

## MIKROSYNTÉZY A ANALYTICKÁ DATA PRO DATABÁZI OPCW 1993–2016

VLADIMÍR PODBORSKÝ<sup>a</sup>, VLADISLAVA  
TALANDOVÁ<sup>a</sup> a ZDEŇKA FABIÁNOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Vojenský výzkumný ústav, s.p., Veslařská 230, 637 00 Brno*, <sup>b</sup> *Státní úřad pro jadernou bezpečnost, Odbor pro kontrolu nešíření zbraní hromadného ničení, Senovážné náměstí 9, 110 00 Praha 1*  
podborsky@vvubrno.cz

Došlo 21.12.16, přijato 23.2.17.

Klíčová slova: OPCW, databáze, chemické odzbrojení, VVÚ s.p. Brno, SÚJB, Úmluva, MS spektra, IR spektra, GC retenční indexy

### Obsah

1. Úvod
2. Počátky spolupráce s OPCW
3. Přehled dat poskytnutých VVÚ, s.p. a VTÚO Brno do databáze OPCW
  - 3.1. Přehled poskytnutých dat VVÚ, s.p. a VTÚO Brno za jednotlivá období
  - 3.2. Přehled poskytnutých dat podle skupin Seznamů Úmluvy
  - 3.3. Přehled veškerých dat poskytnutých přispívajícími laboratořemi do Databáze OPCW
4. Příprava etalonů látek podléhajících kontrole podle Úmluvy v mikromnožství
  - 4.1. Mikrosyntézy látek skupiny 1.A.01 Úmluvy
    - 4.1.1. Přímá esterifikace příslušného alkylfosfonyl difluoridu vybraným alkoholem
    - 4.1.2. Esterifikace příslušného alkylfosfonyl dichloridu vybraným alkoholem s následnou fluoridací vzniklého chlorderivátu
  - 4.2. Mikrosyntézy látek skupiny 1.A.02 Úmluvy
  - 4.3. Mikrosyntézy látek skupiny 1.A.03 Úmluvy
5. Měření analytických dat látek podléhajících kontrole podle seznamů Úmluvy
  - 5.1. Měření MS spekter
  - 5.2. Měření IR spekter
  - 5.3. Měření a výpočet GC retenčních indexů
6. Zpracování naměřených dat do formátů požadovaných OPCW
  - 6.1. Zpracování MS spekter
  - 6.2. Zpracování IR spekter
  - 6.3. Zpracování GC retenčních indexů
7. Závěr

### 1. Úvod

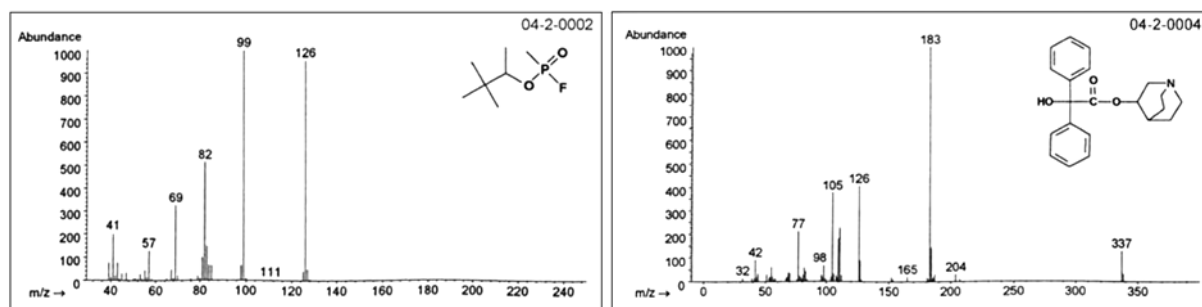
Dne 29. dubna 1997 vstoupila v platnost Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich zničení<sup>1</sup> (dále jen Úmluva), která se tak stala první multilaterální odzbrojovací dohodou poskytující možnost eliminace celé jedné kategorie zbraní hromadného ničení pod mezinárodní kontrolou (více viz<sup>2</sup>). Úmluva stanovuje pro státy, které ji ratifikovaly, deklarační povinnosti při nakládání s látkami uvedenými na Seznamech 1, 2 a 3 (cit.<sup>3</sup>), které jsou jako příloha nedílnou součástí tohoto dokumentu. Kontrolu dodržování zásad chemického odzbrojení a mezinárodní kontrolní činnost v této oblasti provádí Organizace pro zákaz chemických zbraní – Organization for the Prohibition of Chemical Weapons se sídlem v Haagu (dále jen OPCW). Výkon státní správy a kontrolu v České republice provádí Státní úřad pro jadernou bezpečnost (dále jen SÚJB), který současně vykonává působnost Úřadu pro kontrolu zákazu chemických zbraní.

