rurze nośnej przez przeciwnie płynący gaz nośny w elektrycznym polu około 200 V/cm pod ciśnieniem atmosferycznym. Czas trwania przelotu wykrytych jonów jest mierzony i przetwarzany w sygnały



w kształcie pików, których pozycje są wykorzystywane do określenia składu chemicznego próbki.

Szybkości jonów są zależne od stosunku ich wielkości do ładunku<sup>14</sup>.

### Analiza IMS w fazie gazowej

Początkowo pobieranie próbek w fazie gazowej (AIMS) było przeznaczone do wykrywania chemicznych środków bojowych, ale ostatnio także do materiałów wybuchowych. Inaczej niż konwencjonalne IMS do analizy próbek w fazie gazowej stosuje wykrywanie wielokanałowe<sup>15</sup>.

Zjonizowane dzięki promieniowaniu cząsteczki przechodzą przez ortogonalne pole elektryczne, co prowadzi do ciągłego wykrywania przy nieobecności bramki jonowej. Polaryzacja pola elektrycznego kolejno zmienia się, ułatwiając jednoczesne wykrywanie jonów naładowanych zarówno dodatnio, jak i ujemnie. Zamiast czasu ich dryfu mierzona jest przestrzenna dystrybucja grona jonów. Sygnał z wielu elektrod tworzy tzw. wektor odcisku palca, który stanowi charakterystyczny wzór wykrywanego analitu. Rozkład mobilności jonów może być zmodyfikowany przez dostosowanie siły pola elektrycznego dla par pasm elektrodowych. Przedstawiono dynamiczne pobieranie próbek i badanie TATP za pomocą AIMS: w analizie ilościowej ustalone koncentracje były proporcjonalne do intensywności IMS<sup>16</sup>.

### Zastosowania IMS w analizie materiałów wybuchowych

W skali laboratoryjnej technologia IMS jest używana do wykrywania materiałów wybuchowych od wczesnych lat 70. Pierwsze analizy TNT przeprowadzili Karasek i Denney<sup>17</sup>.

Obecnie IMS jest rutynowo stosowana w wykrywaniu materiałów wybuchowych przez wojsko i w kontroli bagaży lotniczych<sup>18</sup>.

Specyfika pomiaru z zastosowaniem technologii IMS powoduje, że może ona być skutecznie zaimplementowana do wykrywania śladowych ilości materiałów wybuchowych<sup>19</sup>, w tym także do analizy śladów powybuchowych. Keller i współpracownicy opisują zastosowanie technologii IMS w wykrywaniu PETN na pozostałościach zdetonowanych zapalników oraz na próbkach pobranych podczas autopsji<sup>20</sup> z okolic klatki piersiowej ofiar eksplozji.

Detektory IMS stosowano także szeroko w wykrywaniu śladów materiałów wybuchowych na pozostałościach zabezpieczonych na miejscu zdarzenia (np. metalowych szczątkach urządzeń wybuchowych). Potwierdzeniem wysokiej czułości detektorów IMS były również zakończone sukcesem próby identyfikacji specyficznych znaczników celowo dodawanych przez producentów do materiałów

wybuchowych. Raportowano też w literaturze o polowej detekcji par RDX przed wybuchem i po nim. Analizowano standardowe mieszaniny roztworów TNT, RDX, PETN i tetrylu oraz ślady powyższych związków na wacikach po pobraniu materiału badawczego z rąk osób podejrzanych o kontakt z materiałami wybuchowymi<sup>21</sup>.

Oxley i współpracownicy opisali metodykę wykrywania materiałów wybuchowych we włosach. Kilka popularnych wojskowych materiałów wybuchowych, w tym TNT, NG, PETN i TATP, wykryto, posługując się trzema różnymi metodami przygotowania materiału do analizy. W pierwszym podejściu zastosowano metodę bezpośredniej analizy materiału, bez jego wstępnej obróbki laboratoryjnej. Analizowano następnie mikroślady pobrane poprzez pocieranie włosów specjalnie przygotowanymi wacikami. Zastosowano także metodę ekstrakcji mikrośladów do acetonitrylu. Stwierdzono, że ślady TATP nie mogły być wykrywane już po okresie dwóch dni, niezależnie od sposobu przygotowania próbki. Co ciekawe, powyższy materiał wybuchowy z grupy nadtlenuków mógł być wykryty nawet do trzech dni, gdy detektor IMS pracował w opcji monitorowania jonów dodatnich, tj. w opcji wykrywania narkotyków. Wyniki przedstawione w powyższej publikacji wyraźnie wskazują, że włosy są odpowiednim materiałem do wykrywania pozostałości materiałów wybuchowych<sup>22</sup>.

Inne prace badawcze ukierunkowane na optymalizację detekcji metodą IMS koncentrowały się na badaniu wydajności kolekcji śladów TNT w zależności od wielkości jego ziaren, porównaniu różnych systemów zabezpieczania śladów daktyloskopijnych pod kątem wykrywania w nich śladów RDX<sup>23</sup>, a także na wpływie rodzaju powierzchni (płyty CD, okładki książek) na wydajność detekcji prochu bezdymnego.

Rodacy i współpracownicy opisali detekcję TNT w wodzie morskiej dla stężeń na poziomie 0,01 ppt<sup>24</sup>. Wykrywanie szerokiego spektrum materiałów wybuchowych w próbkach wodnych przedstawili Buxton i współpracownicy<sup>25</sup>. Diazotan glikolu dietylenowego (EGDN) wykrywano, stosując jako reagent aniony chlorkowe<sup>26</sup>. Spangler, Carri-co i Campbell w celu skuteczniejszej detekcji materiałów wybuchowych stosowali technikę redukcji (obniżenia) tła i posługiwali się dodatkiem reagenta – anionu chlorkowego<sup>27</sup>. Inna grupa badaczy analizowała mechanizm tworzenia się reagentów, jonów chlorkowych oraz wpływ ich stężenia na wydajność jonizacji TNT<sup>28</sup>. Spektrometria IMS została zastosowana do ilościowego oznaczenia TNT oraz śladowych ilości innych materiałów wybuchowych. Błąd oznaczenia TNT wahał się w przedziale od 0,2 do 1,0%<sup>29</sup>. Zbadano również tworzenie się związków addycyjnych z pochodnymi dinitroalkanów. Szczególną uwagę poświęcono mechanizmowi addycji jonu chlorkowego do DMNB (2,3-dimetyl-2,3-dinitrobutan), który stosuje się do znakowania plastycznych materiałów wybuchowych<sup>30</sup>. Opisano proces selektywnego wychwytu materiałów wybuchowych przy zastosowaniu filtrów impregnowanych kwasami



Lewisa, opartymi na strukturze polimerycznych diketonów. Do pomiarów stężenia TNT wykorzystywano również znajomość kinetyki adsorpcji związku w procesie pasywnej kolekcji próbki. W innej pracy opisano detekcję RDX opartą na adsorpcji jego par z fazy gazowej<sup>31</sup>. W ostatnich badaniach analizowano przydatność spektrometru IMS z miniaturową komorą dryfu, nisko aktywnym radioaktywnym źródłem jonów i samodzielnie skonstruowanym detektorem do wykrywania mieszaniny siedmiu materiałów wybuchowych. Niższa przepustowość jonów spowodowana przez zmniejszoną komorę dryfu i słabszą aktywność źródła została skompensowana przez zwiększoną rozdzielczość układu separacji jonów i wzmacniacz podwyższający czułość, co w rezultacie pozwoliło na osiągnięcie czułości i rozdzielczości porównywalnej do komercyjnie oferowanych urządzeń IMS. Zmierzone limity detekcji materiałów wybuchowych były na poziomach niższych niż te, które odpowiadają ich stężeniom w fazie gazowej obliczanym dla prężności ich par w temperaturze pokojowej.

McGann, Heigh i Neves wykazali, że IMS jest zdolna wykrywać prochowe materiały wybuchowe, aczkolwiek bez dokładnej identyfikacji ich komponentów. Dopiero zastosowanie spektrometrii jonów mobilnych sprzężonej z detekcją mas umożliwiło ustalenie ich struktury, a także pozwoliło na czułą i pewną detekcję innych materiałów wybuchowych, w tym TNT, RDX i nitrogliceryny<sup>32</sup>. Techniki łączone w postaci chromatografii gazowej sprzężonej z detekcją IMS (GC/IMS) zastosowali Su i współpracownicy, przeprowadzając identyfikację RDX, XMX i PETN. Do wprowadzania analitów na chromatograf gazowy zastosowano metodę desorpcji z fazy stałej<sup>33</sup>.

Do analizy RDX, NG i PETN użyto chromatografii gazowej (GC) sprzężonej z detektorem IMS wyposażonym w nieogrzewany układ wprowadzania analitu. Specjalna konstrukcja nowego układu dozowania spektrometru IMS umożliwiła wprowadzenie par analitu bezpośrednio w rejon komory jonizacji, bez kontaktu z zimnymi powierzchniami układu wprowadzającego<sup>34</sup>. Metoda jonizacji ESI w połączeniu z detekcją IMS została użyta do zbadania charakterystyki odpowiedzi detektora dla 9 substancji wybuchowych oraz ich pochodnych. Wyniki eksperymentów były zgodne z rezultatami otrzymanymi w poprzednich doświadczeniach. W innej pracy badano możliwości separacji metodą IMS mieszaniny trzech materiałów wybuchowych: TNT, RDX i HMX. Zastosowane warunki analizy pozwoliły na pełną separację wszystkich trzech badanych składników mieszaniny<sup>35</sup>.

Analizę RDX, NG i PETN przeprowadzano, stosując wtórną jonizację poprzez rozpylanie w polu elektrycznym (*secondary electrospray ionization* – SESI) (SESI)-IMS. Przy zastosowaniu powyższej metody jonizacji było możliwe wykrycie materiałów wybuchowych zarówno w postaci par, jak i w roztworach. Poddano również badaniom stabilność termiczną materiałów wybuchowych i wpływ na proces jonizacji dodanych domieszek (azotyn bądź azotan

sodu). Zaobserwowano, że procesowi jonizacji ulega także substancja dodana, szczególnie wówczas gdy jako rozpuszczalnik zastosowano układ woda/metanol. Tego zjawiska nie obserwowano w przypadku klasycznych komór jonizacji, opartych na źródle radioaktywnym. Eksperymenty wykazały, że nielotne domieszki obniżały limit detekcji, która w przypadku RDX była ponad 20-krotnie niższa w porównaniu z eksperymentami, w których stosowano dodatki lotne. Oprócz powyższych spostrzeżeń zaobserwowano lepszą czułość oznaczeń oraz podwyższenie górnej granicy liniowości pracy detektora<sup>36</sup>. Wysoka rozdzielczość rozdzielenia materiałów wybuchowych z zastosowaniem metody ESI-IMS daje szereg dodatkowych możliwości. Wiadomo, że mieszanina analitów i zanieczyszczeń charakteryzujących się podobnym współczynnikiem mobilności może być powodem trudności interpretacyjnych będących konsekwencją niecałkowitego rozdzielenia pików substancji znajdujących się w mieszaninie. Stosując jednak spektrometr jonów mobilnych o zwiększonej rozdzielczości komory dryfu (HR-IMS), można z powodzeniem skuteczniej rozdzielać nakładające się piki substancji i zanieczyszczeń, a tym samym zmniejszać prawdopodobieństwo alarmów fałszywie negatywnych<sup>37</sup>.

Możliwość użycia wyladowania koronowego jako źródła jonizacji ujemnej testowano, przeprowadzając analizę pentrytu i TNT. Powyższą metodę jonizacji zastosowano później w analizie TNT, PETN i RDX. Zmierzony w detektorze całkowity prąd jonowy był ok. 100 razy większy, niż ten uzyskany w przypadku źródła radioaktywnego oparte-go na <sup>63</sup>Ni. Zwiększenie prądu jonowego wpłynęło na obniżenie limitu detekcji oraz rozszerzenie zakresu liniowości detektora.

