

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 796

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

G01N 31/22 (2006.01)
G01N 21/29 (2006.01)
G01N 21/78 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2014-459**
(22) Přihlášeno: **02.07.2014**
(40) Zveřejněno: **16.03.2016**
(Věstník č. 11/2016)
(47) Uděleno: **03.02.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **16.03.2016**
(Věstník č. 11/2016)

(56) Relevantní dokumenty:
Pitschmann Vladimír: Detekce 2-chlorbenzylidenmalononitrilu v ovzduší, Chemické listy 91, 1997, 125-127; Pitschmann Vladimír et al.: Výzkum detekčních trubiček pro bojové chemické látky v České republice, Chemické listy 103, 2011, 334-345.
CZ 17644 U1; DD 299087 A5.

(73) Majitel patentu:
Česká republika- Ministerstvo obrany, Praha 6, CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Zbyněk Kobliha, CSc., Vyškov, CZ
doc. Ing. Vladimír Pitschmann, CSc., Praha, CZ
doc. Ing. Zdeněk Skaličan, CSc., Vyškov, CZ

(54) Název vynálezu:
Detekční trubička ke zjišťování aerosolu 2-chlorbenzylidenmalononitrilu

(57) Anotace:
Je popsána detekční trubička ke zjišťování aerosolu 2-chlorbenzylidenmalononitrilu (látky CS) v ovzduší, kde podstata řešení je, že obsahuje indikační vrstvu tvořenou 99,50 až 99,95 % hmotn. chemicky inertního a nepórovitého zrnitého nosiče a 0,05 až 0,50 % hmotn. 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoové kyseliny) nebo 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinu), nad níž je uložena filtrační vrstva ze skelné vaty a skleněná ampulka, která je naplněna směsí dimethylsulfoxidu s *N,N*-dimethylformamidem s přídavkem 0,1 až 5 % hmotn. octanu amonného. Po odběru vzorku kontaminovaného ovzduší se rozdrtí ampulka, její obsah setřepe na indikační vrstvu a vyhodnotí změna jejího zabarvení. V přítomnosti látky CS vzniká oranžově-červené, případně žluté zabarvení. Detekční trubičku lze použít při chemickém průzkumu a kontrole speciálními jednotkami armády nebo ochrany obyvatelstva, při policejním používání látek k potlačování nepokojů, při implementaci Úmluvy o zákazu chemických zbraní a při kontrole vybraných chemických provozů.

CZ 305796 B6

Detekční trubička ke zjišťování aerosolu 2-chlorbenzylidenmalononitrilu

Oblast techniky

Vynález se týká složení indikační náplně, detekčního roztoku a konstrukčního uspořádání detekční trubičky určené k jednoduchému, rychlému a citlivému průkazu aerosolu 2-chlorbenzylidenmalononitrilu v ovzduší.

Dosavadní stav techniky

2-chlorbenzylidenmalononitril (látka CS) je bojová chemická látka s dráždivým účinkem na oční sliznici, dýchací cesty i pokožku [Olajos E. J., Salem H.: *J. Appl. Toxicol.* 21, 355 (2001)]. Bezpečnostní a policejní síly na celém světě ji používají ve formě aerosolu jako chemický prostředek k potlačování nepokojů, k překonání odporu pachatele nebo na vlastní obranu. Použití těchto prostředků jako metody vedení války je však Úmluvou o všeobecném zákazu chemických zbraní (1993) zapovězeno.