OPCW vysílá do deklarovaných objektů, nebo do oblastí, kde je důvodné podezření na zneužití těchto látek, inspekční týmy. Cílem inspekce je ověřit platnost deklarovaných údajů, resp. potvrdit nebo vyvrátit přítomnost látek sledovaných podle Seznamů Úmluvy v dané oblasti. Pro potvrzení zjištěných skutečností nebo ve sporných případech má inspekční tým i právo odebrat vzorky chemických látek k analýze přímo na místě nebo v některé designované stacionární laboratoři (statut designované laboratoře OPCW viz<sup>4</sup> členských států Úmluvy). Pro potřeby inspekčních týmů i pro stacionární laboratoře se vytváří Centrální analytická databáze Organizace pro zákaz chemických zbraní – Central Analytical Database of the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons (dále jen Databáze OPCW), která obsahuje hmotnostní, infračervená a NMR spektra a chromatografické retenční indexy látek uvedených na Seznamech Úmluvy i některých látek příbuzných.

Tvorba Databáze OPCW patří vedle účasti na pravidelných okruhových testech (OPCW Proficiency Tests) k nejdůležitějším úkolům pro laboratoře zabývající se problematikou kontroly chemických zbraní. Vojenský výzkumný ústav, s.p. Brno (dále jen VVÚ, s.p. Brno) a jeho předchůdce Vojenský technický ústav ochrany Brno (dále jen VTÚO Brno) patří k nejaktivnějším subjektům podílejícím se na budování Databáze OPCW. Činnost VVÚ, s.p. Brno a VTÚO Brno ve prospěch OPCW za období od roku 1993 do současnosti je obsahem tohoto příspěvku.

### 2. Počátky spolupráce s OPCW

V roce 1993 na výzvu<sup>5</sup> Přípravné komise OPCW tehdejší VTÚO Brno předložil Prozatímnímu technickému



Obr. 1. Ukázka prvních MS spekter poskytnutých TS OPCW v roce 1993 (04-2-0002 soman, 04-2-0004 látka BZ)

sekretariátu OPCW (Provisional Technical Secretariat Organization for the Prohibition of Chemical Weapons) šest hmotnostních spekter základních bojových chemických látek, a to sarinu, somanu, cyklosarinu, yperitu, látky VX a látky BZ (ukázka spekter viz obr. 1) a zařadil se tak mezi prvních osm laboratorů, které se podílely a podílejí na tvorbě Databáze OPCW. Kromě VTÚO Brno to byly ještě laboratoře z Francie, Německa, Španělska, Finska, Nizozemí, Švýcarska a Velké Británie.

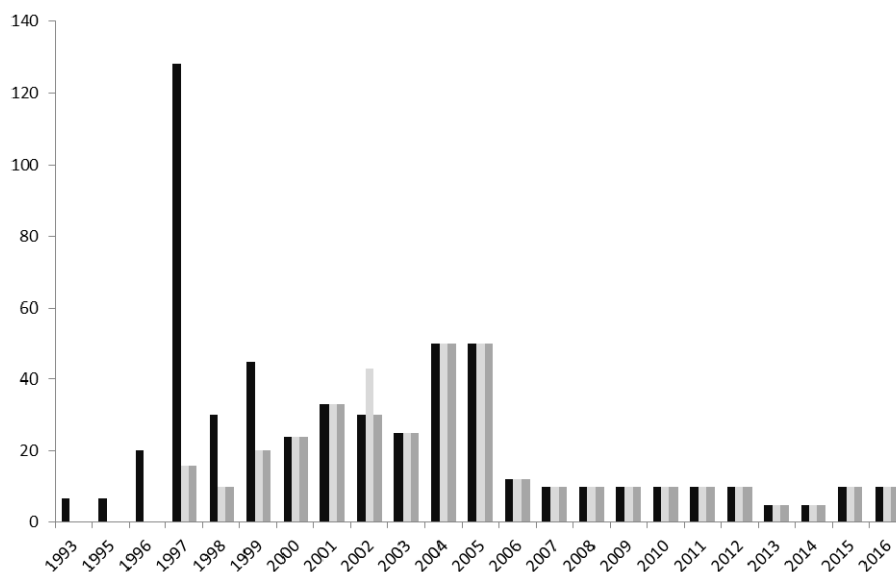
V letech 1995–1997 v rámci projektu technické pomoci Armádě České republiky „Systém odběru vzorků a identifikace otravných látek AČR – Realizace opatření vyplývajících z aplikace standardu STANAG-4359“ byla naměřena hmotnostní spektra dalších látek podléhajících kontrole podle Seznamů Úmluvy, zejména látek skupin 1.A.02 (tabunové deriváty) a 1.A.03 (V-látky), byla zpracována do formátů potřebných pro jejich zahrnutí do vznikající databáze hmotnostních spekter OPCW a předložena k posouzení expertní Validační skupině OPCW – OPCW Validation Group (dále jen Validační skupina).

Počínaje rokem 1998 byla pak činnost VVÚ, s.p. (VTÚO) Brno ve prospěch tvorby Databáze OPCW rozšířena o měření a poskytování infračervených spekter v plynné fázi a rovněž chromatografických retenčních indexů. Příprava a poskytování analytických dat pro Databázi OPCW se tak stala jedním z oficiálních příspěvků České republiky k realizaci Úmluvy.