Woltman i współpracownicy badali możliwość zastosowania jonizacji plazmowej (*distributed plasma ionization source* – DPIS) wspomaganą dodatkami reagentów w analizie RDX, NG i PETN metodą IMS i MS<sup>38</sup>. Szczególną łatwością jonizacji i wydajne tworzenie się adduktów o wzorze [M+NO<sub>3</sub>] obserwowano w trakcie analizy RDX. Zebrane wyniki w pełni potwierdziły przydatność zastosowanej metody jonizacji w analizie IMS szeregu substancji wybuchowych.

Zaobserwowano, że czułość i selektywność detekcji substancji wybuchowych może się zwiększyć przy użyciu programowanego temperaturowego desorbera termicznego, szczególnie gdy stosuje się dodatkową obróbkę surowego sygnału opuszczającego detektor. Pewność analizy IMS w przypadku oznaczeń ilościowych wybranych materiałów wybuchowych zwiększano, stosując do obróbki uzyskanych danych zaawansowane metody chemometryczne.

Fourierowski spektrometr jonów mobilnych (FTY-IMS) opisał Tarver<sup>39</sup>. W porównaniu z klasycznym spektrometrem IMS instrument charakteryzował się siedmiokrotnie większą czułością, znacznie polepszonym stosunkiem sygnału do szumu, eliminacją tzw. ogonowania pików oraz możliwością prowadzenia analizy w uśrednianych cyklach



pomiarowych. Właściwie skalibrowane generatory par są podstawą analizy ilościowej wielu substancji lotnych i średnio lotnych. Stosując jako wzorce TNT, HMX i PETN, spektrometr IMS wykorzystano do kalibracji prototypu nowego generatora par.

Konstrukcję i możliwości aplikacyjne spektrometru IMS w detekcji RDX i TNT pracującego w opcji jonizacji dodatniej, przy wysokim przepływie gazu i wysokiej rozdzielczości (HF-HR-IMS), przedstawiano w kontekście budowy systemów szybkiej detekcji materiałów wybuchowych na lotniskowych punktach kontroli. Marr i współpracownicy weryfikowali przydatność spektroskopii IMS do identyfikacji materiałów wybuchowych z grupy nadtlenków<sup>40</sup>. Trójtlenek acetonu mógł być monitorowany wyłącznie w opcji jonizacji dodatniej, natomiast pik HMTD był widoczny zarówno w opcji monitorowania jonów dodatnich, jak i ujemnych.

Zbadano możliwość zastosowania różnego rodzaju gazów jako medium transportującego jony w komorze dryfu. Stwierdzono, że zastosowanie dodatkowego gazu nośnego w komorze dryfu zwiększa potencjał diagnostyczny metody i dzięki możliwości lepszego odróżnienia analitu od substancji interferujących znacznie obniża liczbę fałszywych alarmów pozytywnych<sup>41</sup>.

### Spektrometria mas (MS)

W porównaniu z innymi technikami spektrometria mas (MS) charakteryzuje się większym potencjałem diagnostycznym i zdolnością dyskryminacyjną, dzięki czemu umożliwia wykrywanie i identyfikację znacznie szerszego spektrum związków chemicznych. Dodatkowo technika MS pozwala na wykorzystanie różnorodnych metod jonizacji próbki i może współpracować on-line z różnymi systemami separacji i rozdzielania analitów. W metodzie tej stosować można szereg układów detekcyjnych, w tym np. pojedynczy kwadrupol, potrójny kwadrupol, pułapki jonowe, detektory czasu przelotu (TOF). Limity detekcji w analizie MS materiałów wybuchowych sięgają od poziomu pg (piktoqramów) do ng (nanogramów). Złożoność konstrukcyjna systemu MS, jego względnie duże rozmiary, koszty i konieczność utrzymania wysokiej próżni w celi pomiarowej to cechy, które ograniczają zastosowanie spektrometrów MS jako detektorów w polowej identyfikacji materiałów wybuchowych.

Z tego względu zastosowanie spektrometrów MS ogranicza się generalnie do badań w laboratoriach stacjonarnych i pomiarów na lotniskowych punktach kontroli bagażu i osób.

Prowadzone intensywne prace badawcze nad konstrukcją miniaturowych spektrometrów mas oraz opracowanie dedykowanych im efektywnych technik pobierania próbek środowiskowych z pewnością skutecznie przyczynią się do wyeliminowania powyższych niedogodności i zaowocują powstaniem czułych, selektywnych i przyjaznych dla użytkownika systemów detekcji opartych na metodzie MS<sup>42</sup>.

Spektrometria mas może być zastosowana w detekcji i identyfikacji materiałów wybuchowych w ilościach makroskopowych, a także identyfikacji śladów MW na pozostałościach znalezionych na miejscu ataku terrorystycznego. W połączeniu z zaawansowanymi technikami separacji próbek (np. SPE, SPME) metoda MS może także służyć do analizy materiałów wybuchowych i produktów ich degradacji w próbkach środowiskowych (gleba, wody gruntowe) oraz w materiale biologicznym. Powyższe spektrum zastosowań MS jest nieco inne niż klasycznej spektrometrii IMS, przeznaczonej głównie do identyfikacji śladów materiałów wybuchowych przed samym aktem terrorystycznym. Generalnie przyjmuje się, że techniki MS ze względu na swą czułość, specyficzność, selektywność i potencjał diagnostyczny w dziedzinie analizy materiałów wybuchowych górują nad innymi technikami instrumentalnymi.

### Badania jonizacji ESI i APCI

Aktualnie w badaniu materiałów wybuchowych metodą MS stosuje się najczęściej dwie podstawowe sposoby jonizacji: ESI, jonizację przez rozpylanie w polu elektrycznym, oraz APCI, jonizację chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym. Jonizacja próbki rozpuszczonej w odpowiednim rozpuszczalniku zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym w silnym polu elektrycznym. Na powierzchni cieczy opuszczającej kapilarę akumulują się ładunki. Następnie strumień cieczy pod wpływem gazu nebulizującego ulega rozbięciu na naładowane kropelki. W kolejnym etapie następuje odparowanie rozpuszczalnika. Powoduje to kurczenie się kropelek cieczy, do momentu gdy odpychanie elektrostatyczne przewyższy siły spójności, co w konsekwencji rozrywa kropelki i powoduje powstanie jonów często o ładunku wielokrotnym<sup>43</sup>.

Marshall i współpracownicy analizowali materiały wybuchowe, stosując metodę ESI-FTICR działającą w trybie monitorowania jonów ujemnych. Otrzymane wyniki potwierdziły możliwość wykorzystania tej metody do wykrywania i identyfikacji szeregu materiałów wybuchowych typu wojskowego<sup>44</sup>. Burns i współpracownicy wykorzystali jonizację ESI do identyfikacji octanu lauryloaminy stosowanej w produkcji żelowych materiałów wybuchowych. Tę samą metodę jonizacji zastosowano w badaniu produktów przejściowych i zanieczyszczeń powstających w trakcie syntezy TATP. Stwierdzono, że oprócz produktu docelowego, trimeru TATP, powstają także układy oligomerycznych układów nadtlenkowych.

Przedmiotem badań były relacje ilościowe kompleksów monomerycznych i dimerycznych powstających w reakcji RDX z jonami halogenkowymi. Stwierdzono, że udział układów dimerycznych typu 2 : 1 zmniejsza się w zależności od zastosowanego reagenta halogenkowego według następującego szeregu: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup><sup>45</sup>.



Do badań prochów czarnych zawierających jako paliwo kwas askorbinowy zastosowano chromatografię jonową (IC)<sup>46</sup> sprzężoną z techniką ESI-MS. Stwierdzono, że metoda IC-ESI-MS jest przydatna w analizie wyżej wymienionych prochów w postaci makroskopowej, a także w postaci śladów powybuchowych. Kwas askorbinowy jest identyfikowany na podstawie obecności jego produktów rozkładu, np. szczawianów i treonianów. Podkreślono jednak, że identyfikacja produktu powinna być oparta na analizie pełnego profilu chromatograficznego anionów otrzymanego metodą IC.

Zmodyfikowane konstrukcyjnie klasyczne źródło jonizacji ESI (*neutral desorption device with extractive electrospray ionization* – ND-EESI) zostało wykorzystane do wykrywania na ludzkiej skórze śladowych ilości (na poziomie pg) następujących materiałów wybuchowych: TNT, RDX, NG, HMX i TATP. Ten sam układ wprowadzania i jonizacji materiału zastosowano w analizie TNT i RDX w zanieczyszczonej wodzie rzecznej i moczu myszy<sup>47</sup>. Metoda ND-EESI daje możliwość wykrywania i identyfikacji materiałów wybuchowych bezpośrednio z powierzchni badanych obiektów z limitem detekcji na poziomie pikogramów. Niedawno opracowana metoda nanoekstrakcyjnej jonizacji rozpylania w polu elektrycznym (Nano-EESI) została wykorzystana *in situ* w analizie środowiskowej różnych związków organicznych, włącznie ze śladowymi ilościami materiałów wybuchowych. Materiał do analizy pobrano z wód gruntowych, bez wstępnej obróbki, analizowano na obecność TNT i RDX w ujemnym i dodatnim trybie jonizacji. Jest istotne, że metoda Nano-EESI umożliwia wykonywanie analiz bez gazów typu *seal and discharge*, co niewątpliwie upraszcza prowadzenie eksperymentów<sup>48</sup>.

APCI-MS została zastosowana także do analizy materiałów wybuchowych nitroaromatycznych, nitroamin i estrów azotanowych najczęściej spotykanych w kontekście analizy kryminalistycznej<sup>49</sup>.

Stwierdzono, że opcja jonizacji APCI wykazuje lepsze limity detekcji (LD) dla TNT, NG i RDX niż rozpylanie w polu elektrycznym (ESI). Zastosowanie dichlorometanu jako dodatkowego gazu jonizującego umożliwiającego tworzenie adduktów chlorkowych pozwoliło na obniżenie LD prawie o jeden rząd wielkości<sup>50</sup>.

SFC-APCI-MS stanowi szybką i jednoznaczną metodę analizy materiałów wybuchowych, zapewniając dostateczną czułość wymaganą w badaniach realnych przypadków użycia materiałów wybuchowych. Połączenie metody z systemem rozdzielania, tj. z chromatografią gazową, umożliwiło dalsze zwiększenie czułości oznaczeń.

Metodę HPLC-APCI-MS zastosowano do analizy materiałów wybuchowych z grupy nadtlenków (TATP i HMTD). Analizowano materiał w postaci makroskopowej, a także w postaci mikrośladów. Opisano także analizę TNT i RDX z zastosowaniem metody jonizacji typu APCI pracującej w opcji kontrprzepływu (*counter flow*

*introduction* – CFI). Cooks i współpracownicy opisali analizę nitroaromatycznych materiałów wybuchowych TNT i DNT przy zastosowaniu techniki jonizacji APCI i desorpcji APCI (DAPCI) z acetonitrylem lub powietrzem jako gazem-reagentem. Stwierdzili oni, że DAPCI jest odpowiednią metodą selektywnego wykrywania materiałów wybuchowych adsorbowanych na różnorodnych powierzchniach<sup>51</sup>. Termiczną desorpcję APCI wykorzystano także do analizy TNT, RDX i PETN adsorbowanych na bawełnianych wacikach albo w postaci drobnych cząstek pyłu<sup>52</sup>. Techniki jonizacji ESI i APCI zostały wykorzystane do analizy improwizowanych materiałów wybuchowych wytworzonych na bazie azotanu mocznika.

Ostatnie badania LC-APCI wykazały, że azotan mocznika (UN) może być ekstrahowany do niepolarnych rozpuszczalników zawierających etery koronowe. W trakcie kontrolowanych detonacji ładunków zawierających UN stwierdzono, że ma on niską żywotność detonacyjną: tylko 1 na 28 próbek pobranych z miejsca eksplozji zawierała typowe addukty z produktami dekompozycji, tj. jonami mocznika, amonowymi i azotanowymi<sup>53</sup>.

## Badania jonizacji DESI i DART

Desorpcyjna jonizacja poprzez rozpylanie w polu elektrycznym (DESI) połączona ze spektrometrią mas została opisana ostatnio jako nowa, obiecująca metoda analizy materiałów wybuchowych<sup>54</sup>. Mechanizm tworzenia się jonów-reagentów w fazie gazowej w DESI odbywa się w taki sam sposób jak w przypadku jonizacji ESI, po czym następuje jonizacja molekuł analitu poprzez transfer elektronu lub protonu. Alternatywnie jonizacja analitu przebiega poprzez addycję jonów reagenta.