Jednoduchá a rychlá analýza látky CS v terénních podmínkách je důležitou součástí chemického průzkumu a chemické kontroly. K těmto účelům bylo již dříve navrženo několik typů detekčních trubiček, jež se liší konstrukčním řešením, reaktivitou, stabilitou a selektivitou použitých činidel. Látku CS lze v ovzduší prokázat detekční trubičkou založenou na tzv. Zimmermannově reakci [Zimmermann W.: *Z. Physiol. Chem.* 233, 257 (1935)], která obvykle obsahuje silikagel s imobilizovaným 1,3-dinitrobenzenem a ampulku s 20% hydroxidem sodným. Tato detekční trubička poskytuje v přítomnosti látky CS červené zabarvení, podobně jako chloracetofenon a některé jiné sloučeniny. Metoda byla modifikována použitím kyseliny pikrové, která poskytuje oranžové zabarvení [Pitschmann, V., Kobliha Z., Tušarová I.: *Science & Military* 2, 11 (2010)]. Selektivnější je detekční trubička obsahující silikagel nasycený některými chinony a ampulku s hydroxidem amonným v methanolu nebo s jinou zásadou. V závislosti na použitém chinonu vzniká celá škála zabarvení: s *p*-chinonem modré, s chloranilem zelené, s 1,4-naftochinonem fialové a s 2,3-brom-1,4-naftochinonem modré [Wiacek K., Makles Z.: Pat. PL 83474 (1976)]. Známá je také detekční trubička s ampulkou naplněnou roztokem ninhydrinu, která v přítomnosti látky CS poskytuje žluté zabarvení [Eichardt A., Olthoff U., Friedel B.: Pat DD 299 087 (1992)], nebo detekční trubička s nitroprusidem sodným imobilizovaným na silikagelu, jež poskytuje zabarvení červené. Již delší dobu je známo, že benzofurazan-1-oxid reaguje s látkou CS za vzniku fialového zabarvení [Haddadin M., Khalidi U., Turjuman N., Ghougassian R.: *Anal. Chem.* 46, 2072 (1974)]. Tento poznatek byl využit při návrhu detekčních trubiček se silikagelem impregnovaným 5-chlor-benzofurazan-3-oxidem [Pitschmann V., Halánek E., Kobliha Z.: CZ 14444 (2004)], 7-chlor-4-nitrobenzofurazanem, 4-nitro-2,1,3-benzothiadiazolem [Pitschmann V., Halánek E., Kobliha Z.: CZ 14443 (2004)] nebo s jinými deriváty [Pitschmann V.: CZ 25040 (2013)], které obsahují i alkalický detekční roztok v ampulce. Jedno z novějších konstrukčních řešení detekční trubičky je založené na oxidaci látky CS manganistanem draselným na kyanidy, jež dávají citlivou reakci na polymethinové barvivo [Pitschmann V., Tušarová I., Halánek E., Kobliha Z.: CZ 17644 (2007)]. Byla navržena i detekční trubička založená na reakci látky CS se sirouhlíkem a měďnatou solí za vzniku žlutého komplexu [Pitschmann V., Kobliha Z.: CZ 22993 (2011)].

Jedním ze základních problémů polní analýzy aerosolů dráždivé látky CS (včetně kolorimetrických detekčních trubiček a jiných jednoduchých technických prostředků založených na barevné reakci) je fakt, že stejné nebo podobné zabarvení jako látka CS v mnoha případech poskytuje také látka CN (chloracetofenon), která se dosud používá jako chemická policejní látka v mnoha zemích světa a nadále patří mezi potenciální bojové chemické látky. Je proto nanejvýš žádoucí navrhnout takové složení a konstrukci detekční trubičky, aby umožňovala selektivní průkaz látky

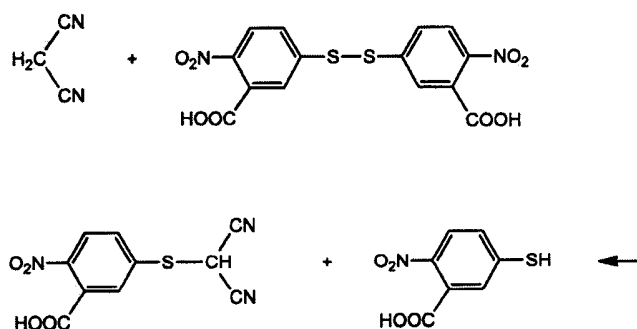
CS i v přítomnosti látky CN a zároveň odolávala vlivu ostatních rušivých substancí ze skupiny alkylujících látek nebo silně redukujících plynů a par.