### 3. Přehled dat poskytnutých VVÚ, s.p. a VTÚO Brno do databáze OPCW

#### 3.1. Přehled poskytnutých dat VVÚ, s.p. a VTÚO Brno za jednotlivá období

Od roku 1993 do současnosti VVÚ, s.p. (VTÚO) Brno každoročně předkládá k posouzení Validační skupině OPCW balík analytických dat (hmotnostní spektra – MS spektra, infračervená spektra v plynné fázi – IR spektra a chromatografické retenční indexy – GC retenční indexy)



Obr. 2. Přehled počtu a typů dat poskytnutých OPCW za období 1993–2016; ■ MS, ■ IR, ■ GC

vybraných látek Seznamů 1, 2 a 3 Úmluvy k rozšíření Databáze OPCW. Celkový přehled těchto dat za období 1993 až 2016 je uveden na obr. 2, porovnáním celkového počtu dat poskytnutých a dat akceptovaných Validační skupinou OPCW pro zahrnutí do Databáze OPCW v jednotlivých analytických technikách dostaneme procentuální „úspěšnost“ předkládaných dat pro IR spektra 77 %, pro GC retenční indexy 75 % a pro MS spektra 72 %.

### 3.2. Přehled poskytnutých dat podle skupin Seznamů Úmluvy

V první etapě tvorby Databáze OPCW byla poskytována data veškerých dostupných látek podléhajících kontrole podle Seznamů Úmluvy, kdy např. v roce 1996 bylo předloženo 18 MS spekter látek skupiny 1.A.03 (V-látek) Úmluvy pocházejících z toxikologického výzkumu na tehdejší Vojenské lékařské akademii v Hradci Králové. Tato spektra byla rovněž prezentována na Workshopu „Analytical Chemistry Associated with the Destruction of Chemical Weapons“ pořádaném VTÚO Brno v květnu 1996 (cit.<sup>6</sup>) a na konferenci „NBC Defence 1997“ v Ylöjärvi ve Finsku v červnu 1997 (cit.<sup>7</sup>). O rok později byla naměřená a předložená MS spektra více než 70 látek skupiny 1.A.02 (tabunových derivátů) současně prezento-

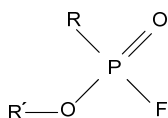
vána na zasedání pracovní skupiny NATO SIBCA v Bruselu v květnu 1998 (cit.<sup>8</sup>).

Po roce 2000 bylo přistoupeno k systematickému doplňování „mezer“ v jednotlivých databázích podle pokynů analytické laboratoře OPCW. Příspěvky VVÚ, s.p. (VTÚO) Brno představovaly v letech 1999–2000 opět látky skupiny 1.A.02 Úmluvy (tabunové deriváty), v letech 2001–2004 látky skupiny 1.A.01 Úmluvy (látky typu G) a v období 2005–2014 látky skupiny 1.A.03 Úmluvy V-látky (viz obr. 3a), která je co do počtu možných struktur nejrozsáhlejší – teoreticky existuje 80 040 látek spadajících do této skupiny Seznamu Úmluvy. Poslední dva roky se VVÚ, s.p. zaměřil opět na látky skupiny 1.A.02, kde je doposud nejvíce „mezer“ v již akceptovaných datech.

Z látek Seznamu 2 byly měřeny zejména prekurzory – skupiny 2.B.04, 2.B.05 a potenciální rozkladné produkty látek Seznamu 1 Úmluvy – skupiny 2.B.04, 2.B.06 (viz obr. 3b).

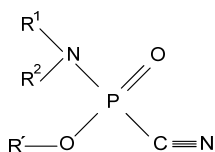
Pro úplnost informace o poskytnutých datech je na obr. 4 uveden přehled počtu MS, IR spekter a GC retenčních indexů za období 1993–2016 podle skupin Seznamů Úmluvy. Data látek označená jako „mimo Seznam úmluvy“ patří většinou chromatografickým testovacím standardům (OPCW Test Mix).

#### Látky skupiny 1.A.01



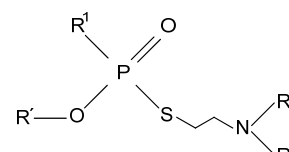
R = met-, et-, pr-, isopr-  
R' = C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> alkyl-/cycloalkyl-  
(sarin, soman, cyklosarin)

#### Látky skupiny 1.A.02



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = met-, et-, pr-, isopr-  
R' = C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> alkyl-/cycloalkyl-  
(tabun)

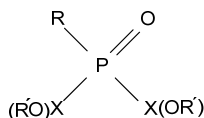
#### Látky skupiny 1.A.03



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = met-, et-, pr-, isopr-  
R' = C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> alkyl-/cycloalkyl-  
(látky VX, CVX, R33)

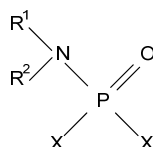
Obr. 3a. Přehled chemických struktur látek hlavních skupin Seznamu 1 Úmluvy

#### Látky skupiny 2.B.04



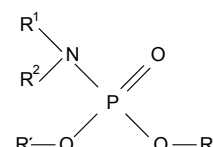
R = met-, et-, pr-, isopr-  
X = F, Cl  
R' = C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> alkyl-/cycloalkyl-  
(sarinové prekurzory, diestery)