W porównaniu z innymi metodami spektroskopowymi DESI może działać w warunkach ciśnienia atmosferycznego, a obiektami badawczymi mogą być różnorodne powierzchnie. Istotne jest to, że powyższa metoda nie wymaga wcześniejszego przygotowania próbki. Metodę DESI zastosowano z powodzeniem w jakościowej i ilościowej analizie materiałów wybuchowych, w oznaczeniach ilościowych osiągając precyzję 2,3%. Metoda DESI umożliwiła jednoczesną analizę mieszaniny materiałów wybuchowych, wykorzystując selektywną detekcję ich specyficznych adduktów chlorkowych.

Wykrywanie materiałów wybuchowych na różnorodnych powierzchniach było możliwe z dystansu od 1 do 3 m od spektrometru mas, w tym przypadku jednak obserwowano znacznie podwyższenie limitów detekcji<sup>55</sup>. Opisano także specjalny system pobierania próbek do DESI. Czynnikiem desorbującym materiał badawczy, bez jego dekompozycji, była plazma niskotemperaturowa (LTP). Potwierdzono użyteczność powyższego próbnika dla materiału badawczego w postaci substancji stałych, roztworów i substancji w fazie gazowej. Zastosowanie powietrza



w procesie jonizacji może umożliwić sprzężenie sondy LTP z przenośnymi urządzeniami IMS<sup>56</sup>.

Stwierdzono, że desorpcyjna jonizacja poprzez rozpylanie w polu elektrycznym (DESI) sprzężona ze spektrometrią mas daje względnie szybką (czas analizy 5 sekund), wysoce czułą i specyficzną metodę identyfikacji, gdy przedmiotem analizy są złożone mieszaniny i śladowe ilości różnych materiałów wybuchowych, takich jak: RDX, HMX, TNT, PETN oraz ich wersje w postaci materiałów plastycznych zaadsorbowane na różnorodnych powierzchniach<sup>57</sup>.

Metodę DESI-MS zastosowano *in situ* w analizie materiałów wybuchowych osadzonych w postaci śladów na różnych materiałach tekstylnych np. bawełniano-jedwabnych, sztucznych, a także skóry. Stwierdzono, że limity detekcji są zależne od rodzaju materiału podłoża, nie mniej na tyle niskie, aby w pełni zagwarantować użyteczność metody DESI w badaniach śladowych ilości materiałów wybuchowych dla celów analiz kryminalistycznych i monitoringu<sup>58</sup>.

Cotte-Rodriguez i współpracownicy stosowali metodę DESI w badaniach nadtlennokowych materiałów wybuchowych, w tym TATP i TrATrP<sup>59</sup>. Potwierdzono, że powyższa metoda sprawdza się w analizie śladowych ilości nadtlennokowych materiałów wybuchowych, niezależnie od rodzaju powierzchni-podłoża. Potwierdzono, że dodatek reagentów jonizacyjnych w postaci soli metali alkalicznych znacznie polepsza czułość i selektywność oznaczeń. Unikalne drogi fragmentacji adduktów układów nadtlennokowych z jonami metali w warunkach jonizacji indukowanej zderzeniami (*collision induced dissociation*, CID) pozwalają traktować odpowiednie widma MS tych kompleksów jako swoiste „odciski palców” związku chemicznego.

Odnotowano także próby zastosowania metody DESI-MS w chemicznym ujawnianiu odcisków palców<sup>60</sup>.

Spektrometrię mas z desorpcyjną jonizacją poprzez rozpylanie w polu elektrycznym stosowano do szybkiej analizy materiałów wybuchowych i pestycydów w wodzie; wyniki badań wykazały, że DESI jest skuteczną metodą oznaczeń szeregu związków chemicznych na niskim poziomie stężeń w matrycy wodnej. Zaobserwowano, że w przypadku analizy TNT w matrycy wodnej, w warunkach jonizacji typu ESI, na skutek wychwytu elektronu preferencyjnie tworzy się anionorodnik M<sup>+</sup>. W przypadku zastosowania DESI obserwowano powstawanie produktów deprotonowania (M-H)<sup>+</sup>, prawdopodobnie na skutek braku przyłożonego napięcia do roztworu zawierającego anality. Powyższe wyniki, otrzymane dla wodnych roztworów agalitów, pozostają w kontraście do wyników badań otrzymanych dla próbek stałych, w przypadku których zaobserwowano preferencyjne formowanie się anionorodników TNT<sup>61</sup>. Szakal i współpracownicy badali zachowanie się RDX oraz mechanizm tworzenia się jonów tego związku chemicznego w warunkach jonizacji typu DESI. Wykazano, że stosunek ilościowy układów dimerycznych

do monomerycznych wzrasta wraz z ilością próbki wprowadzanej do systemu analitycznego. Ci sami autorzy wykorzystali metodę DESI do analizy ilościowej materiału wybuchowego zdeponowanego na analizowanej powierzchni<sup>62</sup>. Podstawy teoretyczne i aplikacje spektrometrii mas połączonej z jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym, ze szczególnym uwzględnieniem metody DESI, omówili w pracy przeglądowej Cook i współpracownicy<sup>63</sup>. Zastosowanie tych metod do analiz kryminalistycznych było przedmiotem pracy przeglądowej opublikowanej przez Ifa i współpracowników<sup>64</sup>.

W ostatnim okresie opracowano i wdrożono do użytku szereg innych metod opartych na zjawisku desorpcji analitu z powierzchni stałej połączonej z jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym. Typowy przykład to odmiana spektrometrii mas określana jako bezpośrednia analiza w czasie realnym (*direct analysis in real time* – DART), która posłużyła do detekcji setek związków chemicznych na różnorodnych matrycach-powierzchniach, w tym także wielu klasycznych materiałów wybuchowych.

Limit detekcji nitrogliceryny w przypadku metody DART mierzono, badając ślady związku osadzone na materiale tekstylnym. Ekspozycja miała miejsce blisko miejsca budowy, gdzie używano dynamitu. Jeszcze 8 godzin po ekspozycji ślady nitrogliceryny były łatwo wykrywane na materiale krawatu osoby pozostającej w pobliżu wyżej wymienionego miejsca pracy z dynamitem. Potwierdzono także użyteczność metody DART w analizie materiałów wybuchowych z grupy nadtlennoków. Analizę w czasie realnym w opcji jonizacji ujemnej (NI-DART) zastosowano do zbadania mechanizmów jonizacji ponad 42 związków chemicznych, w tym także szeregu nitroaromatycznych materiałów wybuchowych. Potwierdzono wysoką czułość metody NI-DART w detekcji wyżej wymienionych układów, aczkolwiek osiągnięta czułość była około 50 razy mniejsza niż czułość typowo osiągnięta dla tych związków w warunkach jonizacji chemicznej w opcji monitorowania jonów dodatnich (APPI).

Inne badania potwierdziły, że metoda DART jest także skuteczną metodą jonizacji i analizy materiałów wybuchowych z grupy nitroamin. W tym przypadku zastosowano reagent wspomagający w postaci rozpuszczalników na bazie alkilohalogenów, monitorując analit w postaci adduktu z jonem halogenkowym. Oceniono, że pod względem prostoty obsługi źródło jonizacji DART znacznie przewyższa źródło APPI. Opisano prototyp API-MS mający stanowić uzupełnienie jonizacji DESI i DART na terenowym spektrometrze mas. Próbę implementacji obu źródeł jonizacji (DESI i DART) opisano w przypadku prototypu przenośnego spektrometru (API-MS) mas dedykowanego analizie materiałów wybuchowych. Instrument testowano m.in. w detekcji RDX i PETN, które analizowano w postaci anionów-adduktów chlorkowych.

Czułość wtórnej jonizacji poprzez rozpylanie w polu elektrycznym (SESI) badano w przypadku wykrywania par



PETN i TNT. Chociaż limity detekcji były na odpowiednio niskim poziomie, odpowiednio 0,2 i 0,4 ppt, to ilość analitu niezbędna do jednoznacznej identyfikacji związku musiała być znacznie większa. Jako przyczynę zjawiska badacze wskazywali niską wydajność jonizacji materiału, problem z transferem jonów w obrębie układu pomiarowego, niską wydajność pracy układu detekcji spektrometru oraz wpływ matrycy próbki.

Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS) została użyta do badania materiałów wybuchowych kruszących, osadzonych w postaci cząstek na podłożu silikonowym. Ideą metody jest jonizacja próbki poprzez jej bombardowanie klastrami atomów węgla (*carbon cluster primary ion beams*). Ten sposób jonizacji w porównaniu z jonizacją monoatomową wiązką jonów eliminował degradację wrażliwych materiałów wybuchowych i w ten sposób zwiększał intensywność sygnału. Według badań Gillena i współpracowników wyżej wymieniona metoda daje możliwość szybszej i czulszej analizy materiałów wybuchowych niż konwencjonalna, statyczna SIMS<sup>65</sup>. Spektrometria mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu jonów (*time-of-life-SIMS* – TOF-SIMS) została wykorzystana do badania próbek prochu strzelniczego. Wstępne analizy wskazały także na użyteczność metody TOF-SIMS w identyfikacji śladowych ilości prochu strzelniczego<sup>66</sup>.

Wyniki badań opublikowane ostatnio przez Mahoneya i współpracowników wykazały, że istnieją wyraźne korelacje pomiędzy całościowym składem próbek identyfikowanym w trakcie pomiaru, a ich realną kompozycją, co stanowi dodatkowy dowód użyteczności metody TOF-SIMS w analizach kryminalistycznych próbek prochu<sup>67</sup>.

Metoda jonizacji DBDI-MS (*dielectric barrier discharge ionization* – DBDI-MS) została wykorzystana do badań RDX, TNT i PETN. Stwierdzono, że pozwala ona na wykrywanie śladowych ilości materiałów wybuchowych na różnych powierzchniach i podłożach bez przygotowania próbek z limitami detekcji na poziomie piko- i nanogramowym. Dodatkowo zaletą metody jest niski koszt układu pomiarowego, jego małe rozmiary i poręczność, co stwarza możliwość aplikacji wyżej wymienionych technologii do budowy przenośnych spektrometrów mas<sup>68</sup>.

Przeprowadzono próbę sprzężenia DBDI z układem desorpcji za pomocą zimnej plazmy (LPT). Układ ten zastosowano do detekcji materiałów wybuchowych na powierzchniach stałych z limitem detekcji na poziomie 500 fg. Dodatkowymi zaletami nowego systemu pomiarowego były: prostota konstrukcji, małe wymiary, możliwość bezpośredniej jonizacji analitu pod ciśnieniem atmosferycznym, brak konieczności użycia rozpuszczalników do rozpylania próbki, czułość podobna do DESI i niskie zużycie energii<sup>69</sup>.

Obiektem badań w kontekście identyfikacji materiałów wybuchowych był również szereg innych technik jonizacji. Zadowolające rezultaty analizy kompleksów inkluzyjnych 16 materiałów wybuchowych z  $\beta$ -cyklodekstryną

otrzymano, stosując metodę MALDI-MS. Tworzenie się kompleksów RDX i HMX z  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -cyklodekstrynami studiowano, stosując spektrometr Ion-Spray-MS. Metoda instrumentalna REDA-MS (*reversal electron attachment detection* – READ-MS) pracująca w trybie monitorowania jonów ujemnych została użyta do wykrywania RDX, PETN i TNT. RDX został poddany analizie za pomocą termicznej desorpcji laserowej sprzężonej z detekcją MS<sup>70</sup>.

W ostatnim okresie arsenał metod jonizacji użytecznych w analizie MS został wzbogacony o nowy typ jonizacji określanej jako ujemna fotojonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym (APPI-MS). Nowy typ jonizacji zastosowano do analizy szeregu związków chemicznych o właściwościach wybuchowych, w tym układów nitroaromatycznych i nitroamin (np. HMX i RDX). W przypadku związków nitroaromatycznych zaproponowano trzy różne mechanizmy jonizacji: wychwytywanie elektronów (EC), dysocjatywny wychwytywanie elektronów i transfer protonów. Dla jonizacji typu APPI w trybie ujemnym zaproponowano odmienny, czwarty mechanizm jonizacji, polegający na przyłączaniu jonów ujemnych do cząsteczek analitu. Stwierdzono, że przy dostępności czterech mechanizmów metoda APPI może być przydatna do analizy szerszego spektrum związków chemicznych niż w przypadku innych ujemnych metod jonizacji.

