

1,3,5-TRINITRO-1,3,5-TRIAZINAN – VLASTNOSTI, DEKONTAMINÁCIA A ANALYTICKÉ METÓDY NA JEHO STANOVENIE

ĽUBOMÍR ŠVORC

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
lubomir.svorc@stuba.sk

Došlo 4.11.10, prepracované 25.1.11, prijaté 17.2.11.

Kľúčové slová: RDX, stabilita, trhavina, dekontaminácia, stanovenie, separačné metódy

Obsah

1. Úvod
2. Vlastnosti a účinky
3. RDX: významná trhavina
4. Analytické metódy na stanovenie RDX
 - 4.1. Stanovenie termostabilných charakteristík
 - 4.2. Separčné metódy
 - 4.3. Spektrálne a elektrochemické metódy
5. Záver

1. Úvod

1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan (technický názov hexogén alebo cyklonit, v databáze CAS evidovaný pod číslom 121-82-4, ďalej v texte už len kódové označenie RDX) je moderná vojenská výbušnina, ktorá sa používa na plnenie delostreleckých striel v kombinácii s tritolom (TNT), či s inými, menej výkonnými trhavinami. Služi aj ako komponent do plastických trhavin. Z hľadiska výkonu, účinku a rýchlosti detonácie je RDX výkonnejšia trhavina ako samotný TNT. Patrí medzi syntetické látky, prirodzene sa nevyskytuje v životnom prostredí¹.

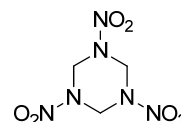
Tento referát služi ako stručný prehľad, kde sú zhrnuté niektoré vlastnosti a účinky RDX, vrátane dekontaminácie. Pôdy, sedimenty, povrchové a podzemné vody na území a v blízkosti vojenských priestorov sú často krát kontaminované RDX²⁻⁶ a jeho produktmi biodegradácie⁷⁻⁹, s čím súvisí aj možný hrozivý dopad na zdravie obyvateľov. Vážnym problémom pre bezpečnosť obyvateľstva môže byť aj zneužitie na teroristické účely. Táto skutočnosť prirodzene nastoľuje otázku jeho dekontaminácie a rýchlej, selektívnej a súčasne citlivej detekcie. Práve s analytickými metódami stanovenia RDX sa zaoberá dru-

há časť tohto referátu. Na prípravu a výrobu výbušniny sa v tomto prehľade nekladie dôraz.

2. Vlastnosti a účinky

1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan je alicyklický nitramín (vzorec 1), ktorý je nerozpustný vo vode a dobre rozpustný napr. v acetóne (6,81 % pri 20 °C). Stykom so silnými minerálnymi kyselinami (kyselina dusičná, kyselina sírová o koncentrácii nad 70 % rozkladá RDX na formaldehyd a ďalšie nízkomolekulové produkty. Vďaka tejto vlastnosti je takmer nemožné k jeho príprave použiť nitračnú zmes¹⁰ obsahujúcu H₂SO₄. Výnimkou je príprava RDX v prostredí olea (proces W). Prehľad základných fyzikálno-chemických vlastností RDX je uvedený v tabuľke I.

Jeho prednosťou je pomerne dobrá chemická stabilita, avšak nižšia v porovnaní s polynitroarénmi, ktoré majú vysokú odolnosť proti minerálnym kyselinám a vyššiu odolnosť proti pôsobeniu teplôt (začiatok tepelného rozkladu RDX v pevnom stave je v rozmedzí 180–194 °C, TNT nad 220 °C)^{11,12}. Často je porovnávaný aj s Pentritom, s tým rozdielom, že je stabilnejší a menej citlivý. Účinok svetla má len nepatrný vplyv na zmenu vlastností RDX. Pôsobením UV žiarenia dochádza na povrchu iba k zmene farby z bielej na jasne žltú. Zmena farby súvisí so zmenou kryštálovej štruktúry, avšak chemické a výbušné vlastnosti zostávajú bez zmeny. S ohľadom na polynitroarény je RDX pomerne málo jedovatý, nevstrebáva sa pokožkou, ale priamou inhaláciou. Hoci nepatrí medzi mutagénne látky¹³, jeho prítomnosť v pitnej vode vzbudzuje obavy, pretože po požití nepriaznivo ovplyvňuje centrálny nervový systém, gastrointestinálny trakt a obličky¹⁴. Toxicita RDX sa prejavuje u ľudí, ktorí prichádzajú do kontaktu s kontaminovanými pôdami a vodami, predovšetkým v blízkosti vojenských priestorov (vdýchnutím prachu alebo pitím kontaminovanej vody)¹. Po užití 25 až 180 mg C-4 trhaviny (obsahujúcej 91 % RDX) sa prejavujú kŕče, svalové záškľby, hyperaktívne reflexy, bolesti hlavy, silná nevoľnosť a strata pamäti počas niekoľkých hodín^{15,16}. Odhadovaná smrteľná dávka RDX u človeka sa pohybuje od 5 do 500 mg kg⁻¹ (cit.¹⁷). Obzvlášť nebezpečný je najmä pre ľudí s epilepsiou v rodinnej anamnéze alebo pre