#### Látky skupiny 2.B.05



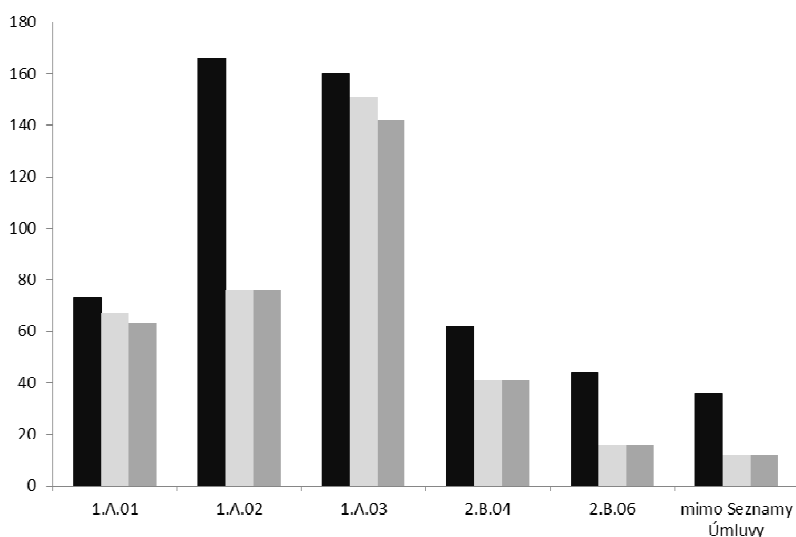
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = met-, et-, pr-, isopr-  
X = F, Cl  
(tabunové prekurzory)

#### Látky skupiny 2.B.06



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = met-, et-, pr-, isopr-  
R' = C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> alkyl-/cycloalkyl-  
(tabunové diestery)

Obr. 3b. Přehled chemických struktur látek hlavních skupin Seznamu 2 Úmluvy



Obr. 4. Přehled počtu poskytnutých dat podle skupin Seznamů Úmluvy; ■ MS, ■ IR, ■ GC

### 3.3. Přehled veškerých dat poskytnutých přispívajícími laboratořemi do Databáze OPCW

Příspěvek VVÚ, s.p. (VTÚO) Brno v porovnání s ostatními laboratořemi podílejícími se na tvorbě Databáze OPCW je obsahem tab. I, v níž jsou uvedeny počty akceptovaných MS, IR spekter, NMR a GC retenčních indexů v aktuální verzi Centrální analytické databáze OPCW (ver. 18, stav k 1. 3. 2016). V celkovém počtu akceptovaných IR spekter zaujímá VVÚ, s. p. Brno první místo, v případě MS spekter druhé a v počtu GC retenčních indexů pak třetí místo mezi 28 přispívajícími laboratořemi. Za zmínku stojí celkový počet dat předložených švýcarskou laboratoří AC Laboratorium Spiez (laboratoř č. 7), který se pohybuje u MS spekter a GC retenčních indexů v řádu tisíců.

## 4. Příprava etalonů látek podléhajících kontrole podle seznamů úmluvy v mikromnožství

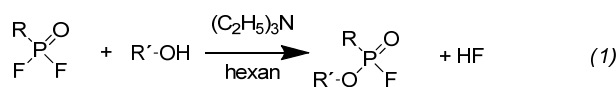
Pro pořízení kvalitních analytických dat je nezbytné připravit etalony látek podléhajících kontrole podle Seznamů Úmluvy v dostatečné čistotě. Vzhledem k existenci kombinovaných analytických technik (GC/MS, GC/FT-IR) však není nutné izolovat chemické substance těchto látek. Proto je nejčastějším způsobem přípravy syntéza v mikromnožství, kdy je cílová látka přítomna v reakční směsi ve velmi nízkých koncentracích, avšak v dostatečném absolutním množství pro pořízení kvalitních MS a IR spekter resp. GC retenčních indexů a koncentrace vedlejších produktů přípravné reakce je řádově nižší. Po naměření příslušných dat je pak reakční směs zlikvidována.

Mikrosyntézy látek skupiny 1.A.01 (sarinové řady) a skupiny 1.A.02 (tabunové řady) i mikrosyntézy látek skupiny 1.A.03 Úmluvy (V-látky) jsou založeny na esterifikaci příslušných alkyfosfonových resp. *N,N*-dialkylamidofosforových dichloridů alkoholy za přítomnosti vhodné báze, která váže vznikající chlorovodík. Následně se provádí fluoridace, resp. převod na kyanoderivát alkalickým fluoridem nebo kyanidem. V případě látek skupiny 1.A.03 je druhým krokem nahrazení zbývajícího chloru *N,N*-dialkylaminoethanthiolovou skupinou.

### 4.1. Mikrosyntézy látek skupiny 1.A.01 Úmluvy

#### 4.1.1. Přímá esterifikace příslušného alkyfosfonyl difluoridu vybraným alkoholem

Přímá esterifikace alkyfosfonyl difluoridu probíhá podle následující reakce (1):



Přímá esterifikace alkyfosfonyl difluoridů má zejména v případě methylového difluoridu velmi rychlý průběh a u reaktivních alkoholů (< C<sub>4</sub>) je vhodné přidávat do reakce ca o 10 % menší než stechiometrické množství, čímž se zabrání vzniku nežádoucích diesterů.