Zastosowanie metody LC/NI-APPI pozwoliło na obniżenie limitu detekcji materiałów wybuchowych nawet o dwa rzędy wielkości w porównaniu z odpowiednimi metodami GC/NICI-MS i LC/NI-APPI-MS<sup>71</sup>.

Do analizy materiałów wybuchowych zastosowano również jonizację laserową sprzężoną z TOF<sup>72</sup>. System analityczny składający się z krótko impulsowego lasera (fms) sprzężonego z detektorem czasu przelotu (TOF) został wykorzystany do analizy szerokiego spektrum związków nitroaromatycznych, w tym także TNT. Ostatnie badania wykazały, że jonizacja ultraszybkim impulsem laserowym w przypadku związków nitroaromatycznych może generować specyficzne jony o dużej wartości diagnostycznej. Stwierdzono, że proces jonizacji i fragmentacji powyższych układów jest wyraźnie uzależniony od obecności i lokalizacji grup nitrowych. Przeprowadzono badania mające na celu powiązanie wydajności procesów fotojonizacji i fotodysocjacji z parametrami pracy układu laserowego, tj. długością fali wiązki laserowej i mocą urządzenia.

Wykazano, że wydajność tworzenia się jonów molekularnych jest wyższa w zakresie długości fali odpowiadającej promieniowaniu ultrafioletowemu i widzialnemu niż wydajność uzyskana dla lasera z wiązką o długości fali 795 nm. Laser krótkoimpulsowy zastosowano także w analizie TATP. Stosując powyższą metodę jonizacji, uzyskano wyraźny pik molekularny badanej substancji i obniżono limit jej detekcji do wartości 670 pg<sup>73</sup>. Dodatkowo wyniki badań wskazały, że zastosowanie układu laserowego z krótszym impulsem i krótszą długością fali pozwoliłoby uzyskać jeszcze większą czułość pomiaru.



W trakcie badań MS izomerycznych dinitrotoluenów jako źródło jonizacji zastosowano laser multifotonowy o długości pulsu sygnału na poziomie pikosekund. Stwierdzono, że ten rodzaj jonizacji prowadził do intensywnej fragmentacji jonów molekularnych badanych związków. Dalsze badania wykazały, że względna intensywność pików jonów molekularnych izomerów nitrotoluenów zmniejsza się wraz ze zwiększaniem liczby grup nitrowych. W przypadku TNT obserwowano całkowity zanik pików molekularnych. Zaobserwowano podwyższoną liczbę jonów  $\text{NO}^+$ , jak stwierdzono, nie była związana z mocą wiązki laserowej, lecz prawdopodobnie z odmienną drogą fragmentacji<sup>74</sup>. Badania TATP przeprowadzono także na dwóch systemach wyposażonych w różne układy laserowe różniące się czasem trwania pulsu. Zaobserwowano, że w przypadku lasera generującego impulsy femtosekundowe otrzymywano widma MS z wyraźnie widocznym pikiem jonu molekularnego. Z kolei laser o dłuższym pulsie (ns) inicjował intensywniejszą fragmentację badanych układów. Powyższe wyniki korelowały z wynikami badań uzyskanymi dla innych materiałów wybuchowych<sup>75</sup>.

Przeprowadzono badania porównawcze trzech metod jonizacji, tj. SPI (*single photon ionization* – SPI), MPI (*multi photon ionization* – MPI) i REMPI (*resonance enhanced multi photon ionization* – REMPI). Obiektami badań były związki chemiczne o strukturach zbliżonych do klasycznych materiałów wybuchowych. Autorzy raportują, że najlepsze rezultaty uzyskano, stosując metodę jonizacji SPI.

Shraman i współpracownicy wykorzystali termiczną desorbcję (TD) sprzężoną z jonizacją typu SPI (TD-SPI-MS) do detekcji TNT i dinitrotoluenów. Otrzymane wyniki potwierdziły przydatność metody do monitorowania ważnych z punktu widzenia kryminalistyki substancji o właściwościach wybuchowych<sup>76</sup>. Powyższą metodę jonizacji (SPI) zastosowano z powodzeniem do badań mechanizmu rozkładu materiału wybuchowego o nazwie NTO (5-nitro-1,2,4-triazol-3-one). Metoda ta okazała się również przydatna w badaniu potencjałów jonizacji (IP) szeregu materiałów wybuchowych. Wykazano, że potencjały jonizacji badanych związków wynoszą poniżej 10,5 eV; wyjątkiem był EGDN, dla którego zmierzona wartość IP wyniosła 10,7 eV. Wyniki te świadczą, że potencjały jonizacji badanych związków chemicznych są nieco niższe niż energia wiązki laserowej stosowana w układach jonizacji SPI (10,5 eV przy długości fali 118 nm). Oznacza to, że w trakcie procesu jonizacji metodą SPI główna porcja energii jest zużywana do utworzenia jonu molekularnego, a tylko minimalna jej ilość może być przeznaczona na dalszą fragmentację jonu. Z tego względu metodę SPI można określić jako tzw. miękką jonizację (*soft ionization*)<sup>77</sup>. Potwierdzeniem tego są także wyniki innych prac, w których zastosowanie SPI w badaniach układów nitroaromatycznych pozwoliło na uzyskanie widm MS z dominującymi pikami jonów molekularnych i tylko nieznacznie ilością słabych pików jonów fragmentacyjnych.

Do badań materiałów wybuchowych metodą MS wprowadzono także metodę jonizacji ASGDI określaną jako (*atmospheric sampling glow discharge ionization* – ASGDI). McLuckey i współpracownicy zastosowali powyższą metodę jonizacji w oznaczeniu stężenia TNT w fazie gazowej i w wykrywaniu oraz przeprowadzaniu reakcji dysocjacji innych materiałów wybuchowych<sup>78</sup>. Yang i współpracownicy prowadzili badania selektywnej dysocjacji nitrocelulozy, stosując jako źródło jonizacji laser UV i detektor MS w postaci pułapki jonowej<sup>79</sup>. W trakcie badań nad prowadzoną w fazie gazowej dysocjatywną reakcją przyłączenia elektronu (DEA) do cząsteczki TNT stwierdzono, że proces ten prowadzi do intensywnej fragmentacji jonu molekularnego. Zaobserwowano, że dominującym procesem rozpadu jest utrata rodnika OH prowadząca do anionu o składzie  $[\text{M-OH}]^{\ominus}$ . Badania wykazały, że metoda jonizacji DEA może w przyszłości być przydatna w polowej detekcji i identyfikacji materiałów wybuchowych<sup>81</sup>.

Do badań materiałów wybuchowych stosowano także technikę spektrometrii mas określaną jako SPAMS (*single-particle aerosol mass spectrometry* – SPAMS). Eksperymenty wykazały, że technika może znaleźć zastosowanie do indywidualnej identyfikacji materiałów wybuchowych w mieszaninach wieloskładnikowych. Limit detekcji metody oceniono na około 1 pg. Stwierdzono, że SPAMS jest metodą dostatecznie czułą, specyficzną i wiarygodną, aby zakwalifikować ją jako potencjalną metodę monitoringu na punktach kontroli pasażerów i bagażu<sup>82</sup>. Związki chemiczne będące popularnymi materiałami wybuchowymi są często stosowane w spektrometrii mas jako matryce ułatwiające jonizację badanych próbek. W tym przypadku na widmach MS rejestrowanych zarówno w opcji jonizacji ujemnej, jak i dodatniej obserwuje się szereg jonów o niskiej wartości stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ). W analizie materiałów wybuchowych, tj. HMX, RDX i CL-20, obserwowano obecność znacznej liczby jonów  $\text{NO}^-$  i  $\text{NO}^+$ , co wyraźnie wskazuje, że ulegają one procesowi rozkładu. W przypadku TNT nie zaobserwowano wyżej wymienionego zjawiska. Zastosowanie jako matrycy materiałów wybuchowych RDX i HMX zwiększało wydajność protonowania peptydów<sup>83</sup>, protein i insuliny<sup>84</sup>. Chemiczną jonizację w opcji ujemnej (NCI) z metanem jako gazem reakcyjnym zastosowano ostatnio do badania mechanizmów fragmentacji RDX i jego trzech metabolitów. Drogi fragmentacji oraz strukturę jonów w stanie przejściowym odtwarzano, posługując się znakowanymi izotopowo związkami modelowymi oraz wykonując obliczenia energii swobodnej dla wymienionych wyżej stanów przejściowych.

Zhou i współpracownicy opisali spektrometr-analizator czasu przelotu (*time of flight* – TOF) połączony z systemem umożliwiającym odparowywanie próbki w bardzo szybkim gradiencie temperaturowym. Nowy system umożliwił dokładniejsze śledzenie procesu zapłonu, spalania i dekompozycji szeregu materiałów wybuchowych, w tym RDX i nitrocelulozy. Według autorów zaproponowaną



metodę pomiaru temperatury zapłonu i rozkładu analitów należy uznać za nowe, przydatne narzędzie analityczne do badań materiałów energetycznych<sup>85</sup>.

Do analizy materiałów wybuchowych zastosowano również spektrometrię mas stosunków izotopowych (*isotopic ratio MS* – IRMS). Obiektem badań były RDX, produkty pośrednie jego syntezy, a także materiały wybuchowe, takie jak TATP i PETN oraz azotan amonu<sup>86</sup>.

### Tandemowa spektrometria mas

Zaawansowane techniki spektrometrii mas, np. dektory-pułapki jonowe oraz analizatory cyklotronowego rezonansu jonów z transformacją Fouriera (FTICR) dysponują szczególnymi możliwościami diagnostycznymi, dostarczając unikatowych informacji na temat struktur badanych związków chemicznych. W odróżnieniu od innych technik MS umożliwiają one prowadzenie eksperymentów w trybie pomiaru tandemowego (MS/MS), który polega na kierowanej fragmentacji wybranego pojedynczego jonu otrzymanego na pierwszym etapie pomiaru. Selektywna filtracja i dodatkowa fragmentacja wybranych jonów umożliwia precyzyjne zbadanie i odtworzenie całościowej fragmentacji związku i przez to wiarygodne odtworzenie jego struktury<sup>87</sup>. Dodatkową zaletą obu technik badawczych jest możliwość analizy materiału bez wcześniejszego etapu rozdziału, oczyszczania i izolacji z matrycy.

W jednym z pionierskich badań z zastosowaniem technik MS/MS i dysocjacji indukowanej zderzeniem (*collision-induced dissociation* – CID) do badań PETN, DN i RDX wykorzystano układ analizatora kwadropolowego połączonego z analizatorem przelotu (Quadrupole/TOF). Verweij i współpracownicy, pracując w trybie monitorowania pojedynczych reakcji (*single reaction monitoring* – SRM), badali ślady materiałów energetycznych w pozostałościach wybuchowych<sup>88</sup>. Tandemowa spektrometria mas została także wykorzystana w do detekcji śladowych ilości materiałów wybuchowych z grupy nadtlenuków. Yinon i współpracownicy badali drogi fragmentacji wielu materiałów wybuchowych z grupy nitropochodnych, posługując się techniką ESI-CID. W detekcji nitropochodnych materiałów wybuchowych wykorzystano także reakcje denitrowania cząsteczek za pomocą kationorodników arylnitrylowych. Riter i współpracownicy badali przebiegi reakcji pomiędzy jonami i cząsteczkami obojętnymi, stosując technikę MS/MS. Wykazano eksperymentalnie, że droga fragmentacji heksanitrostilbenu (HMX) jest bardzo zbliżona do drogi fragmentacji TNT. Spostrzeżenie to zostało później potwierdzone podczas badania dróg fragmentacji trzech materiałów wybuchowych o podobnej strukturze: HNS, RDX i TNT. Do badań wykorzystano analizator mas – pułapkę jonową oraz dwa źródła jonizacji – ESI i AP-CI<sup>89</sup>. Równowagę tworzenia się i dysocjacji układów kompleksowych z udziałem azotanu amonu badano metodą

ESI-MS-MS. Dalsze prace na tym polu obejmowały badania szeregu innych soli nieorganicznych o właściwościach utleniających w tym azotanów, chloranów i nadchloranów. Fakt tworzenia się specyficznych adduktów udowodniono, wykorzystując związki znakowane izotopowo oraz technikę jonizacji CID. Powyższe prace pokazały, że materiały wybuchowe na bazie utleniających soli nieorganicznych mogą być z powodzeniem identyfikowane metodą ESI-MS.