Nejbližším známým řešením je detekční trubička na látku CS, která je založena na její reakci s 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinem) [Pitschmann V.: *Chem. Listy* 91, 125 (1997)]. Tato trubička byla popsána ve dvou variantách. První varianta obsahuje vrstvu silikagelu a ampulku s roztokem chromogenního činidla v dimethylsulfoxidu. Druhá varianta obsahuje vrstvu silikagelu impregnovaného chromogenním činidlem a ampulku s dimethylsulfoxidem. V přítomnosti látky CS v obou případech vzniká žluté zabarvení. Autoři sdělení uvádějí (bez dalších podrobností), že jako chromogenní činidlo podobně reaguje i 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoová kyselina), která poskytuje červenooranžové zabarvení. Nevýhody popsané detekční trubičky na bázi aromatického bisulfidu jsou tyto: nízká stabilita chromogenního činidla v roztoku (v ampulce), nízká specifická detekce (silikagel zachycuje velké množství plynů a par s redukčními účinky na chromogenní činidlo), nízká odolnost systému vůči nižším teplotám venkovního prostředí (dimethylsulfoxid tuhne při 19 °C) a poměrně malá rychlost chemické barevné reakce. Všechny tyto nedostatky odstraňuje řešení podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je detekční trubička ke zjišťování aerosolu 2-chlorbenzylidenmalononitrilu v ovzduší s chromogenním činidlem 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoovou kyselinou) nebo 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinem) a s detekčním činidlem dimethylsulfoxidem, která obsahuje indikační vrstvu tvořenou 99,50 až 99,95 % hmotn. chemicky inertního a nepórovitého zrnitého nosiče a 0,05 až 0,50 % hmotn. 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoové kyseliny) nebo 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinu), nad níž je uložena filtrační vrstva ze skelné vaty a skleněná ampulka, která je naplněna směsí dimethylsulfoxidu s *N,N*-dimethylformamidem s přídavkem 0,1 až 5 % hmotn. octanu amonného.

Princip metody je pravděpodobně založen na rozkladu látky CS za vzniku vysoce reaktivního malononitrilu, který redukuje aromatický bisulfid na příslušný barevný thiol (obr. 1).



Obr. 1 Schéma reakce malononitrilu (produktu rozkladu látky CS) s 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoovou kyselinou)

Rozklad látky CS usnadňuje přidavek octanu amonného, který zároveň zajišťuje vhodné prostředí pro následnou barevnou analytickou reakci. Směs aprotických rozpouštědel dimethylsulfoxidu a *N,N*-dimethylformamidu prohlubuje konečný barevný efekt a umožňuje aplikaci detekčního roztoku, a tím i celé detekční trubičky, i v zimních klimatických podmínkách (*N,N*-dimethylformamid tuhne při -61 °C). Rychlost reakce (vizualizace) a intenzita zabarvení se zvyšuje s podílem dimethylsulfoxidu v detekčním roztoku. Zavedení inertního nepórovitého nosiče, například drceného skla nebo porcelánu, prakticky vylučuje zachyt za běžných podmínek rušivých těkavých plynů a par jako jsou sulfan, oxid siřičitý, kyanovodík nebo alifatické thioly. Aerosol látky CS je efektivně zachycen filtrační vložkou z inertní skelné vaty.

- Použití detekční trubičky je následující: skleněná trubice se na obou koncích otevře a pomocí ručního nasávacího zařízení nebo elektrické pumpy odebere vzorek kontrolovaného vzduchu (1 dm³). Poté se rozdrtí ampulka, její obsah setřepe a pozoruje změna zabarvení indikační vrstvy. Přítomnost látky CS je v případě 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoové kyseliny) indikována žlutým až červeným zabarvením a v případě 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinu) žlutým zabarvením, jehož intenzita je úměrná koncentraci škodliviny (tab. 1).

- Tab. 1 Závislost zabarvení indikační vrstvy na množství látky CS (nosič drcené sklo, 90 % dimethylsulfoxidu v detekčním roztoku)

Množství látky CS, µg	Zabarvení indikační vrstvy
0	Beze změny (bezbarvá)
0,5	Světle žlutá
2,5	Světlá oranžová
5	Oranžově červená
10	Výrazná oranžově červená
25	Intenzivní oranžově červená
50	Intenzivní červená

- Limit detekce je 0,5 µg látky CS, to je 0,5 mg/m³ při odběru 1 dm³ vzorku vzduchu. Maximálně intenzita zabarvení se objeví (v závislosti na obsahu dimethylsulfoxidu v detekčním roztoku) za 60 až 300 sekund. Výsledky detekce reálných vzorků látky CS pomocí navržené detekční trubičky uvádí tab. 2.