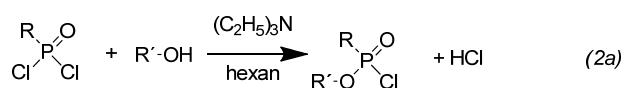
#### 4.1.2. Esterifikace příslušného alkyfosfonyl dichloridu vybraným alkoholem s následnou fluoridací vzniklého chlorderivátu

Esterifikaci alkyfosfonyl dichloridu a následnou fluoridaci chlorderivátů lze popsat následujícími reakcemi (2a,b):

Tabulka I

Přehled celkového počtu akceptovaných dat od všech přispívajících laboratoří (stav k 1. 3. 2016)

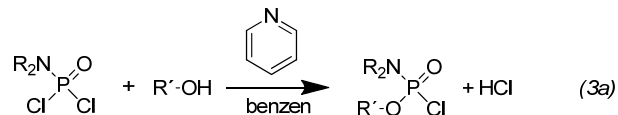
Laboratoř	IR spektra	MS spektra	GC ret. indexy	NMR spektra
1 Centre d'Etudes du Bouchet, F	0	51	22	222
2 WIS-ABC-Schutz Munster, D	134	13	0	0
3 Fábrica Nacional "La Marañosa" Madrid, ES	4	1	0	0
4 VTÚO & VVÚ Brno, CZ	287	405	271	0
5 VERIFIN Helsinki, FIN	232	143	147	153
6 TNO Rijswijk, NL	37	255	121	177
7 AC-Laboratorium Spiez, CH	82	3192	2885	763
8 CBD Porton Down, GB	59	49	34	0
9 VERTOX, IND	11	172	78	33
10 Edgewood CBC Aberdeen Proving Ground, USA	27	2	0	0
13 RICD Beijing, China	11	11	0	0
14 FOI CBRN Umea, S	0	120	0	43
15 WICHIR Warszawa, PL	0	154	108	0
16 CERi Tokio, Japan	4	239	257	0
17 OPCW Laboratory Rijswijk	0	283	383	0
18 VUOS Pardubice, CZ	1	0	99	0
19 ICO Bohdaneč, CZ	18	0	8	0
20 VŠCHT Praha - Laboratoř molekulární spektroskopie, CZ	1	1	2	0
21 Military University Moscow, RUS	25	5	0	0
22 Edgewood CBFA Center, USA	54	57	57	0
23 Lawrence Livermore Nation Laboratory, USA	0	3	0	0
24 Protechnik Laboratories of Armsor Business Pretoria, RSA	0	12	0	0
25 DSO National Laboratories Singapore	0	4	0	0
26 Indian Institute of Chemical Technology, IND	0	1	0	0
27 DLD Vilvoorde, BEL	0	9	0	0
28 DCRL Tehran, Iran	0	216	157	0
29 Laboratory of Toxicant Analysis Beijing, China	0	14	10	0



Dvoustupňová mikrosyntéza je vhodnějším, i když o něco málo složitějším postupem přípravy látek skupiny 1.A.01 Úmluvy. V prvním kroku se esterifikuje příslušný alkylfosforyl dichlorid, vznikající „monoesterchlorid“ se pak převede působením fluoridu sodného na cílový fluorderivát.

#### 4.2. Mikrosyntézy látek skupiny 1.A.02 Úmluvy

Příprava „tabunových derivátů“ se provádí dvoustupňovou mikrosyntézou, kterou je možno znázornit následujícími reakcemi (3a,b):

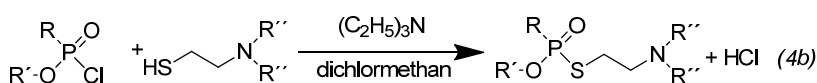
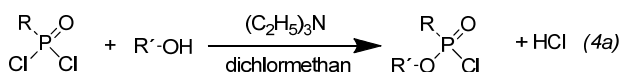


V prvním stupni reakce se esterifikuje příslušný *N,N*-di-alkylamidofosforyl dichlorid vybraným alkoholem v prostředí benzenu za přítomnosti báze, kterou je pyridin

– u méně reaktivních alkoholů (> C<sub>5</sub>) lze esterifikaci provádět přímo v pyridinu. Druhým stupněm reakce je převod vzniklého chlorderivátu na kyanoderivát, který se provádí účinkem alkalického kyanidu většinou za zvýšené teploty reakční směsi.