Chromatografia gazowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas pracującą w opcji dodatniej jonizacji chemicznej (GC-CI-MS/MS) została wykorzystana do identyfikacji TNT, DNT i RDX w złożonych matrycach organicznych i nieorganicznych<sup>90</sup>.

W ostatnich badaniach metodą GC-MS/MS w opcji ujemnej jonizacji chemicznej zastosowano do analizy dziewięciu materiałów wybuchowych. Niekorzystne interferencje ze strony matrycy wyeliminowano, prowadząc pomiary w opcji monitorowania pojedynczych reakcji (SRM). Połączenie szybkiej chromatografii gazowej (*fast GC*) z jonizacją indukowaną dynamicznymi zderzeniami (DCID) pozwoliło na detekcję szeregu materiałów wybuchowych z limitem detekcji na poziomie od 0,5 do 5 pg. Wyniki doświadczeń wykazały, że metoda GC-NCI-DCID-MS/MS daje wyniki porównywalne, a w pewnych aspektach nawet lepsze niż inne techniki spektrometrii mas<sup>91</sup>. Badania porównawcze prochów bezdymnych połączone z próbą detekcji obecnych w nich stabilizatorów przeprowadzono, stosując modyfikowane źródło jonizacji o nazwie nESI (*nanoelectrospray ESI* – nESI). Analiza porównawcza próbek prochu oparta była na identyfikacji i porównaniu zawartości stabilizatorów. Z dziewięciu badanych próbek odróżniono siedem; dwie pozostałe stanowiły dwa różne gatunki prochu pochodzące od jednego producenta. Przedmiotem badań MS był również znacznik TNT, związek chemiczny o nazwie dimetyldinitrobutan (DMNB). W trakcie badań drogi jego fragmentacji stwierdzono, że protonowane cząsteczki (DMNB+H)<sup>+</sup> są podatne na dysocjację indukowaną temperaturą lub zderzeniem. Stwierdzono także, że skłonność DMNB do tworzenia stałych adduktów z sodem może być wykorzystana w trakcie analiz metodą DESI-MS<sup>92</sup>. Sigma i współpracownicy, stosując metodę CI-MS i ESI-MS w opcji CID, stwierdzili w próbkach TATP obecność układów z grupy oligonadtlenków. Zasugerowano, że związki te mogą być przydatne do analizy porównawczej próbek TATP, a nawet porównywania próbek makroskopowych TATP ze śladami TATP pozostałymi po wybuchu<sup>93</sup>.

Cooks i współpracownicy prowadzili badania nad dysocjacją kompleksów Meisenheimera szeregu różnych układów nitroaromatycznych, włącznie z TNT. Stwierdzono, że monitorowanie specyficznych produktów fragmentacji może znacznie zwiększyć specyficzność detekcji materiałów wybuchowych.

Do analizy ilościowej HMX zastosowano metodę LC-ESI-MS/MS pracującą w opcji jonizacji ujemnej.



W pomiarach CID monitorowano tworzenie się jonów potomnych  $[HMX-2xCH_2NNO_2]^+$ ,  $[HMX-H-CH_2NNO_2-HNO_2]^+$  i  $[HMX-H-CH_2NNO_2-NO]^+$ , powstających z adduktu octanowego o składzie  $[HMX + CH_3COO]^+$  (m/z 355).

### Spektrometria mas w środowiskowych i biologicznych badaniach materiałów wybuchowych

Spektrometria mas, oprócz detekcji i identyfikacji klasycznych materiałów wybuchowych, jest szeroko wykorzystywana do analizy śladowych ilości materiałów wybuchowych i produktów ich degradacji w glebie, wodach gruntowych i materiale biologicznym. Gates i współpracownicy zastosowali chromatografię cieczową z detekcją MS do identyfikacji układów nitroaromatycznych i nitroamin oraz ich produktów rozkładu w próbkach wody<sup>84</sup>. Nitroaromatyczne i nitroaminowe materiały wybuchowe oraz produkty ich biodegradacji obecne w miejscach wcześniej zajmowanych przez wojsko (poligony, miejsca składowania amunicji) identyfikowano metodą GC-MS<sup>85</sup>. Do identyfikacji produktów degradacji pentrytu stosowano metodę ESI-MS. Przy wykorzystaniu metody HPLC-MS badano pozostałości materiałów wybuchowych w próbkach wody pobranych z miejsca produkcji amunicji. Oprócz samych materiałów wybuchowych wykryto szereg produktów ubocznych ich syntezy oraz produkty biodegradacji<sup>86</sup>.

Obecność RDX, produktów jego degradacji, a także innych materiałów wybuchowych w wodach gruntowych badano, stosując metodę LC-APCI-MS. W innej pracy dotyczącej obecności i biodegradacji RDX i HMX w glebie wskazano na dwie możliwe ścieżki rozkładu związku macierzystego:

- jedna polegała na sekwencyjnej redukcji grup nitrowych,
- druga zaś przebiegała poprzez enzymatyczny rozpad wiązania C-N prowadzący do otwarcia pierścienia nitroaminowego i dalszego rozkładu powstających produktów acyklicznych.

Wskazano, że analiza materiałów wybuchowych metodą HPLC-MS (w trybie ujemnym) daje limity detekcji 50-krotnie niższe od limitów detekcji obserwowanych dla elektroforezy kapilarniej<sup>87</sup>. Metodę LC-ESI-MS zastosowano do monitorowania RDX i jego pochodnych w glebie. Badanie produktów degradacji RDX w wodzie gruntowej wykazało obecność trzech różnych związków chemicznych. Stwierdzono, że są one dobrym wskaźnikiem wcześniejszej obecności RDX w materiale, bowiem nie mogą pochodzić ze źródeł naturalnych lub przemysłowych i charakteryzują się specyficznymi właściwościami chemicznymi<sup>88</sup>. W innej pracy tej samej grupy badawczej omówiono beztlenową biotransformację RDX przez bakterie obecne w geologicznych formacjach wodonośnych. Śladowe ilości ośmiu różnych materiałów wybuchowych w próbkach pobranych z otoczenia obiektów wojskowych identyfikowano po eks-

trakcji analitów w warunkach podwyższonego ciśnienia metodą LC-MS lub GC-MS<sup>89</sup>. Inne zespoły badawcze, posługując się podobną strategią analityczną, identyfikowały szereg nitropochodnych materiałów wybuchowych i produktów ich degradacji w wodach gruntowych w pobliżu byłych obiektów wojskowych. Badania wykazały obecność zanieczyszczeń w glebie na stosunkowo dużej głębokości, czego powodem są opady atmosferyczne, ruchy wód podskórnych i następująca migracja roztworów związków w kolejne warstwy gleby. Metodę LC-ESI-MS-MS zastosowano do identyfikacji 12 materiałów wybuchowych i produktów ich degradacji w próbkach pobranych z miejsc, gdzie wcześniej znajdowały się obiekty wojskowe. Identyfikację i oznaczenie ilościowe polarnych produktów biodegradacji przeprowadzono, stosując detekcję MS w opcji monitorowania reakcji prekursor/produkt (*multiple reaction monitoring* – MRM). W innej pracy obecność HMX i RDX w próbkach wody monitorowano metodą LC-MS. Anality identyfikowano w postaci adduktów z jonami chlorkowymi, stosując jako reagent chloroform. Obecność śladów TNT i DNT w osadach pobranych z dna morskiego, których źródłem była 50-letnia zatopiona amunicja, badano metodą SPME-GC-MS. Izomeryczne produkty beztlenowej biodegradacji dinitrotoluenów wyizolowane z tkanki dżdżownic, a także produkty bakteryjnej biodegradacji TNT, zbadano odpowiednio metodami LC-MS i GC-MS.

Obiektem badań były także produkty redukcji TNT przez enzymy drożdży. Na podstawie analizy GC-MS stwierdzono, że wśród produktów degradacji enzymatycznej znajdują się mono- i dwuwodorkowe kompleksy TNT. Opublikowano pilotażowe badania związane z monitorowaniem obecności układów nitroaromatycznych i nitroaminowych w moczu. Oznaczenie przeprowadzono metodą GC-MS, osiągając limit detekcji na poziomie 0,5 µg/dm<sup>3</sup>. Metodę GC-MS zastosowano także do detekcji nitrogliceryny w moczu oraz adduktów dinitrobenzenów z hemoglobiną we krwi. Z kolei do badań *in vitro* związków addycyjnych prostetycznej grupy hemowej i TNT zastosowano metodę ESI-MS. Polarne metabolity nitroaromatycznych materiałów wybuchowych zostały scharakteryzowane za pomocą metody ESI-LC-MS/MS; w badaniach strukturalnych tych układów zastosowano efekt orto.

### IMS sprzężona z MS

Sprzężenie spektrometrii mas (MS) ze spektrometrią jonów mobilnych (IMS) tworzy bezdyskusyjnie cenne narzędzie analityczne o potężnej mocy diagnostycznej, umożliwiające analizę i identyfikację bardzo szerokiego spektrum związków chemicznych. Szczególne cechy zintegrowanego systemu IMS/MS wynikają z dużej czułości, specyficzności i selektywności detektorów MS i specyficznych cech charakteryzujących układy IMS. Wprowadzenie układu IMS przed systemem detekcji MS tworzy niejako



dwuwymiarowy system analityczny, każdy z osobną dostarczający swoich danych potrzebnych do identyfikacji związku chemicznego. System IMS, poprzedzający detektor MS, oprócz jonizacji próbki, przeprowadza separację analitów. Na tym etapie, w zależności od specyficznych właściwości powstających jonów, spektrometria IMS jest zdolna przeprowadzić rozdział izomerów, regioizomerów, konformerów lub stereoizomerów, charakteryzujących się taką samą masą molekularną. Inaczej mówiąc, układ IMS pracuje zarówno jako szybki separator jonów, jak i jako „filtr” oddzielający substancję analizowaną od tła matrycy przed finalną detekcją MS. Te cechy systemu wpływają na polepszenie stosunku sygnału do szumu i obniżają limity detekcji. Przykładem takiej konstrukcji jest system API-IMS/MS, w wypadku którego moduł IMS pozwala na szybki rozdział analizowanych mieszanin przed detekcją za pomocą MS<sup>100</sup>. W analizie materiałów wybuchowych tandem IMS-MS dostarcza szczegółowych informacji o rodzaju jonów generowanych w układzie IMS, zwiększając tym samym moc diagnostyczną analizy.

Asbury i współpracownicy w celu eliminacji interferencji ze strony matrycy próbki w trakcie analizy materiałów wybuchowych metodą ESI-IMS-MS stosowali tryb filtru jonowego. Metodę APCI-IMS w opcji ujemnej jonizacji wyładowaniem koronowym zastosowano w badaniu TNT oraz izomerycznych fenoli charakteryzujących się zawadą steryczną. Stwierdzono, że w pomiarach metodą IMS trójnitrotoluen (TNT) może służyć jako substancja odnośna (*reference standard*) do obliczania zredukowanego współczynnika dryfu<sup>101</sup>.

Dwuwymiarowa analiza zwiększa selektywność oznaczeń, a ponadto redukuje możliwość identyfikacji oznaczeń fałszywie pozytywnych. Wśród innych zalet układów IMS-MS należy wskazać: wyższą rozdzielczość w porównaniu z niektórymi technikami chromatograficznymi, możliwość pracy w warunkach terenowych, zabezpieczenie detektora MS przed zanieczyszczeniem i kompatybilność z dużą liczbą źródeł jonizacji. Przykładem eliminacji wyników fałszywie pozytywnych jest przypadek analizy TNT i złożonej mieszaniny składników kremu do rąk. Zastosowanie każdej z metod oddzielnie daje w przypadku kremu do rąk identyfikację fałszywą pozytywną TNT. Sprzężenie systemów IMS i MS w układ typu 2D pozwala na rozróżnienie składników kremu i TNT<sup>102</sup>.