Vzorec 1

Tabuľka I
Niektoré fyzikálno-chemické vlastnosti RDX

Vzhľad	M.h. [g mol ⁻¹]	Teplota topenia [°C]	Maximálna hustota kryštálov [g cm ⁻³]	Rozpustnosť vo vode pri 0°C [hm. %]
Biely kryštalický prášok	222,12	204,1	1,816	0,01

Ľuďi po úraze hlavy (pri styku s RDX upadajú do epileptického záchvatu). Počet hlásených prípadov ľudskej intoxikácie RDX je našťastie veľmi malý. Najznámejšie prípady boli v Rusku¹⁸, Taliansku¹⁹, Nemecku²⁰ a USA²¹. Niektorí vojaci vo vietnamskej vojne dokonca zámerne žuvali a prehltali C-4 trhavinu, pretože sa predpokladalo, že má podobné psychotropné vlastnosti ako konope²². Služi aj ako potrava pre hlodavce, čo využili Rusi²³ a patentovali deratizačný prípravok na hubenie hlodavcov s obsahom 1 až 10 % RDX alebo HMX.

3. RDX: významná trhavina

RDX je jednou z najsilnejších trhavín a svojim výkonom prevyšuje TNT o 80 %. Používa sa v celom rade vojenských objektov, ako sú rôzne druhy streliva a ženijných náloží, a to flegmatizovaný znečiteľivejšími prísadami (Compositions A), alebo v kombinácii s inými výbušninami, najviac s TNT (Hexotoly, Compositions B), hliníkom (Hexaly), dusičnanom amónnym (Ammatexy) a v plastických trhavinách (Semtexy, C-4 kompozície). Zmesi s vysokým obsahom RDX sa používajú predovšetkým na plnenie bojových častí riadených striel, na výrobu kumulatívnych bojových častí a na plnenie nábojov pre malokalibrové automatické kanóny²⁴. Tu sa efektívne uplatňuje jeho vysoký výkon a detonačná rýchlosť. Nevýhodou môže byť jeho cena, je 15 až 20krát drahší ako TNT. Pri výrobe RDX Bachmannovou metódou^{25,26} vzniká ako sprievodný vedľajší produkt HMX (oktogén). Vzniknutá zmes obsahuje 8–12 % HMX. Podľa obsahu tejto vedľajšej zložky je s vysokou pravdepodobnosťou možné odhadnúť, odkiaľ daná vzorka RDX pochádza.

Možnosti dekontaminácie

Ako bolo spomínané v úvode, používanie RDX je úzko spojené s nepriaznivým dopadom na životné prostredie, keď dochádza predovšetkým ku kontaminácii pôd a povrchových vôd^{2–6}. Veľmi ľahko prechádza aj do podzemných vôd^{27–29}. Vzhľadom k toxicite RDX zohráva dôležitú úlohu na znečistených územiach práve dekontaminácia. Pre tieto účely bolo vyvinutých niekoľko metód (napr. spopolnenie alebo skládkovanie), avšak väčšina z nich je cenovo nákladná a v odbornej verejnosti často kritizovaná^{30,31}. Hundal a spol.³² predstavili efektívne riešenie na úpravu pôdy kontaminovanej RDX prostredníctvom elementárneho železa Fe(0), výsledkom čoho je viac ako

90% úspešnosť odstránenia RDX v rámci 48 h. V princípe sa jedná o rýchlu chemickú degradáciu RDX pomocou suspenzie nanočastíc Fe (ZVIN)³³. Podobnými štúdiami sa zaoberali aj Oh^{34,35}, Gregory³⁰ a Wanaratna³⁶.

Jedným z častých problémom je agregácia železných nanočastíc, ktorá má za následok pomalšiu chemickú reaktivitu a neefektívny transport cez vrstvy pôdy^{37,38}. Existuje niekoľko štúdií zaoberajúcich sa stabilitou ZVIN. Kým Schrick a spol.³⁹ použili na stabilizáciu nanočastíc Fe kyselínu polyakrylovú, Sun a spol.⁴⁰ vytvorili novú stratégiu pomocou polyvinylalkoholu a netoxických a biologicky rozložiteľných surfaktantov. Práca Naju a spol.⁴¹ zaoberajúca sa dekontamináciou RDX vo vode opisuje význam použitia povrchovo aktívnych látok (karboxymetylcelulóza) pre stabilizáciu nanočastíc Fe vo vode. Výsledkom je ich lepšia povrchová reaktivita.

Oveľa efektívnejším spôsobom je využitie novej technológie, ktorá na detoxikáciu a dekontamináciu RDX využíva priame zachytávanie pomocou rastlín (napr. kukurica, sója, pšenica a ryža)⁴². Táto metóda je lacnejšia ako ostatné a všeobecne viac preferovaná u verejnosti⁴³. Rastliny sú pestované na pôde znečistenej RDX po dobu niekoľkých dní. Následne sa po extrakcii z tkanív a listov stanovuje obsah a pomocou separačných detekčných techník sa vyhodnotí percentuálny podiel viazaných a rozpustných rezíduí RDX. Väčšina týchto štúdií je takmer výlučne hydroponických (rastliny sú pestované v roztoku)^{44–46}. Vila a spol. nechali rásť ryžu 40 dní na pôde kontaminovanej RDX a následne pomocou HPLC analyzovali extrakty listov a vyústila až do nektrózy. Dekontaminačná schopnosť ryže v pôde sa následne zistila na základe pomeru medzi akumulovaným RDX a zozbieranou biomasou. Táto technológia je ekonomická a predstavuje ekologickú alternatívu k zastaraným fyzikálno-chemickým metódam.