- Tab. 2 Výsledky detekce reálných vzorků látky CS navrženou detekční trubičkou, činidlo 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoová kyselina); jako referenční metoda použito spektrofotometrické stanovení 1,3-dinitrobenzenem

Dáno, mg/m ³	Nalezeno, mg/m ³	
	Navržená metoda	Referenční metoda
0,6	0,5	0,7
1,2	1	1,1
6,0	5	6,3
12,0	10	11,9

Příklady uskutečnění vynálezu

- Příklad 1

- Detekční trubička je tvořena skleněnou trubicí postupně naplněnou indikační náplní, filtrační vložkou a tenkostěnnou skleněnou ampulkou s detekčním roztokem. Indikační náplň spolu s filtrační vrstvou je proti pohybu zajištěna polyethylenovými tělísky, která propouštějí páry a aerosol látky CS. Skleněná trubice je po naplnění hermeticky uzavřena zatavením.

- Indikační náplň je připravena impregnací drceného skla o zrnění 0,5 až 1,0 mm impregnačním roztokem, který obsahuje 2,0 % 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoové kyseliny) v bezvodém ethanolu. Na 100 g nosiče je spotřebováno 20 ml impregnačního roztoku. Impregnovaný nosič je vysušen volně na vzduchu a naplněn do skleněné trubice na vrstvu vysokou 20 mm. Filtrační vložka je

tvořena vrstvou inertní skelné vaty o tloušťce 2 mm. Skleněná ampulka obsahuje 5% roztok octanu amonného ve směsi dimethylsulfoxid – *N,N*-dimethylformamid (9:1).

5 Příklad 2

Konstrukce detekční trubičky je obdobná jako u příkladu 1. Indikační náplň spolu je připravena impregnační drceného porcelánu o zrnění 0,6 až 0,8 mm impregnačním roztokem, který obsahuje 1,0 % 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinu) v methanolu. Na 100 g nosiče je spotřebováno 25 ml impregnačního roztoku. Impregnovaný nosič je vysušen volně na vzduchu a naplněn do skleněné trubice na vrstvu vysokou 30 mm. Filtrační vložka je tvořena vrstvou inertní skelné vaty o tloušťce 2 mm. Skleněná ampulka obsahuje 0,5% roztok octanu amonného ve směsi dimethylsulfoxid – *N,N*-dimethylformamid (8:2).

15

Průmyslová využitelnost

Detekční trubička k jednoduchému, rychlému a citlivému průkazu aerosolu dráždivé látky CS v ovzduší je použitelná při chemickém průzkumu a chemické kontrole prováděné vojenskými jednotkami a jednotkami ochrany civilního obyvatelstva, při bezpečnostních operacích spojených s používáním chemických látek k potlačování nepokojů, při implementaci. Úmluvy o zákazu chemických zbraní a při kontrole vybraných chemických provozů.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Detekční trubička ke zjišťování aerosolu 2-chlorbenzylidenmalononitrilu v ovzduší s chromogenním činidlem 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoovou kyselinou) nebo 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinem) a s detekčním činidlem dimethylsulfoxidem, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje indikační vrstvu tvořenou 99,50 až 99,95 % hmotn. chemicky inertního a nepórovitého zrnitého nosiče a 0,05 až 0,50 % hmotn. 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoové kyseliny) nebo 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinu), nad níž je uložena filtrační vrstva ze skelné vaty a skleněná ampulka, která je naplněna směsí dimethylsulfoxidu s *N,N*-dimethylformamidem s přídavkem 0,1 až 5 % hmotn. octanu amonného.

2. Detekční trubička ke zjišťování aerosolu 2-chlorbenzylidenmalononitrilu v ovzduší podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jako chemicky inertní a nepórovité nosiče jsou použity drcené sklo a drcený porcelán o velikosti částic 0,4 až 1,2 mm.

45

Konec dokumentu