Crawford i współpracownicy przedstawili ostatnio interesującą pracę dotyczącą analizy materiałów wybuchowych z zastosowaniem systemu IMS-MS. Obiektem badań były trzy różne próbki prochu czarnego<sup>103</sup>, które poddano analizie za pomocą trzech różnych spektrometrów IMS: (1) samodzielnie skonstruowanego systemu IMS, (2) mobilnego, dostępnego komercyjnie detektora IMS (3) oraz zintegrowanego systemu IMS-TOF-MS. Zredukowane współczynniki dryfu składników wszystkich próbek prochu mierzono oddzielnie na każdym z trzech spektrometrów. Najcenniejsze pod względem diagnostycznym okazały się

pomiary wykonane na urządzeniu IMS-TOF-MS. W przypadku każdej próbki prochu obserwowano powstawanie tych samych jonów różniących się jednakże nieznacznie zredukowanym współczynnikiem dryfu. Autorzy postulują, że powyższe różnice mogą być pomocne w analizie dyskryminacyjnej różnych próbek prochu.

Odmiana spektrometrii IMS z racji specyficznej budowy komory dryfu i sposobu propagacji pola elektrycznego określana jako spektrometria jonów mobilnych w asymetrycznym polu elektrycznym (FAIMS), w połączeniu z MS, może być stosowana w analizie izomerycznych związków chemicznych<sup>104</sup>. Jako przykład aplikacji systemu FAIMS-MS w analizie izomerów wskazać można identyfikację i rozróżnienie aminokwasów, takich jak leucyna i izoleucyna, oraz trzech izomerów kwasu ftalowego<sup>105</sup>.

System ESI-FAIMS-MS pracujący w opcji jonizacji ujemnej umożliwił selektywną identyfikację szeregu układów izomerycznych znajdujących się w złożonych mieszaninach na poziomie stężeń około 0,1–0,2%. W przypadku roztworu TATP w toluenie wstępna identyfikacja zanieczyszczeń przeprowadzona metodą IMS została potwierdzona metodą MS<sup>106</sup>. W literaturze omówiono także kombinację spektrometru AIMS z kwadrupolowym detektorem mas. To połączone urządzenie okazało się użyteczne w zbieraniu podstawowych informacji odnośnie do możliwości diagnostycznych systemu AIMS.

Spektrometria FAIMS i jej zastosowanie w analizie chemicznej było przedmiotem wnikliwej pracy przeglądowej. Przedmiotem odrębnych przeglądów literaturowych było sprzężenie spektrometrii IMS z spektrometrią mas<sup>107</sup>.

## Uwagi końcowe

Zebrane w niniejszym przeglądzie prace oryginalne wyraźnie pokazują, że spektrometria mas i spektrometria jonów mobilnych to niezwykle efektywne narzędzie do badania materiałów wybuchowych. Przedstawione publikacje opisują różnorodne aplikacje dotyczące analizy jakościowej i ilościowej z zastosowaniem różnorodnych odmian spektrometrii mas połączonych z szerokim wachlarzem technik rozdziału i jonizacji próbki.

Spektrometria jonów mobilnych jest metodą szeroko stosowaną głównie do wykrywania śladowych ilości materiałów wybuchowych. Jej popularność jest związana z typowymi zaletami tej techniki, takimi jak: odporność na różnorodne czynniki mogące zakłócić pomiary, możliwość opracowania małych, przenośnych systemów detekcji, łatwość obsługi. Opracowane systemy analityczne oparte na technologii IMS są dedykowane głównie identyfikacji śladów kontaktowych materiałów energetycznych pozostawionych na obiektach przed ich eksplozją.

Ze względu na swoją specyficzność, selektywność i czułość spektrometria mas jest tzw. metodą z wyboru (*method of choice*) w detekcji i identyfikacji śladów



materiałów wybuchowych pozostałych po ich eksplozji. Ponadto różnorodne odmiany spektrometrii mas są efektywnie wykorzystywane w monitorowaniu śladów materiałów wybuchowych, produktów ich biodegradacji i zanieczyszczeń związanych z ich produkcją w próbkach środowiskowych (gleba, wody gruntowe).

Obie wymienione wyżej rodzaje spektrometrii są gruntownie opracowane pod względem teoretycznym zarówno w aspekcie badania zjawiska jonizacji, znajomości złożonych mechanizmów oddziaływań jon-jon, jak i mechanizmów wieloetapowej fragmentacji jonów. Połączenie tych metod z odpowiednio dedykowaną techniką próbkowania, wstępnym przygotowaniem materiału do analizy, zastosowaniem techniki rozdziału oraz jonizacją próbki jest aktualnie gwarantem jednoznacznej identyfikacji każdego materiału wybuchowego na poziomie ultraniskich stężeń. Z drugiej strony częstym mankamentem metod MS jest ich nadmierna specyficzność, tj. ukierunkowanie detekcji tylko na określoną grupę związków chemicznych w określonej matrycy wyłącznie w warunkach laboratoryjnych. Dlatego konieczność doboru specyficznych metod przygotowania próbki, wymogi techniczne warunków pracy aparatu, jego gabaryty oraz konieczność współpracy z systemami decydujące o czułości i specyficzności detekcji uniemożliwiają wykorzystanie większości metod MS do pomiarów in situ w warunkach pozalaboratoryjnych.

Przedstawione aplikacje z zakresu spektrometrii mas i spektrometrii IMS dotyczące analizy materiałów wybuchowych wyraźnie nakreślają obowiązujące aktualnie trendy rozwojowe w obu dziedzinach. W przypadku spektroskopii jonów mobilnych nacisk kładziony jest na miniaturyzację urządzeń, poszukiwanie alternatywnych, niepromiennotwórczych źródeł jonizacji oraz usprawnienie systemów wprowadzania próbki i detekcji. W przypadku spektrometrii mas sporo uwagi poświęca się metodologii szybkiego pobierania próbki. Istnieje potrzeba opracowania sprawnych i szybkich metod pozyskiwania materiału badawczego bezpośrednio z różnych powierzchni. Nacisk kładziony jest na uproszczenie i skrócenie etapów przygotowania próbki do analizy. Równolegle trwają prace w kierunku otrzymania zminiaturyzowanych systemów MS zaopatrzonych w źródła jonizacji pracujące pod ciśnieniem atmosferycznym, które mogłyby znaleźć zastosowanie w detekcji polowej. W ten sposób systemy MS wkroczyłyby w rejony badawcze dotychczas zarezerwowane dla systemów IMS. Trzeci obszar badawczy związany jest z próbami zwiększenia czułości i selektywności oznaczeń poprzez opracowanie nowych, wydajnych metod jonizacji oraz z możliwością sterowania i kontrolowania zachowania się jonów w fazie gazowej komory jonizującej spektrometrów.

Rozwijana jest również intensywnie integracja systemów MS z systemami IMS.

Systematyczny rozwój technik spektroskopowych wychodzi naprzeciw potrzebom wynikającym z konieczności szybkiej i rzetelnej detekcji materiałów wybuchowych.

Ulepszenia techniczne i nowe rozwiązania metodologiczne z pewnością dostarczą nowatorskich rozwiązań aplikacyjnych na tym polu. Nie ulega wątpliwości, że aktualnie, a również i w najbliższej przyszłości, techniki spektroskopowe oparte na detekcji zjonizowanych cząsteczek analitu (MS i IMS) są metodami z wyboru w laboratoryjnej i polowej detekcji śladowych ilości materiałów wybuchowych.

## PRZYPISY

<sup>1</sup> Opracowanie sfinansowane w ramach projektu badawczego NCBiR nr 0023/R/ID3/2012/02.

<sup>2</sup> A.L. Juhasz, R. Naidu: Explosives: Fate, Dynamics and ecological impact in terrestrial and marine environments, „Rev Environ Contam Toxicol” 2007, 191: 163–215.

<sup>3</sup> H.E. Cullum, C. McGavigan, C.Z. Uttley, M.A.M. Stroud, D.C. Warren: A second survey of high explosives traces in public places, „J Forensic Sci” 2004, 49: 684–690.

<sup>4</sup> J.I. Steinfeld, J. Wormhoudt: Explosives detection: A challenge for physical chemistry, „Annu Rev Phys Chem” 1998, 49: 203–232.

<sup>5</sup> D.S. Moore: Instrumentation for trace detection of high explosives, „Rev Sci Instrum” 2004, 75: 2499–2512.

<sup>6</sup> J. Yinon. Field detection and monitoring of explosives. TrAC, 2002, 21: 292–301.

<sup>7</sup> M. Nambayah, T. I. Quickenden: A quantitative assessment of chemical techniques for detecting traces of explosives at counter-terrorist portals, „Talanta” 2004, 63: 461–467.

<sup>8</sup> S. Singh: Sensors – an effective approach for the detection of explosives, „J Hazard Mater” 2007, 144: 15–28.

<sup>9</sup> S.D. Huang, L. Kolaitis, D.M. Lubman: Detection of explosives using laser desorption in ion mobility spectrometry/mass spectrometry, „Appl Spectrosc” 1987, 41: 1371–1376.

<sup>10</sup> R.A. Fletcher, J.A. Brazin, M.E. Staymates, B.A. Benner, J.G. Gillen: Fabrication of polymer microsphere particle standards containing trace explosives using an oil/water emulsion solvent extraction piezoelectric printing process, „Talanta” 2008, 76: 949–955.

<sup>11</sup> A. Zeichner, S. Abramovich-Bar, T. Tamiri, J. Al-mong: A feasibility study on the use of double-sided adhesive coated stubs for sampling of explosive traces from hands, „Forensic Sci Int” 2009, 184: 42–46.

<sup>12</sup> A.B. Kanu, P.E. Haigh, H.H. Hill. Surface detection of chemical warfare agent stimulants and degradation products. Anal Chim Acta, 2005, 553: 148–159.

<sup>13</sup> C.S. Creaser, J.R. Griffiths, C.J. Bramwell, S. Norean, C.A. Hill, C.L.P. Thomas: Ion mobility spectrometry: A review, part 1, „Structural analysis by mobility measurements. Analyst” 2004, 129: 984–994.

<sup>14</sup> H. Borsdorf, G.A. Eiceman: Ion mobility spectrometry: Principles and applications, „Appl Spectrosc Rev” 2006, 41: 323–375.