Veľmi dôležité je pochopenie príslušného mechanizmu degradácie RDX v životnom prostredí a výber vhodných analytických metód na jeho stanovenie resp. stanovenie jeho produktov degradácie⁴⁷.

4. Analytické metódy stanovenia RDX

Z predchádzajúcich odsekov jednoznačne vyplýva nevyhnutnosť a potreba detekcie RDX resp. jeho produktov degradácie. Bolo vyvinutých niekoľko metód na stanovenie (vrátane stabilitných parametrov), ktorých stručný prehľad uvádzam v nasledujúcich riadkoch.

4.1. Stanovenie termostabilných charakteristík

Všeobecne osvedčenou a užitočnou metódou na študovanie kinetiky a mechanizmu tepelného rozkladu RDX a ostatných výbušnín je termická analýza^{48,49}. Termogravimetria (TG), diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC) a diferenčná termická analýza (DTA) poskytujú dôležité informácie o tepelnej stabilite, tavení a rozkladných teplotách výbušnín^{50,51}. Ich výhodami sú predovšetkým malá spotreba vzorky, rýchlosť a postačujúca presnosť stanovenia kinetických parametrov Arrheniovej rovnice (aktivačná energia, frekvenčný faktor). Zeman^{52,53} sa venoval korelačným štúdiám rozkladu polynitrovaných výbušnín (RDX, HMX, TNT, DNT) pri nízkych teplotách s molekulovou štruktúrou, tepelnou stabilitou a detonačnými charakteristikami. Lee a spol.⁵⁴ využili neizotermickú DSC v prostredí silikónovej gúmy a stanovené kinetické parametre pre RDX dobre korešpondovali s údajmi uvedenými v literatúre^{48,50}. Reich⁵⁵ sa vo svojej práci venuje rozkladu a taveniu rôznych pomerov zmesi RDX a HMX a hľadá ich optimálny pomer metódou DTA. Najlepšie výsledky dosiahol pri obsahu RDX v rozmedzí 55–83 hm.%. Pod dolnou hranicou bolo možné oddeliť HMX od RDX a nad hornou hranicou opačne.

Ďalšou významnou metódou je tzv. vákuový stabilizačný test⁵⁶, veľmi užitočný pre určenie vhodnosti výbušnín na použitie pri vysokých teplotách. Tiež má význam pri posudzovaní stability a zlučiteľnosti výbušnín s inými materiálmi, s ktorými môžu prísť do kontaktu pri vysokých teplotách. Štúdiu reaktivity niektorých plastických trhavín testom vákuovej stability (STABIL) a neizotermickej DTA sa zaoberali Chovancová a Zeman⁵⁷. Výsledné hodnoty Arrheniových parametrov pre trhaviny obsahujúce RDX a PETN sú vyššie ako pre čisté RDX a PETN. Test STABIL je manometrická metóda vyvinutá v bývalom Československu^{56,58,59}, ktorá sa dá do určitej miery považovať za automatizovaný variant amerického vákuového testu^{56–59}.