#### 4.3. Mikrosyntézy látek skupiny 1.A.03 Úmluvy

Mikrosyntézy látek skupiny 1.A.03 Úmluvy jsou nejobtížnější, je zde třeba přesně dodržovat stechiometrické poměry výchozích látek, aby mohl být připraven etalon odpovídající chemické struktury v dostatečné čistotě. Mikrosyntéza probíhá podle následujících reakcí (4a,b):



Tabulka II

Akceptační kritéria pro data předkládaná k rozšiřování Databáze OPCW

AKCEPTAČNÍ KRITÉRIA PRO DATA PŘEDKLÁDANÁ K ROZŠIŘOVÁNÍ DATABÁZE OPCW		
MS spektra	IR spektra	GC retenční indexy
shoda naměřených spekter všech testovacích i kalibračních standardů se spektry referenčními (databáze NIST ver.05) je vyšší než 85 %	předkládané spektrum musí odpovídat molekulární struktuře uváděné látky; ve spektru nesmí být přítomny pásy nečistot vyšší než 2 % nejintenzivnějšího absorpčního pásu	všechny testovací i kalibrační standardy jsou nalezeny (celkem 16 látek), retenční indexy všech 7 testovacích standardů se liší od hodnot tabelovaných pro použitou kolonu o méně než ± 10 jednotek
při porovnání naměřených a referenčních spekter všech testovacích i kalibračních standardů je rozdíl intenzit hlavních hmotnostních píků menší než 30 %	minimální spektrální rozsah všech IR spekter musí být 700 až 3700 cm <sup>-1</sup> ; nejintenzivnější absorpční pás nesmí být saturován	retenční časy testovacích standardů trimethylfosfátu (TMP), tributylfosfátu (TBP) a methylstearátu (MeSt) se liší od hodnot tabelovaných pro použitou kolonu o méně než ± 0,5 minuty
naměřená spektra všech testovacích i kalibračních standardů obsahují pouze hmotnostní píky o správných hmotnostních číslech; zvláštní hmotnostní píky mohou dosahovat jen intenzity nižší než 2 %	minimální rozlišení spekter v plynné fázi měřené technikou „light-pipe“ musí být 8 cm <sup>-1</sup> ; minimální rozlišení spekter v kondenzované fázi měřené technikou „tracer“ musí být 4 cm <sup>-1</sup>	poměr signál/šum (S/N Ratio) píků všech testovacích i kalibračních standardů je vyšší než 300; šířka píků v polovině jejich výšky (PW50) všech testovacích i kalibračních standardů je menší nebo rovna 4 skenům MSD
izotopický poměr hmot 143/141 (37Cl/ 35Cl) ve spektru testovacího standardu 5-chlor-2-methylanilinu (5Anil) je v rozsahu 32 ± 2 %; izotopický poměr hmot 186/184 (34S/ 32S) ve spektru testovacího standardu dibenzothiofenu (DBTh) je v rozsahu 5,4 ± 0,3 %	minimální počet skenů při měření spekter v plynné fázi měřené technikou „light-pipe“ musí být 8 scans/spectrum; minimální počet skenů při měření spekter v kondenzované fázi měřené technikou „tracer“ musí být 16 scans/spectrum	Testovací standardy OPCW Test Mix: <u>[CAS Reg. Number]</u> <u>TMP</u> trimethylfosfát [512-56-1] <u>DMPH</u> 2,6-dimethylfenol [576-26-1] <u>5Anil</u> 5-chlor-2-methylanilin [95-79-4] <u>TBP</u> tri-n-butylfosfát [123-73-8] <u>DBTh</u> dibenzothiofen [132-65-0] <u>MAL</u> malathion [29232-93-7] <u>MeSt</u> methylstearát [112-61-8]
minimální hmotnostní rozsah předkládaných spekter musí být 40 až Mm+50 a.m.u.	spektrum musí být korigováno na CO <sub>2</sub> a H <sub>2</sub> O – pásy CO <sub>2</sub> a H <sub>2</sub> O nesmí být vyšší než 5 % nejintenzivnějšího absorpčního pásu	

Příprava je opět dvoustupňová, nejprve se esterifikuje alkylfosfonyl dichlorid přesným množstvím vybraného alkoholu za přítomnosti triethylaminu jako báze. V druhém stupni reakce se ke vzniklému monoesterchloridu přidává odpovídající *N,N*-dialkylaminoethanthiol a po několika hodinách vzniká cílový derivát.

### 5. Měření analytických dat látek podléhajících kontrole podle seznamů Úmluvy

#### 5.1. Měření MS spekter

Databáze MS spekter látek podléhajících kontrole podle Seznamů Úmluvy je nejdůležitější částí Databáze OPCW. Je tvořena tzv. reprodukovatelnými MS spektry

pořízenými hmotnostními detektory s elektronickou ionizací (EI-MS spektra) a s kvadrupólovým hmotnostním filtrem. V analytických laboratořích VVÚ, s. p. a VTÚO Brno byla MS spektra předkládaná k rozšíření OPCW OCAD měřena vždy na přístrojích GC/MS Agilent (Hewlett-Packard), a to konkrétně HP 5971A MSD, Agilent 5973 a 5975 MSD a v současné době Agilent 5977A MSD.

Měření MS spekter se provádí na přístroji GC/MS, který splňuje požadavky jak nastavení parametrů pro plynovou chromatografii i pro hmotnostní spektrometrii, tak i naladění hmotnostního detektoru. Ladění MSD (vnitřní kalibrace) se provádí automaticky na standard perfluortributylaminu (PFTBA), nastavení parametrů měřicí metody je ověřováno pomocí směsi standardů (OPCW Test Mix). Parametry měřicí metody vycházejí z „doporučených parametrů pro kvalitativní analýzu kapalných vzorků metodou GC/MS“, které jsou obsahem standardní operační procedury<sup>9</sup> zpracované analytickou laboratoří OPCW.