- <sup>15</sup> K. Tuovinen, H. Paakkanen, O. Hänninen: Detection of pesticides from liquid matrices by ion mobility spectrometry, „Anal Chim Acta” 2000, 404: 7–17.
- <sup>16</sup> R-M. Räsänen, M. Nousiainen, K. Peräkorpä, M. Siljanpää, L. Polari, O. Anttalainen, M. Utriainen: Determination of gas phase triacetone triperoxide with aspiration ion mobility spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry, „Anal Chim Acta” 2008, 623: 59–65.
- <sup>17</sup> F.W. Karasek, D.W. Denney: Detection of 2,4,6-trinitrotoluene vapours in air by plasma chromatography, „J Chromatogr A” 1974, 93: 141–147.
- <sup>18</sup> R.G. Ewing, D.A. Atkinson, G.A. Eiceman, G.J. Ewing: A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds, „Talanta” 2001, 54: 515–529.
- <sup>19</sup> D.D. Fetterolf, T.D. Clark: Detection of trace explosive evidence by ion mobility spectrometry, „J Forensic Sci” 1993, 38: 28–39.
- <sup>20</sup> T. Keller, A. Keller, E. Tutsch-Bauer, F. Monticelli: Application of ion mobility spectrometry in cases of forensic interest, „Forensic Sci Int” 2006, 161: 130–140.
- <sup>21</sup> H. Koyuncu, E. Seven, A. Calimli: Examination of some organic explosives by ion mobility spectrometry (IMS), „Turk J Chem” 2005, 29: 255–264.
- <sup>22</sup> J.C. Oxley, J.L. Smith, L.J. Kirschenbaum, S. Marimnganti, S. Vadlamannati: Detection of explosives in hair using ion mobility spectrometry, „J Forensic Sci” 2008, 53: 690–693.
- <sup>23</sup> D.J. Phares, J.K. Holt, G.T. Smedley, R.C. Flanagan, Method for characterization of adhesion properties of trace explosives in fingerprints and fingerprint simulations, „J Forensic Sci” 2000, 45: 774–784.
- <sup>24</sup> P. Rodacy, S. Reber, P. Walker, J.V. Andre: Underwater chemical sensing of explosive targets using ion mobility spectroscopy, „Int J Ion Mobil Spec” 2002, 5: 59–62.
- <sup>25</sup> T.L. Buxton, PdeB. Harrington: Trace explosive detection in aqueous samples by solid-phase extraction ion mobility spectrometry (SPE-IMS), „Appl Spectrosc” 2003, 57: 223–232.
- <sup>26</sup> A.H. Lawrence, P. Neudorfl, Detection of ethylene glycol dinitrate vapors by ion mobility spectrometry using chloride reagent ions, „Anal Chem” 1988, 60: 104–109.
- <sup>27</sup> G.E. Spangler, J.P. Carrico, D.N. Campbell: Recent advances in ion mobility spectrometry for explosives vapor detection, „J Test Eval” 1985, 13: 234–240.
- <sup>28</sup> K.A. Daum, D.A. Atkinson, R.G. Ewing, W.B. Knighton, E.P. Grimsrud: Resolving interferences in negative mode ion mobility spectrometry using selective reactant ion chemistry, „Talanta” 2001, 54: 299–306.
- <sup>29</sup> F. Garofolo, V. Migliozzi, B. Roio, J.H. Davies: Application of ion mobility spectrometry to the identification of trace levels of explosives in the presence of complex matrices, „Rapid Commun Mass Spectrom” 1994, 8: 527–532.
- <sup>30</sup> A.H. Lawrence, P. Neudorfl, J.A. Stone: The formation of chloride adducts in the detection of dinitro-compounds by ion mobility spectrometry, „Int J Mass Spectrom” 2001, 209: 185–195.
- <sup>31</sup> S.D. Harvey, R.G. Ewing, M.J. Waltman: Selective sampling with direct ion mobility spectrometric detection for explosive analysis, „Int J Ion Mobil Spectrom” 2009, 12: 115–121.
- <sup>32</sup> J.L. Neves, P.E. Haigh, C. Wu, W.J. McGann: ITMS-MS analysis of smokeless powder, „Int J Ion Mobil Spec” 2003, 6(2): 1–3.
- <sup>33</sup> C-W. Su, K. Babcock: The use of solid phase desorption/gas chromatography/ion mobility spectrometry (SPD/GC/IMS) for explosives detection, „Int J Ion Mobil Spec” 2002, 5: 67–70.
- <sup>34</sup> G. Thakkadath, G. Vandrish, D.H. Nguyen, P. Huynh: Rapid, portable and energy efficient detection of explosives, narcotics and chemical agents using cold-IMS with novel GC interface, „Int J Ion Mobil Spec” 2006, 9: 17–23.
- <sup>35</sup> G.R. Asbury, J. Klasmeier, H.H. Hill: Analysis of explosives using electrospray ionization/ion mobility spectrometry (ESI/IMS), „Talanta” 2000, 50: 1291–1298.
- <sup>36</sup> M. Tam, H.H. Hill: Secondary electrospray ionization-ion mobility spectrometry for explosive vapour detection, „Anal. Chem” 2004, 76: 2741–2747.
- <sup>37</sup> C.A. Krueger, C.K. Hilton, M. Osgood, J. Wu, C. Wu: High resolution electrospray ion mobility spectrometry, „Int J Mobil Spec” 2009, 12: 33–37.
- <sup>38</sup> M.J. Waltman, P. Dwivedi, H.H. Hill, W.C. Blanchard, R.G. Ewing: Characterization of a distributed plasma ionization source (DPIS) for ion mobility spectrometry and mass spectrometry, „Talanta” 2008, 77: 249–255.
- <sup>39</sup> E.E. Tarver: External second gate, Fourier transform ion mobility spectrometry: Parametric optimization for detection of weapons of mass destruction, „Sensors” 2004, 4: 1–13.
- <sup>40</sup> A.J. Marr, D.M. Groves: Ion mobility spectrometry of peroxide explosives TATP and HMTD, „Int J Ion Mobil Spec” 2003, 6(2): 59–62.
- <sup>41</sup> A.B. Kanu, H.H. Hill: Identity confirmation of drugs and explosives in ion mobility spectrometry using a secondary drift gas, „Talanta” 2007, 73: 692–699.
- <sup>42</sup> G.E. Patterson, A.J. Guymon, L.S. Riter, M. Everly, J. Griep-Raming, B.C. Laughlin, O.Y. Zheng, R.G. Cooks: Miniature cylindrical ion trap mass spectrometer, „Anal Chem” 2002, 74: 6145–6153.
- <sup>43</sup> S.J. Gaskell: Electrospray: Principles and practice, „J Mass Spectrom” 1997, 32: 677–688.
- <sup>44</sup> Z. Wu, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.G. Marshall: Composition of explosives by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, „Anal Chem” 2002, 74: 1879–1883.
- <sup>45</sup> M.E. Sigman, P.A. Armstrong, J.M. Macinnis, M.R. Williams: Equilibrium partitioning model applied to RDX-halide adduct formation in electrospray ionization mass spectrometry, „Anal Chem” 2005, 77: 7434–7441.



- <sup>46</sup> G.L. Lang, K.M. Boyle: The analysis of black powder substitutes containing ascorbic acid by ion chromatography/mass spectrometry, „J Forensic Sci” 2009, 54: 1315–132.
- <sup>47</sup> H. Chen, A. Venter, R.G. Cooks: Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation, „Chem. Commun” 2006, 9: 2042–2044.
- <sup>48</sup> M. Li, B. Hu, J. Li, R. Chen, X. Zhang, H. Chen: Extractive electrospray ionization mass spectrometry toward in situ analysis without sample pre treatment, „Anal Chem” 2009, 81: 7724–7731.
- <sup>49</sup> X. Xu, A.M. van de Craats, P.C. de Bruyn: Highly sensitive screening method for nitroaromatic, nitramine and nitrate ester explosives by high performance liquid chromatography-atmospheric pressure ionization-mass spectrometry (HPLC-API-MS) in forensic applications, „J Forensic Sci” 2004a, 49: 1171–1180.
- <sup>50</sup> C.S. Evans, R. Sleeman, J. Luke, B.J. Keely: A rapid and efficient mass spectrometric method for the analysis of explosives, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2002, 16: 1883–1891.
- <sup>51</sup> Y. Song, R.G. Cooks: Atmospheric pressure ion/molecule reactions for the selective detection of nitroaromatic explosives using acetonitrile and air as reagents, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2006, 20: 3130–3138.
- <sup>52</sup> I.A. Popov, H. Chen, O.N. Kharybin, E.N. Nikolaev, R.G. Cooks: Detection of explosives on solid surfaces by thermal desorption and ambient ion/molecule reactions, „Chem Commun” 2005, 8: 1953–1955.
- <sup>53</sup> Ibidem.
- <sup>54</sup> Z. Takats, J.M. Wiseman, B. Gologan, R.G. Cooks: Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization, „Science” 2004, 306: 471–473.
- <sup>55</sup> I. Cotte-Rodriguez, R.G. Cooks: Non-proximate detection of explosives and chemical warfare agent stimulants by desorption electrospray ionization mass spectrometry, „Chem Commun” 2006, 9: 2968–2970.
- <sup>56</sup> J.D. Harper, N.A. Charipar, C.C. Mulligan, X. Zhang, R.G. Cooks, Z. Oyang: Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization, „Anal Chem” 2008, 80: 9097–9104.
- <sup>57</sup> D.R. Justes, N. Talaty, I. Cotte-Rodriguez, R.G. Cooks: Detection of explosives on skin using ambient ionization mass spectrometry, „Chem. Commun” 2007, 10: 2142–2144.
- <sup>58</sup> N. Talaty, C.C. Mulligan, D.R. Justes, A.U. Jackson, R.J. Noll, R.G. Cooks: Fabric analysis by ambient mass spectrometry for explosives and drugs, „Analyst” 2008, 133: 1532–1540.
- <sup>59</sup> I. Cotte-Rodriguez, H. Hernandez-Soto, H. Chen, R.G. Cooks: In situ trace detection of peroxide explosives by desorption electrospray ionization and desorption atmosphere pressure chemical ionization, „Anal Chem” 2008, 80: 1512–1519.
- <sup>60</sup> D.R. Ifa, N.E. Manicke, A.L. Dill, R.G. Cooks: Latent fingerprint chemical imaging by mass spectrometry, „Science” 2008b, 321: 805.
- <sup>61</sup> Z. Takats, N. Talaty, I. Cotte-Rodriguez, H. Chen, R.G. Cooks: Direct, trace level detection of explosives on ambient surfaces by desorption electrospray ionization mass spectrometry, „Chem Commun” 2005, 8: 1950–1952.
- <sup>62</sup> C. Szakal, T.M. Brewer: Analysis and mechanisms of cyclotrimethylenetrinitramine ion formation in desorption electrospray ionization. Anal Chem, 2009, 81: 5257–5266.
- <sup>63</sup> R.G. Cooks, Z. Oyang, Z. Takats, J.M. Wiseman: Ambient mass spectrometry. Science, 2006, 311: 1566–1570.
- <sup>64</sup> D.R. Ifa, A.U. Jackson, G. Paglia, R.G. Cooks: Forensic applications of ambient ionization mass spectrometry, „Anal Bioanal Chem” 2008a, 394: 1995–2008.
- <sup>65</sup> G. Gillen, C. Mahoney, S. Wight, R. Lareau: Characterization of high explosive particles using cluster secondary ion mass spectrometry, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2006, 20: 1949–1953.
- <sup>66</sup> J. Coumbaros, K.P. Kirkbridge, G. Klass, W. Skinner: Characterization of 0.22 caliber rimfire gunshot residues by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), „A preliminary study” 2001, 119: 72–81.
- <sup>67</sup> C.M. Mahoney, G. Gillen, A.J. Fahey: Characterization of gunpowder samples using time-of flight secondary ion mass spectrometry, „Forensic Sci Int” 2006, 158: 39–51.
- <sup>68</sup> N. Na, C. Zhang, M.X. Zhao, S.C. Zhang, C.D. Yang, X. Fang, X.R. Zhang: Direct detection of explosives on solid surfaces by mass spectrometry with an ambient ion source based on dielectric barrier discharge, „J Mass Spectrom” 2007, 42: 1079–1085.
- <sup>69</sup> Y. Zhang, X.X. Ma, S.C. Zhang, C.D. Yang, Z. Oyang, X.R. Zhang: Direct detection of explosives on solid surfaces by low temperature plasma desorption mass spectrometry, „Analyst” 2009, 134: 176–181.
- <sup>70</sup> J.S. Morgan, W.A. Bryden, J.A. Miragliotta, L.C. Aamodt: Improved detection of explosives residues by laser thermal desorption. Johns Hopkins APL Technical Digest, 1999, 20: 389–395.
- <sup>71</sup> L. Slong, J.E. Bartmess: Liquid chromatography/negative ion atmospheric pressure photoionization mass spectrometry: A highly sensitive method for the analysis of organic explosives, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2009, 23: 77–84.
- <sup>72</sup> A. Marshall, A. Clark, K.W.D. Ledingham, J. Sander, R.P. Singhai, C. Kosmidis, R.M. Deas: Detection and identification of explosives compounds using laser ionization time-of flight techniques, „Rapid Commun Mass Spectrom” 1994, 8: 521–526.
- <sup>73</sup> S. Yamaguchi, T. Uchimura, T. Imasaka, T. Imasaka: Gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry of triacetone triperoxide based on femtosecond laser ionization, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2009, 23: 3101–3106.