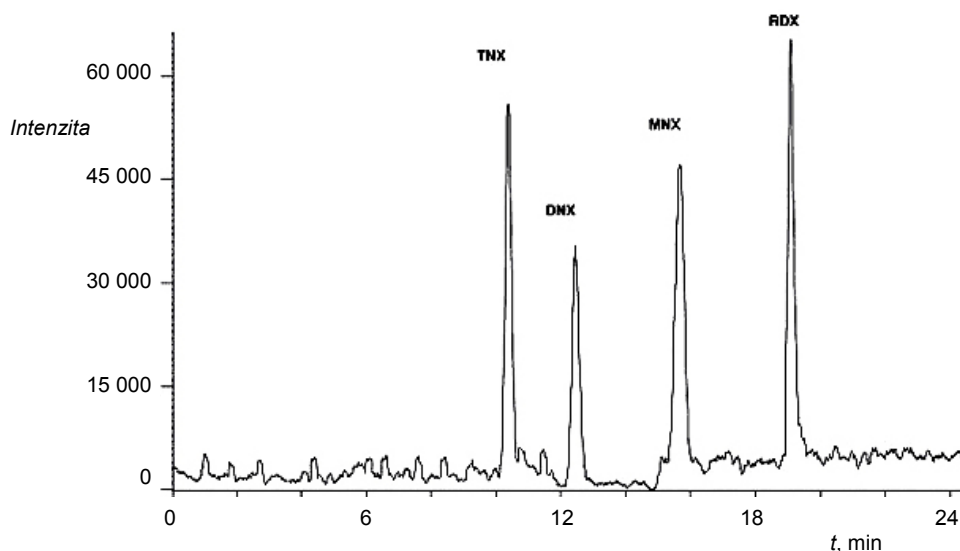
4.2. Separačné metódy

Limitovaná tepelná stabilita a nízky tlak pár RDX sú dôležitými faktormi pri výbere vhodnej analytickej metódy. Táto skutočnosť často krát vedie prednostne k použitiu kvapalinovej chromatografie (LC) pred plynovou (GC)⁶⁰. Agentúra USA pre ochranu životného prostredia (US EPA) na základe práce Jenkinsa a spol.⁶¹ definuje tzv. Metódu 8330 (cit.⁶²) opisujúcu analýzu vodných vzoriek obsahujúcich RDX pomocou LC-UV. Metóda je však zdĺhavá, časovo náročná a málo citlivá (1–10 $\mu\text{g l}^{-1}$). Hmotnostná spektrometria (MS) vďaka svojej vysokej citlivosti a selektivitě umožňuje detekciu špecifických iónov na stopovej úrovni. Práca Tachona a spol.⁶³ pojednáva o metóde LC-MS s využitím chemickej ionizácie pri atmosférickom tlaku (APCI) pre stanovenie výbušnín. Jej hlavnými výhodami sú vysoká selektivita, citlivosť a robustnosť. Detekčný limit RDX je na úrovni 2,2 ng g^{-1} . Jedna z nevýhod APCI je fakt, že vyžaduje vysokú teplotu (minimálne

300 °C) na úplné odparenie mobilnej fázy. Holmgren a spol.⁶⁴ použili rovnaký spôsob ionizácie a podarilo sa im stanoviť podobný detekčný limit RDX (3,2 ng g^{-1}). Na analýzu nitramínov, ktoré ťažšie podliehajú ionizácii, je vhodnejšia ionizácia elektrosprejom (ESI, cit.⁶⁵).

Hmotnostné spektrum RDX je charakteristické tým, že obsahuje veľa viacnásobných iónov a tým je ťažšie interpretovateľné^{66,67}. Používanie amónnych solí a organických kyselín ako prídavných látok do mobilnej fázy môže zvýšiť efektívnosť ionizácie RDX a následne vedie k vyššej citlivosti a lepšej identifikácii. V spektre sa to prejaví najmä prítomnosťou intenzívnych aduktov molekulového iónu RDX a fragmentových iónov⁶⁸. Podobnými štúdiami sa zaoberali Mathis a McCord⁶⁹, ktorí predstavili metódu na analýzu celej škály výbušnín (HMX, RDX, EGDN, NG a TNT). Vigneau a Mandard⁷⁰ vo svojom najnovšom štúdiu uvádzajú metódu LC-ESI-MS na priamu analýzu vodných vzoriek kontaminovaných HMX a RDX na pikogramovej úrovni a dokonca bez predkoncentrácie. Metóda môže mať uplatnenie pri forenznej analýze napr. po bombovom útoku, keď sú zvyšky HMX a RDX prítomné v okolí v stopovom množstve. Stanoveniu RDX a jeho *N*-nitroso degračných produktov vo vzorkách hlinitopiesočnatej pôdy pomocou LC-ESI-MS (obr. 1) za využitia kvapalinovej extrakcie pod tlakom sa venuje práca Pana a spol.⁷¹. Nízky detekčný limit (1,46 ng g^{-1}), presnosť a reprodukovateľnosť sú hlavnými výhodami tejto metódy. Kvapalinová extrakcia pod tlakom je v súčasnosti vďaka svojej vysokej účinnosti, pohodlnej obsluhu a eliminácii matricových efektov obľúbená v laboratóriách so zameraním sa na analýzu zložiek v životnom prostredí⁷². Použili ju aj Zhang a spol.⁷³, ktorí na stanovenie RDX vo vzorkách pôdy vyvinuli rýchlu, jednoduchú a citlivú metódu pomocou GC-ECD. Dosiahli detekčný limit RDX na úrovni 0,243 ng g^{-1} . Pre účely forenznej analýzy bola vytvorená metóda GC-ECD aj na stanovenie RDX v živočíšnych tkanivách⁷⁴.

Groom a spol.⁷⁵ vo svojej práci uvádzajú využitie hneď niekoľkých analytických techník SPME-GC-MS, LC-MS, GC-ECD, MEKC-UV a HPLC-UV na detekciu nitramínových zlúčenín (RDX a HMX) v pôdnych a rastlinných vzorkách. Výsledky potvrdili dva možné mechanizmy biodegradácie RDX. Prvý je založený na postupnej redukcii $-\text{NO}_2$ skupín na $-\text{NO}$ vytvárajúc tak MNX, DNX a TNX. Druhou možnosťou je enzymové štiepenie C–N väzieb až ku konečným produktom CO_2 a N_2O . HPLC-UV, CE-UV a GC-MS na stanovenie RDX vo vodných, pôdnych a rastlinných vzorkách aplikuje Halasz a spol.⁷⁶. Na prípravu extraktu využíva superkritickú fluidnú extrakciu pomocou CO_2 a mikroextrakciu na tuhej fáze (SPME). Materiál z polydimetylsiloxánu použil Perr a spol.⁷⁷ ako adsorbent pre SPME na stanovenie RDX pomocou spektrometrie založenej na meraní pohyblivosti iónov (IMS). IMS ponúka sľubné riešenia na analýzu výbušnín kvôli svojej prenosnosti, rýchlej dobe odozvy a kompatibilným odberom vzoriek⁷⁸. Özhan a spol.⁷⁹ vymysleli jednoduchý a rýchly spôsob pomocou HPLC-DAD. Metóda bola použitá na stanovenie koncentrácie