Hmotnostní spektra získaná měřením na naladěném a otestovaném přístroji GC/MS a při nastavení měřicích parametrů podle příslušné SOP musí splňovat akceptační kritéria, aby bylo reálné jejich schválení Validační skupinou a zahrnutí do Databáze OPCW. Tato akceptační kritéria byla vypracována expertní Validační skupinou pro jednotlivé analytické techniky a jsou průběžně doplňována. Poslední aktualizace akceptačních kritérií se uskutečnila v září 2009 na 30. mítinku Validační skupiny a jejich přesné znění je uvedeno v dokumentu, viz<sup>10</sup>. Přehled současně platných akceptačních kritérií pro MS, IR spektra a GC retenční indexy je obsahem tab. II.

## 5.2. Měření IR spekter

V roce 1997 byl v analytických laboratořích tehdejšího VTÚO Brno instalován přístroj GC/FT-IR Finnigan 9001/Nicolet 460 Protege, byla tak splněna podmínka provozování dvou nezávislých spektrálních identifikačních technik pro spolehlivou a jednoznačnou identifikaci látek podléhajících kontrole podle Seznamů Úmluvy a současně byl položen základ pro měření IR spekter v plynné fázi za účelem jejich poskytování k budování příslušné Databáze OPCW. V roce 2005 byl tento přístroj nahrazen novějším modelem Finnigan Focus/Nicolet 5700, na němž se „FT-IR vapor phase“ spektra měří doposud. Podobně jako u hmotnostních spekter, musí být přístroj řádně zkalibrován, což se provádí měřením směsného standardu dibutylsulfidu, 2-amino-4-nitrotoluenu a tri-*n*-butylfosfátu, dále je nutné provést kompenzaci pozadí (eliminace pášů H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> z atmosféry) a nastavit správné parametry měřicí metody. Data naměřená za výše uvedených předpokladů pak musí rovněž splňovat akceptační kritéria pro IR spektra (viz tab. II).

## 5.3. Měření a výpočet GC retenčních indexů

Chromatografické retenční indexy  $RI(X)_C$  vztažené na standardy sudých uhlovodíků jsou definovány podle vztahu:

$$RI(X)_C = 100 \cdot C_n + 100 \cdot (C_{n+1} - C_n) \cdot (t_{R(x)} - t_{R(n)}) / (t_{R(n+1)} - t_{R(n)})$$

kde  $C_n$ ,  $C_{n+1}$  je počet atomů uhlíku nejbližších sudých *n*-alkanů před a za měřenou látkou,  $t_{R(n)}$ ,  $t_{R(n+1)}$  jsou retenční časy těchto *n*-alkanů a  $t_{R(x)}$  je retenční čas měřené látky.

Slouží jako doplňková informace při identifikaci látek podléhajících kontrole podle Seznamů Úmluvy na základě spektrálních informací. Data potřebná pro jejich výpočet se měří metodou GC/MS a platí zde stejná pravidla (směs standardů, parametry měřicí metody) jako v případě měření MS spekter. Akceptační kritéria pro GC retenční indexy jsou uvedena v tab. II.

## 6. Zpracování naměřených dat do formátu požadovaných OPCW

### 6.1. Zpracování MS spekter

MS spektra poskytovaná k rozšíření Databáze OPCW jsou předkládána v tištěném a elektronickém formátu (standardní NIST formát). Tištěný formát se zpravidla zpracovává jako dokument ve formátu pdf, elektronický formát jako prostý ASCII text. Tabulka dat *x,y* je kopírována přímo z ChemStation Data Analysis po úpravách naměřeného spektra (odečtení pozadí, vyloučení hmotnostních píků o intenzitě nižší než 0,5 %, resp. 0,1 %).

### 6.2. Zpracování IR spekter

Rovněž poskytovaná IR spektra se předkládají v tištěném a elektronickém formátu (standardní j-camp formát). Tištěný i elektronický formát se generují přímo z analytického software Omnic, a to ve formě souborů pdf resp. jdx. Úprava surových IR spekter spočívá opět v odečtení pozadí event. v úpravě základní linie.

### 6.3. Zpracování GC retenčních indexů

GC retenční indexy se zpracovávají do tabulky, která musí obsahovat kromě údajů o měřených látkách také retenční indexy standardů naměřených za stejných podmínek pro kontrolu správnosti předkládaných dat a odkaz na odpovídající hmotnostní spektrum měřené látky.

## 7. Závěr

Článek představuje přehled aktivit brněnského VVÚ, s. p. Brno a jeho předchůdce VTÚO Brno na tvorbě a budování Databáze OPCW za bezmála uplynulé čtvrtstoletí (1993–2016). Mimo aktuálních údajů o celkovém počtu předkládaných a validovaných dat a jejich zdrojů text přibližuje vlastní proces generování těchto dat (MS a IR spektra, GC retenční indexy) v laboratořích VVÚ, s. p.

Brno, popisuje požadovaná kritéria pro přijetí analytických dat a jejich zahrnutí do Databáze OPCW a v neposlední řadě ukazuje formáty pro jednotlivé typy dat, v nichž se MS a IR spektra nebo GC retenční indexy předkládají hodnotící Validační skupině.