- <sup>74</sup> C. Weickhardt, K. Tönnies: Short pulse laser mass spectrometry of nitrotoluenes: Ionization and fragmentation behavior, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2002, 16: 442–446.
- <sup>75</sup> C. Mullen, D. Huestis, M. Coggiola, H. Oser: Laser photoionization of triacetone triperoxide by femtosecond and nanosecond laser pulses, „Int J Mass Spectrom” 2006a, 252: 69–72.
- <sup>76</sup> E. Schramm, A. Kürten, J. Hölzer, S. Mitschke, F. Mühlberger, M. Sklorz, J. Wieser, A. Ulrich, M. Pütz, R. Schulte-Ladbeck, R. Schultze, J. Curtius, S. Borrmann, R. Zimmermann: Trace detection of organic compounds in complex sample matrixes by single photon ionization ion trap mass spectrometry: Real-time detection of security-relevant compounds and online analysis of the coffee-roasting process, „Anal Chem” 2009b, 81: 4456–4467.
- <sup>77</sup> E. Schramm, F. Mühlberger, S. Mitschke, G. Reichardt, R. Schulte-Ladbeck, M. Pütz, R. Zimmermann: Determination of the ionization potentials of security-relevant substances with single photon ionization mass spectrometry using synchrotron radiation, „Appl Spectrosc” 2008, 62: 238–247.
- <sup>78</sup> S.A. McLuckey, D.E. Goeringer, K.G. Asano, G. Vaidyanathan, J.L. Stephenson Jr: High explosives vapor detection by glow discharge-ion trap mass spectrometry, „Rapid Commun Mass Spectrom” 1996, 10: 287–298.
- <sup>79</sup> M. Yang, J.M. Ramsey, B.J. Kim: Laser-induced selective dissociation of nitro groups in nitrocellulose, „Rapid Commun Mass Spectrom” 1996, 10: 311–315.
- <sup>80</sup> P. Sulzer, F. Rondino, S. Ptasinska, E. Illenberger, T.D. Märk, P. Scheier: Probing trinitrotoluene (TNT) by low-energy electrons: Strong fragmentation following attachment of electrons near 0 eV, „Int J Mass Spectrom” 2008, 272: 149–153.
- <sup>81</sup> A. Mauracher, P. Sulzer, E. Alizadeh, S. Deniff, F.F. deSilva, M. Probst, T.D. Märk, P. Limão-vieira, P. Scheier: Electron attachment studies to musk ketone and high mass resolution anionic isobaric fragmentation detection, „Int J Mass Spectrom” 2008, 277: 123–129.
- <sup>82</sup> A.N. Martin, G.R. Farquar, E.E. Gard, M. Frank, D.P. Ferguson: Identification of high explosives using single-particle aerosol mass spectrometry, „Anal Chem” 2007b, 79: 1918–1925.
- <sup>83</sup> R.A. Zybarev, P. Håkansson, B. Sundqvist, V.L. Talrose: Enhancement of the molecular ion yield in plasma desorption mass spectrometry using explosive matrices, „Rapid Commun Mass Spectrom” 1997, 11: 63–70.
- <sup>84</sup> K. Håkansson, R.A. Zybarev, R.V. Coorey, V.L. Talrose, P. Håkansson: Interaction between explosive and analyte layers in explosive matrix-assisted plasma desorption mass spectrometry, „Rapid Commun Mass Spectrom” 1999, 13: 1169–1174.
- <sup>85</sup> L. Zhou, N. Piekel, S. Chowdhury, M.R. Zachariah: T-Jump/time-of flight mass spectrometry for time-resolved analysis of energetic materials, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2009, 23: 194–202.
- <sup>86</sup> C.M. Lock, W. Meier-Augenstein: Investigation of isotropic linkage between precursor and product in the synthesis of a high explosive, „Forensic Sci Int” 2008, 179: 157–162.
- <sup>87</sup> L. Sleno, D.A. Volmer: Ion activation methods for tandem mass spectrometry, „J Mass Spectrom” 2004, 39: 1091–1112.
- <sup>88</sup> A.M.A. Verweij, P.C.A.M. De Bruyn, C. Choufer, P.J.L. Lipman: Liquid chromatographic, thermospray/negative ion, tandem mass spectrometric (LC/TSP/MS/MS) analysis of some explosives, „Forensic Sci Int” 1993, 60: 7–13.
- <sup>89</sup> X. Fu, Y. Zhang, S. Shi, F. Gao, D. Wen, W. Li, Y. Liao, H. Liu: Fragmentation study of hexanitrostilbene by ion trap multiple mass spectrometry and analysis by liquid chromatography/mass spectrometry, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2006, 20: 2906–2914.
- <sup>90</sup> J.R. Perr, K.G. Furton, J.R. Almirall: Gas chromatography positive chemical ionization and tandem mass spectrometry for the analysis of organic high explosives, „Talanta” 2005b, 67: 430–436.
- <sup>91</sup> O.L. Collin, C.M. Zimmermann, G.P. Jackson: Fast gas chromatography negative chemical ionization tandem mass spectrometry of explosive compounds using dynamic collision-induced dissociation, „Int J Mass Spectrom” 2009, 279: 93–99.
- <sup>92</sup> M.L. Paine, P.B. Kirk, S. Ellis-Steinbomer, S.J. Blanksby: Fragmentation pathways of 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane cations in the gas phase, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2009, 23: 2867–2877.
- <sup>93</sup> M.E. Sigman, C.D. Clark, K. Painter, C. Milton, E. Simatos, J.L. Frisc, M. McCormick, J.L. Bitter: Analysis of oligocyclic peroxides in synthetic triacetone triperoxide samples by tandem mass spectrometry, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2009, 23: 349–356.
- <sup>94</sup> P.M. Gates, E.T. Furlong, T.F. Dorsey, M.R. Burkhard: Determination of nitroaromatic explosives and their degradation products in unsaturated-zone water samples by high performance liquid chromatography with photodiode-array, mass spectrometric and tandem mass spectrometric detection, „TrAC” 1996, 15: 319–325.
- <sup>95</sup> K. Levsen, P. Musmann, E. Berger-Preiss, A. Preiss, D. Volmer, G. Wunsch: Analysis of nitroaromatics and nitroamines in ammunition waste water and in aqueous samples from former ammunition plants and other military sites. *Analyse von Nitroaromaten und Nitraminen in Munitionsabwasser und wässrigen Proben ehemaliger Munitionsfabriken und anderen Rüstungsaltslasten*, „Acta Hydroch Hydrob” 1993, 21: 156–163.
- <sup>96</sup> A. Schreiber, J. Efer, W. Engewald: Application of spectral libraries for high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry to the analysis of pesticide and explosive residues in environmental samples, „J Chromatogr A” 2000, 869: 411–425.
- <sup>97</sup> C.A. Groom, A. Halasz, L. Paquet, P. D’Cruz, J. Hawari: Cyclodextrin-assisted capillary electrophoresis for



determination of the cyclic nitramine explosives RDX, HMX and CL-20. Comparison with high performance liquid chromatography, „J Chromatogr A” 2003, 999: 17–22.

<sup>98</sup> H.R. Beller, K. Tiemeier: Use of liquid chromatography/tandem mass spectrometry to detect distinctive indicators of in situ RDX transformation in contaminated groundwater, „Environ Sci Technol” 2002, 36: 2060–2066.

<sup>99</sup> S. Campbell, R. Ogoshi, G. Uehara, Q.X. Li: Trace analysis of explosives in soil: Pressurized fluid extraction and gas and liquid chromatography-mass spectrometry, „J Chromatogr Sci” 2003, 41: 284–288.

<sup>100</sup> A. Sysoev, A. Adamov, J. Viidanoja, R.A. Ketola, R. Kostianen, T. Kotiaho: Development of an ion mobility spectrometer for use in an atmospheric pressure ionization ion mobility spectrometer/mass spectrometer instrument for fast screening analysis, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2004, 18: 3131–3139.

<sup>101</sup> J. Laakia, C.S. Pedersen, A. Adamov, J. Viidanoja, A. Sysoev, T. Kotiaho: Sterically hindered phenols in negative ion mobility spectrometry-mass spectrometry, „Rapid Commun Mass Spectrom” 2009, 23: 3069–3076.

<sup>102</sup> H.H. Hill, P. Dwivedi, A.B. Kanu: Reduction in false positive responses for explosives detection using ion mobility mass spectrometry (IMMS), „Bull Laser Spectrosc Soc India” 2007, 14: 92–101.

<sup>103</sup> C.L. Crawford, H. Boudries, R.J. Reda, K.M. Roscioli, K.A. Kaplan, W.F. Siems, H.H. Hill: Analysis of black powder by ion mobility time-of-flight mass spectrometry, „Anal Chem” 2010, 82: 387–393.

<sup>104</sup> R.W. Purves, R. Guevremont, S. Day, C.W. Pipich, M.S. Matyjaszczyk: Mass spectrometric characterization of a high-field asymmetric wave-form ion mobility spectrometer, „Rev Sci Instrum” 1998, 69: 4094–4105.

<sup>105</sup> D.A. Barnett, R.W. Purves, B. Ells, R. Guevremont: Separation of o-, m- and p-phthalic acids by high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) using mixed carrier gases, „J Mass Spectrom” 2000, 35: 976–980.

<sup>106</sup> G.A. Buttigieg, A.K. Knight, S. Denson, C. Pommer, M.B. Denton: Characterization of the explosive tricyclic triperoxide and detection by ion mobility spectrometry, „Forensic Sci Int” 2003, 135: 53–59.

<sup>107</sup> A. Adamov, J. Viidanoja, E. Kärpānoja, H. Paakanen, R.A. Ketola, R. Kostianen, A. Sysoev, T. Kotiaho: Interfacing an aspiration ion mobility spectrometer to a triple quadrupole mass spectrometer, „Rev Sci Instrum” 2007, 78: 044101-1-044101-5; D.C. Collins, M.L. Lee: Developments in ion mobility spectrometry-mass spectrometry, „Anal Bioanal Chem” 2002, 372: 66–73; A.B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, H.H. Hill: Ion mobility-mass spectrometry, „J Mass Spectrom” 2008, 43: 1–22.

### Steszczenie

Coraz częściej materiały wybuchowe są wykorzystywane nie tylko w celach militarnych, ale także w działaniach przestępczych i konfliktach cywilnych. Ich użycie do nielegalnych celów systematycznie wzrasta. Nasilenie działań terrorystycznych obserwowane w końcu XX i w początku XXI wieku spowodowało znaczny wzrost zastosowania materiałów wybuchowych. Informacje o syntezie materiałów wybuchowych można znaleźć w Internecie zaś surowce do syntezy materiałów wybuchowych są możliwe do uzyskania na rynku. Dodatkowo ogólnie dostępna stała się informacja o sposobach wykorzystania tych materiałów. Potoczna informacja o technologii przygotowania skutkuje rosnącym niebezpieczeństwem ataków. Stąd wykrywanie różnych składników materiałów wybuchowych stało się niezwykle ważne w ochronie ludzkiego życia, infrastruktury i własności. Z tych powodów wzrasta potrzeba opracowywania i wdrożenia metod analitycznych odznaczających się większą szybkością analizy oraz się zwiększoną czułością umożliwiającą wykrywanie materiałów wybuchowych na znacznie niższym poziomie niż dotychczas. Metody te powinny umożliwiać szybkie i dokładne analizy w czasie realnym na podstawie minimalnych ilości materiałów wybuchowych i bez skomplikowanego przygotowywania próbek, a także być bezpieczne dla prowadzących te analizy.

**Słowa kluczowe:** materiały wybuchowe, wykrywanie materiałów wybuchowych, spektrometria jonów

### Summary

It happens more and more often that explosives are used not only for military purposes, but also in the criminal and civil conflicts. Their use for illegal purposes is steadily increasing. The severity of terrorist activity observed at the end of 20<sup>th</sup> and early 21<sup>st</sup> century, resulted in a significant increase in the use of explosives. Information about the synthesis of explosives can be found on the internet and raw materials for the synthesis of explosives are commercially available. Additionally the information on how to use these materials became publicly available. Easy access and available information on the technology results in increased threat of attack. Thus, the detection of various components of explosives has become extremely important in the protection of human life, infrastructure and property. For these reasons, a growing need for the development and implementation of faster analytical methods and an increased sensitivity allows detection of explosives at a much lower level than before. These methods should allow for quick and accurate analysis real-time basing on the minimum amount of explosives and without complicated sample preparation. At the same time these methods should be safe for examiners who perform the analysis.

**Keywords:** explosives, explosives detection, ion spectrometry