Obr. 1. Chromatogram vzorky pôdy spájkovanej s 20 ng g⁻¹ RDX, MNX, DNX a TNX (cit.⁷¹)

RDX vo vzorkách krvnej plazmy vojakov vystavených priamej inhalácii RDX. Výsledky preukázali výbornú reprodukovateľnosť, citlivosť, presnosť a správnosť. Detekčný limit dosiahol hodnotu 5 ng ml⁻¹. Vo všeobecnosti, počet analytických metód špecificky zameraných na stanovenie RDX v krvnej plazme je skromný⁸⁰. Emmrich a spol.⁸¹ pri štúdiu aromatických nitrozlučenín (RDX, TNT a iné) testovali mobilnú fázu metanol-voda za podmienok izokratickej a gradientovej elúcie. Pre väčšinu študovaných arómatov bola pri podmienkach gradientovej elúcie dosiahnutá výborná separačná účinnosť. Yinon a Zitrin⁸² sa vo svojom komprehenzívnom prehľade zaoberajú chromatografickými metódami stanovenia výbušnín (vrátane RDX), ich zmesí a detekciou skrytých výbušnín. Separáčnejšie metódy patria vďaka svojej vysokej citlivosti a selektivitě k najpoužívanejším inštrumentálnym technikám na stanovenie RDX.

4.3. Spektrálne a elektrochemické metódy

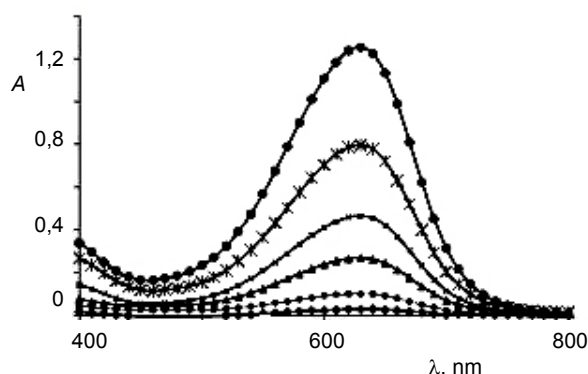
Spektrálne metódy sú využiteľné na stanovenie RDX hlavne kvôli svojej jednoduchosti, rýchlosti, nízkym nákladom, postačujúcej reprodukovateľnosti a širokému koncentračnému rozsahu.

Vzhľadom k heterogénnemu rozloženiu výbušnín v kontaminovaných pôdach sú kolorimetrické metódy cenným a nákladovo-efektívnym nástrojom na posúdenie charakteru a rozsahu kontaminácie⁸³. Jednými z prvých príspevkov zaoberajúcimi sa kolorimetrickým stanovením reziduí RDX sú práce Jenkinsa a Walsh⁸⁴ a Stevanovica a Mitrovica⁸⁵. U obidvoch štúdií^{84,85} však chýba podrobná analýza a vplyv možných interferencií pri stanovovaní obsahu RDX v zložitých vzorkách, napr. obsah TNT alebo DNT. Úzer a spol.⁸⁶ vyvinuli novú spektrofotometrickú

metódu na určenie obsahu RDX v pôde a výbušných syntetických zmesiach. Je založená na redukcii pomocou Zn a HCl v mikrovlnnom prostredí na amoniak a nízkomolekulové amíny⁸⁷. Aminové zlúčeniny následne reagujú s fenolom a hypochloridom (Berthelotova reakcia) v zásaditom prostredí za vzniku intenzívneho indofenolového modrého sfarbenia, pri ktorom sa pri 631 nm meria absorbancia (obr. 2, cit.⁸⁶). Aplikácia metódy na syntetických vzorkách RDX a TNT v ich rôznych pomeroch naznačila prítomnosť len minimálnych interferencií (detekčný limit RDX bol 0,18 mg l⁻¹).

Fluorimetrickým stanovením RDX sa zaoberal Lapat a spol.⁸⁸. Princíp spočíval v jednoduchom rozklade RDX a následnej detekcii dusitanových aniónov za pomoci reakcie s 4-aminofluoresceínom. V porovnaní s fotometrickou metódou (Griessova reakcia) na stanovenie dusitanov má fluorimetria vyššiu citlivosť a širší lineárny koncentračný rozsah.

Využitie elektrochemických metód na stanovenie výbušnín⁸⁹⁻⁹² je podstatne skromnejšie ako u spektrálnych a separačných. Hlavnými príčinami sú ich nižšia citlivosť a selektivita. Zväčša sa jedná o klasické ampérometrické a voltametrické metódy. Kým ampérometrické metódy vyžadujú tepelný rozklad výbušnín, voltametrické sú nedeštruktívne⁹³. Dopusiaľ však nebola publikovaná žiadna práca týkajúca sa citlivého voltametrického stanovenia RDX. Výnimkou je článok Lyho a spol.⁹⁴ zaoberajúci sa hľadaním vhodných experimentálnych podmienok pre stanovenie RDX pomocou stripping square-wave voltametrie. Princíp metódy spočíva v nahromadení RDX na ortuťovom filme pokrývajúcom povrch elektródy zo sklovitého uhlíka. Táto metóda je dostatočne citlivá, preto môže byť použitá pre stanovenie RDX v pôdných, ale aj biologických vzorkách. Detekčný limit RDX je 0,12 mg l⁻¹.