Na spolupráci VVÚ, s.p. Brno s Validační skupinou je třeba také pohlížet v rovině reprezentace České republiky a jejího praktického příspěvku k chemickému odzbrojení. Česká republika patří k zemím, které ratifikovaly Úmluvu<sup>1,11</sup> již v roce 1997 a podílela se aktivně i na činnosti Přípravné komise OPCW. Pozice VVÚ, s.p. (VTÚO) Brno na předních místech co do počtu akceptovaných analytických dat mezi laboratořemi podílejícími se na budování Databáze OPCW tak přispívá k dobrému zvuku České republiky v oblasti zákazu chemických zbraní.

Zároveň je nutno zdůraznit roli SÚJB v oblasti kontroly zákazu chemických zbraní dle zákona č. 19/1997 Sb., který prostřednictvím Odboru pro kontrolu nešíření zbraní hromadného ničení významně podporuje činnost laboratoří VVÚ, s.p. Brno ve prospěch OPCW.

Lze konstatovat, že prezentovaná činnost VVÚ, s.p. Brno bude i do budoucna důležitým příspěvkem České republiky v jedné oblasti týkající se likvidace zbraní hromadného ničení.

#### LITERATURA

1. Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich zničení, [https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/zakaz-zbrani/Umluva\\_CW.pdf](https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/zakaz-zbrani/Umluva_CW.pdf), staženo 21.12.16.
2. Středa L., Uchytíl B., Kobliha Z.: Chem. Listy 93, 575 (1999).
3. Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich zničení, Seznam 1 Vysoce nebezpečné látky, Seznam 2 Nebezpečné látky, Seznam 3 Méně nebezpečné látky, Vyhláška 208/2008 Sb. ze dne 5. června 2008, Přílohy č. 2, 3 a 4, [https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/legislativa/vyhlasiky/V\\_208\\_08.pdf](https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/legislativa/vyhlasiky/V_208_08.pdf), staženo 21.12.16.
4. *Status of Laboratories Designated for the Analysis of Authentic Samples, Note by Director-General, OPCW Verification Division*, S1123/2013 (12 August 2013), The Hague, The Netherlands, <https://www.opcw.org/documents/2013/s1123dg>, staženo 21.12.16.
5. *OPCW Analytical Data Base Creation, Note by the Executive Secretary of Preparatory Commission for the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons*, PC-IV/B/7 (29 September 1993), The Hague, The Netherlands, <https://www.opcw.org/prepcom/TS/pc-ivb7>, staženo 21.12.16.
6. Stein V., Podborský V.: *Chemical Ionization and Electron Impact Mass Spectrometry of Some Methylphosphonothiolates*, *Analytical Chemistry Associated with the Destruction of Chemical Weapons*, 12–15 May 1996, NATO ASI Series I Vol. 13 (Heyl M., McGuire R., ed.), str. 109. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands 1997.
7. Stein V., Podborský V., Vácová M.: *Analytical Data of Some of the Compounds Related to Chemical Weapons Convention, NBC Defence '97 Symposium Proceedings*, 10–12 June 1997, Julkaisuja Publications A/12 (Nieminen K., Pääkkönen E., ed.), str. 36, Painohäme Oy, Ylöjärvi 1997.
8. Podborský V., Vácová M.: *Analytical Data of Some O-Alkyl-N,N-dialkyl-phosphoramido-cyanidates, The 3rd Meeting of the NAAG/Land Group 7/SIBCA Sub-Group*, 7–10 May 1998, SIBCA Scientific Paper AC/225(LG7)SP(1998)3, Brussels, Belgium.
9. *Standard Operating Procedure for Qualitative Analysis of Liquid Samples Prepared by On-Site Methods*, ver. 3, SOP-LAB-EQP-005 (23 February 1999), The Hague, The Netherlands.
10. *Procedures for the Evaluation of Data to be Included in OPCW Central Analytical Database*, Technical Secretariat, Verification Division S/799/2009 (13 November 2009), the Hague, The Netherlands.
11. J. Křížková, T. Vitvarová: Chem. Listy 111, 285 (2017).

**V. Podborský<sup>a</sup>, V. Talandová<sup>a</sup>, and Z. Fabiánová<sup>b</sup>**  
<sup>a</sup>*Military Research Institute, State Enterprise, Brno*,  
<sup>b</sup>*State Office of Nuclear Safety, Department of Non-Proliferation, Prague*): **Microsynthesis and Analytical Data for OCAD 1993–2016**

In this article, the contribution of VVÚ, s.p., Brno to the formation and enlargement of the Central Analytical Database (OCAD) of the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW) is presented, covering the period from 1993 to the present. The techniques to obtain analytical data for the relevant substances are described, together with the procedures to process the data into the formats requested by OCAD. The requirements for the mass and infrared spectra and chromatographic retention indexes of the Scheduled chemicals of the Chemical Weapons Convention are also included, as well as the fulfilment conditions to accept the data into OCAD. The overview of all laboratories cooperating on the formation of OCAD and the comparison of the number of provided and accepted data of these laboratories and VVÚ Brno are given.