Obr. 2. Absorpčné spektrá produktov Berthelotovej reakcie⁸⁶ ako funkcia koncentrácie RDX (maximum pri 631 nm);
 ◆ 1 mg l⁻¹, ● 2 mg l⁻¹, ▲ 4 mg l⁻¹, ■ 8 mg l⁻¹, × 16 mg l⁻¹,
 ● 24 mg l⁻¹

5. Záver

Tento prehľadný referát pojednáva o modernej vojenskej výbušnine 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane. Ide o toxickú látku s chemickou stabilitou nižšou v porovnaní s vysoko stabilnými polynitroarénmi. Jeho používanie je úzko spojené s nepriaznivým dopadom na životné prostredie, keď dochádza predovšetkým ku kontaminácii pôd a povrchových vôd. Jeho prítomnosť v pitnej vode prirodzene vzbudzuje obavy, pretože po požití nepriaznivo ovplyvňuje centrálny nervový systém. Dôležitú úlohu preto zohráva jeho dekontaminácia a rýchla, selektívna a predovšetkým citlivá detekcia. V referáte sú zhrnuté možnosti dekontaminácie a analytické techniky na stanovenie RDX v rôznych matriciach. Efektívnym spôsobom na detoxikáciu a dekontamináciu RDX v súčasnosti je využitie technológie na priame zachytávanie pomocou rastlín, čo vyúsťi až do samotnej nekrózy rastliny. Táto technológia predstavuje ekologickú alternatívu k zastaraným fyzikálno-chemickým metódam. Pri výbere vhodnej analytickej metódy sú dôležitými faktormi limitovaná tepelná stabilita a nízky tlak pár RDX. K najpoužívanejším inštrumentálnym technikám na stanovenie RDX patria popri spektrálnym a elektrochemickým metódam vďaka vysokej citlivosti a selektivite separačné metódy.

Táto práca bola podporená Programom na podporu mladých výskumníkov (č. 6406).

Zoznam symbolov a vysvetlenie skratiek

RDX	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan, Royal Demolition eXplosive
TNT	2,4,6-trinitrotoluén
ZVIN	zerovalent nanoiron

HMX	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan, High Melting Explosive
TG	termogravimetry
DSC	differential scanning calorimetry
DTA	differential thermal analysis
STABIL	Czech Vacuum Stability Test
PETN	2-aminoetyl dihydrogén fosfát
US EPA	United States Environmental Protection Agency
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
EGDN	1,2-dinitroxyetán, etylénglykoldinitrát
NG	nitroglycerín
LC-ESI-MS	liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry
GC-ECD	gas chromatography with electron capture detector
SPME-GC-MS	solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometry
MEKC-UV	micellar electrokinetic chromatography with UV detection
MNX	hexahydro-1-nitrózo-3,5-dinitro-1,3,5-triazín
DNX	hexahydro-1,3-dinitrózo-5-nitro-1,3,5-triazín
TNX	hexahydro-1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazín
CE-UV	capillary electrophoresis with UV detection
SPME	solid phase microextraction
IMS	ion mobility spectrometry
HPLC-DAD	high-performance liquid chromatography with diode-array detection
DNT	dinitrotoluén

LITERATÚRA

1. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts78.html>, stiahnuté 1. september 2010
2. Bordeleau G., Savard, M. M., Martel R., Ampleman G., Thiboutot S.: *J. Contam. Hydrol.* 98, 97 (2008).
3. Beller H., Madrid V., Hudson G. B., McNab W. W., Carlsen T.: *Appl. Geochem.* 19, 1483 (2004).
4. Herndl G. J., Reinthaler T., Teira E., van Aken H., Veth C., Pernthaler A., Pernthaler J.: *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 2303 (2005).
5. Zhao J. S., Paquet L., Halasz A., Hawari J.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 632, 187 (2003).
6. Davis J. L., Wani A. H., O'Neal B. R., Hansen L. D.: *J. Hazard. Mater.* 112, 45 (2004).
7. Kitts C. L., Green C. E., Otley R. A., Alvarez M. A., Unkefer P. J.: *Can. J. Microbiol.* 46, 278 (2000).
8. Beller H. R., Tiemeier K.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 2060 (2002).
9. Beller H. R.: *Water Res.* 36, 2533 (2002).
10. Urbaňski T.: *Chemie a technologie výbušnin 3.díl.* SNTL, Praha 1959.
11. Vila M., Mehier S., Lorber-Pascal S., Laurent F.: *Environ. Pollut.* 145, 813 (2007).

12. Lynch J. C., Brannon J. M., Delfino J. J.: *Chemosphere* 47, 725 (2002).
13. Tan E. L., Ho C. H., Griest W. H., Tyndall R. L.: *J. Toxicol. Environ. Health* 36, 165 (1992).
14. Etnier E. L.: *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 9, 147 (1989).
15. Stone W. J., Paletta T. L., Heiman E. M., Bruce J. I., Knepshield J. H.: *Arch. Int. Med.* 124, 726 (1969).
16. Nipper M., Carr R. S., Biedenbach J. M., Hooten R. L., Miller K., Saepoff S.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 41, 308 (2001).
17. EPA, U. S.: *Health and Environmental Effects Document for RDX Cyclonite*. Cincinnati 1989.
18. Sklyanskaya R. M., Pozhariskii F. I.: *Farmakol. Toksikol.* 7, 43 (1945).
19. Barsotti M., Crotti G.: *Med. Lavoro* 40 (1949).
20. Vogel W.: *Zbl. Arbeitsmed.* 1, 51 (1951).
21. Kaplan A. S., Berghout C. F., Peczenik A.: *Arch. Environ. Health* 10, 877 (1965).
22. Ketel W. B., Hughes J. R.: *Neurology* 22, 871 (1972).
23. Krasnov V. A., Ovsyannikova L. N., Grishkin A. M., Rogachev N. V., Filchakov A. A., Aleksandr A., Anashkina L. I.: RU Pat. 2015671 (1994).
24. Clausen J., Robb J., Curry D., Korte N.: *Environ. Pollut.* 129, 13 (2004).
25. Bachmann W. E., Jenner E. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2773 (1951).
26. Bachmann W. E., Horton W. J., Jenner E. L., MacNaughton N. W., Scot L. B.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2769 (1951).
27. Selim H. M., Xue S. K., Iskandar I. K.: *Soil Sci.* 160, 328 (1995).
28. Swann R. L., Laskowski D. A., McCall P. J.: *Residue Rev.* 85, 17 (1983).
29. Sheremata T. W., Halasz A., Paquet L., Thiboutot S., Ampleman G., Hawari J.: *Sci. Technol.* 35, 1037 (2001).
30. Gregory K. B., Larese-Casanova P., Parkin G. F., Scherer M. M.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 1408 (2004).
31. Sung K., Munster C. L., Yavuz Corapcioglu M., Drew M. C., Park S., Rhykerd R.: *Water, Air, Soil Pollut.* 159, 175 (2004).
32. Hundal L. S., Singh J., Bier E. L., Shea P. J., Comfort S. D., Powers W. L.: *Environ. Pollut.* 97, 55 (1997).
33. Naja G., Apiratikul R., Pavasant P., Volesky B., Hawari J.: *Environ. Pollut.* 157, 2405 (2009).
34. Oh B. T., Just C. L., Alvarez P. J. J.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 4341 (2001).
35. Oh S. Y., Chiu P. C., Kim B. J., Cha D. K.: *Water Res.* 39, 5027 (2005).
36. Wanaratna P., Christodoulatos C., Sidhoum M.: *J. Hazard. Mater.* 136, 68 (2006).
37. He F., Zhao D. Y., Liu J. C., Roberts C. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 29 (2007).
38. Kanel S. R., Goswami R. R., Clement T. P., Barnett M. O., Zhao D.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 896 (2008).
39. Schrick B., Hydutsky B. W., Blough J. L., Mallouk T. E.: *Chem. Mater.* 16, 2187 (2004).
40. Sun Y. P., Li X. Q., Zhang W. X., Wang H. P.: *Colloids Surf., A* 308, 60 (2007).
41. Naja G., Halasz A., Thiboutot S., Amplema G., Hawari J.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 4364 (2008).
42. Vila M., Lorber-Pascal S., Laurent F.: *Environ. Pollut.* 148, 148 (2007).
43. Boyajian G. E., Carreira L. H.: *Nat. Biotechnol.* 15, 127 (1997).
44. Best E. P. H., Kvesitadze G., Khatishashvili G., Sadunishvili T.: *Z. Naturforsch., C: J. Biosci.* 60, 340 (2005).
45. Bhadra R., Wayment D. G., Williams R. K., Barman S. N., Stone M. B., Hughes J. B., Shanks J. V.: *Chemosphere* 44, 1259 (2001).
46. Price R. A., Pennington J. C., Larson S. L., Neumann D., Hayes C. A.: *Soil Sediment Contam.* 11, 307 (2002).
47. Hawari J., Halasz A., Sheremata T., Beaudet S., Grom C., Paquet L., Rhofir C., Ampleman G., Thiboutot S.: *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 2652 (2000).
48. Ozawa T.: *J. Therm. Anal.* 2, 301 (1970).
49. Herrmann M., Engel W., Eisenreich N.: *Propellants, Explos., Pyrotech.* 17, 190 (1992).
50. Hemmila M. O.: *J. Therm. Anal.* 25, 135 (1982).
51. Skinner D., Olson D., Block-Bolten A.: *Propellants, Explos., Pyrotech.* 23, 34 (1997).
52. Zeman S.: *Thermochim. Acta* 41, 199 (1980).
53. Zeman S.: *Thermochim. Acta* 31, 269 (1979).
54. Lee J. S., Hsu C. K., Chang C. L.: *Thermochim. Acta* 392, 173 (2002).
55. Reich L.: *Thermochim. Acta* 7, 57 (1973).
56. Kučera V., Vetlický B.: *Propellants, Explos., Pyrotech.* 10, 65 (1985).
57. Chovancová M., Zeman S.: *Thermochim. Acta* 460, 67 (2007).
58. Kučera V., Havránková E.: *Propellants, Explos., Pyrotech.* 13, 186 (1988).
59. Havránková E., Pilná B.: *Propellants, Explos., Pyrotech.* 14, 118 (1989).
60. Moore D. S.: *Sense Imaging* 8, 9 (2007).
61. Jenkins T. F., Walsh M. E., Schumacher P. W., Miyares P. H., Bauer C. F., Grant C. L.: *J. AOAC Int.* 72, 890 (1989).
62. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8330.pdf>, stiahnuté 13. septembra 2010
63. Tachon R., Pichon V., Barbe-Le Borgne M., Minet J. J.: *J. Chromatogr., A* 1154, 174 (2007).
64. Holmgren E., Carlsson H., Goede P., Crescenzi C.: *J. Chromatogr., A* 1099, 127 (2005).
65. Cassada D. A., Monson S. J., Snow D. D., Spalding R. F.: *J. Chromatogr., A* 844, 87 (1999).
66. Gapeev A., Sigman M., Yinon J.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17, 943 (2003).
67. Pan X., Tian K., Jones L. E., Cobb G. P.: *Talanta* 70, 455 (2006).

68. Evans C. S., Sleeman R., Luke J., Keely B. J.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 16, 1883 (2002).
69. Mathis J. A., McCord B. R.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19, 99 (2005).
70. Vigneau O., Machuron-Mandard X.: *Talanta* 77, 1609 (2009).
71. Pan X., Zhang B., Cox S. B., Anderson T. A., Cobb G. P.: *J. Chromatogr., A* 1107, 2 (2006).
72. Campbell S., Ogoshi R., Uehara G., Li Q. X.: *J. Chromatogr. Sci.* 41, 284 (2003).
73. Zhang B., Pan X., Cobb G. P., Anderson T. A.: *J. Chromatogr., B* 824, 277 (2005).
74. Pan X., Zhang B., Cobb G. P.: *Talanta* 67, 816 (2005).
75. Groom C. A., Beaudet S., Halasz A., Paquet L., Hawari J.: *J. Chromatogr., B* 909, 53 (2001).
76. Halasz A., Groom C., Zhou E., Hawari J.: *J. Chromatogr., A* 963, 411 (2002).
77. Perr J. M., Furton K. G., Almirall J. R.: *J. Sep. Sci.* 28, 177 (2005).
78. Matz L. M., Tornatore P. S., Hill H. H.: *Talanta* 54, 171 (2001).
79. Özhan G., Topuz S., Alpertunga B.: *Il Farmaco* 58, 445 (2003).
80. Fine D. H., Yu W. C., Goff E. U.: *J. Forensic Sci.* 29, 732 (1984).
81. Emmrich M., Kaiser M., Rüden H., Sollinger S.: *J. Chromatogr.* 645, 89 (1993).
82. Yinon J., Zitrin S.: *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosive*. John Wiley & Sons, Chichester 1993.
83. Crockett A. B., Jenkins T. F., Craig H. D., Sisk W. E.: U.S. Army Corps of Engineers. Cold Regions Research and Engineering Laboratory Report 1998.
84. Jenkins T. F., Walsh M. E.: *Talanta* 39, 419 (1992).
85. Stevanovic S., Mitrovic M.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 40, 69 (1990).
86. Üzer A., Erçağ E., Apak R.: *Anal. Chim. Acta* 612, 53 (2008).
87. Mchugh C. J., Smith W. E., Lacey R., Graham D.: *Chem. Commun.* 2002, 2514.
88. Lapat A., Székelyhidi L., Hornyák I.: *Biomed. Chromatogr.* 11, 102 (1997).
89. Buttner W. J., Findley M., Vickers W., Davis W. M., Cespedes E. R., Cooper S., Adams J. W.: *Anal. Chim. Acta* 341, 63 (1997).
90. Hilmi A., Luong J. H. T.: *Electrophoresis* 21, 1395 (2000).
91. Krausa M., Schorb K.: *J. Electroanal. Chem.* 461, 10 (1999).
92. Wang J., Lu F., MacDonald D., Lu J., Ozsoz M. E. S., Rogers K. R.: *Talanta* 46, 1405 (1998).
93. Wang J., Polsky R., Tian B. M., Chatrathi M. P.: *Anal. Chem.* 72, 5285 (2000).
94. Ly S. Y., Kim D. H., Kim M. H.: *Talanta* 58, 919 (2002).

E. Švorc (*Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane – Properties, Decontamination and Analytical Techniques for Its Detection**

The title compound is a modern military explosive. It is a toxic substance with a lower chemical stability compared with highly stable polynitroarenes. Its use is closely associated with adverse environmental effects in contamination of soils and surface waters. Its presence in drinking water may affect the central nervous system. Therefore its rapid, selective and sensitive detection as well as decontamination is of great importance. This review summarizes the decontamination methods and analytical techniques used in its determination in different matrices. The effective way of decontamination is direct capture by plants. This method is an alternative to the methods used previously. Selection of suitable separation and analytical methods must take into account the limited thermal stability and low vapor pressure of the compound. Spectral and electrochemical methods are most widely used for the purpose.