

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

29 729

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

G01N 31/22 (2006.01)

G01J 3/46 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-32423**

(22) Přihlášeno: **31.05.2016**

(47) Zapsáno: **30.08.2016**

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

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

(54) Název užitého vzoru:
**Detekční trubička ke zjišťování
perfluorisobutenu v ovzduší**

CZ 29729 U1

Detekční trubička ke zjišťování perfluorisobutenu v ovzduší

Oblast techniky

Technické řešení se týká detekční trubičky ke zjišťování přítomnosti vysoce toxického perfluorisobutenu v vzduchu. Technickým řešením se dosahuje rychlé, jednoduché a spolehlivé detekce perfluorisobutenu v pracovním prostředí nebo v případě průmyslové havárie spojené s jeho uvolněním do okolí.

Dosavadní stav techniky

Perfluorisobuten (CAS 392-21-8) je sloučenina se systematickým názvem 1,1,3,3,3-pentafluor-2-(trifluormethyl)prop-1-en, obvykle známá pod zkratkou PFIB. Jedná se o bezbarvý plyn, s relativní hustotou par (hutnotou) 6,93, který rychle hydrolyzuje za vzniku různých reaktivních meziproduktů včetně fluorfosgenu. Perfluorisobuten vzniká (a stejně tak se i připravuje) pyrolýzou teflonu (polytetrafluorethylenu), tetrafluorethylenu, hexafluorpropylenu nebo perfluorcyklobutanu při teplotě 700-750 °C. I přes svou vysokou toxicitu má perfluorisobuten široké uplatnění v laboratorní syntéze nejrozličnějších organických sloučenin fluoru. K nejdůležitějším produktům této syntézy patří hexafluoraceton, deriváty kyseliny alfa-hydrohexafluorisobutyrové a perfluorometakrylové, bis(trifluormethyl)keten a jeho deriváty, jakož i různé heterocyklické sloučeniny s trifluormethylovými skupinami. Jeví se jako dobrá modelová sloučenina pro studium nejrozličnějších problémů, které obecně souvisí s nukleofilními reakcemi fluorolefinů. Rozvoj chemie perfluorisobutenu umožnil další pokroky ve studiu a praktickém využití sloučenin fluoru různých struktur. Perfluorisobuten se vyznačuje vysokou inhalační toxicitou, která je založená na jeho reakcích s nukleofilními látkami zejména v plicní tkáni, především s thioley. Z toxikologických studií vyplývá, že reaguje jako bis-alkylační činidlo, podobně jako fosgen nebo yperit. Pro střední zneschopňující účinek (EC_{50}) se odhaduje hodnota $150 \text{ mg} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-3}$, pro střední smrtící účinek (LC_{50}) $400 \text{ mg} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-3}$.

Už při přípravě Úmluvy o zákazu chemických zbraní bylo zvažováno riziko použití PFIB jako chemické zbraně, což se promítlo i do jeho zařazení do Seznamu 2. Perfluorisobuten je obvykle považován za dusivou bojovou chemickou látku, která se nebude spolehlivě zachytávat na aktivním uhlí ochranného filtru. Na možnost jeho vojenského nebo i nevojenského (teroristický útok, průmyslová havárie) použití není připraven ani systém technických prostředků chemického průzkumu a chemické kontroly.

V odborné literatuře je popsáno stanovení perfluorisobutenu technikou IMS (ion mobility spectrometry, spektrometrie pohyblivosti iontů) [Bell A. J., Hayhurst C. J., Mayhew C. A., Watts P.: *Int. J. Mass Spectrometr. Ion Proc.* 140, 133 (1994)] nebo chromatografickými metodami. Známé je stanovení plynovou chromatografií (po reakci s thiofenolem, 2-aminothiofenolem nebo 3,4-dimerkaptotoluenem) v kombinaci s hmotnostním spektrometrem nebo plamenově ionizačním detektorem [Muir B., Cooper D. B., Carrick W. A., Timperley C. M., Slater B. J., Quick S.: *J. Chromatogr. A*, 1098, 156 (2005); Timperley C. M., Waters M. J., Greenall J. A.: *J. Fluorine Chem.* 127, 249 (2006)]. Vedle těchto instrumentálně náročných metod lze použít i mnohem jednodušší metody kolorimetrické a spektrofotometrické. Již dříve byla navržena metoda stanovení perfluorisobutenu v kapalně fázi jeho reakcí se směsí pyridinu/piperidinu v methanolu za vzniku žlutého reakčního produktu, který je vyhodnocen vizuálně (porovnáním s barevným etalonem) nebo spektrofotometricky při vlnové délce 412 nm; detekční limit je 0,1 ppm. Tato kolorimetrická/spektrofotometrická metoda byla navržena pro lehkou přenosnou analytickou soupravu [Marcali K., Linch A. L.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 27(4), 360 (1966)]. Bylo rovněž sděleno, že perfluorisobuten reaguje s 4-(p-nitrobenzyl)pyridinem v přítomnosti Hg^{2+} solí za vzniku intenzivně červeného zabarvení, což lze využít pro jeho semikvantitativní stanovení na silikagelu v detekční trubičce [Huang Qibin, Yao Meigun, Lian Lanfen, Xue Jichen, Li Wigang: *Proceedings of the Fifth International Symposium on Protection Against Chemical and Biological Warfare Agents*. Stockholm, 11-16 June 1996. National Defence Research Establishment Umea, 1995]. Takto navržena detekční trubička má však řadu nedostatků, zejména malou selektivitu (neboť použitý analytický systém detekuje přítomnost celého spektra alkylujících látek) a po-

měrně složitou přípravu; navíc přítomnost hygienicky nevhodných Hg^{2+} solí je nežádoucí. Všechny tyto nedostatky do značné míry odstraňuje technické řešení, jehož základem je původní analytická reakce podle Marcaliho a její modifikace.

Podstata technického řešení

- 5 Podstatou technického řešení je detekční trubička ke zjištění perfluorisobutenu v ovzduší, která obsahuje chromogenní činidlo tvořené směsí pyridinu a piperidinu nebo jejich derivátů ve vzájemném hmotnostním poměru 1:9 až 9:1, přičemž toto chromogenní činidlo je aplikováno ve formě 1 až 30 % roztoku v ethanolu ve skleněné ampulce nebo ve formě inertního zrnitého sorbentu tímto roztokem impregnovaného.
- 10 Pyridin může být nahrazen 4-benzylpyridinem nebo 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinem a piperidin pak morfolinem nebo piperazinem. Základní kombinace činidel ve směsi a jejich zabarvení po reakci s perfluorisobutenem v ovzduší uvádí tabulka 1.

Tabulka 1 Kombinace činidel a odpovídající barevný efekt (pro 0,8 μg perfluorisobutenu)

Činidlo 1	Činidlo 2	Zabarvení	Intenzita
pyridin	piperidin	červené	+++
	morfolin	žluté	+++
	piperazin	žluté	+++
4-benzylpyridin	piperidin	žluté	+ (10 minut)
	morfolin	žluté	+ (10 minut)
	piperazin	žlutě oranžové	+ (10 minut)
4-(<i>p</i> -nitrobenzyl)pyridin	piperidin	oranžové	++ (5 minut)
	morfolin	oranžové	++ (5 minut)
	piperazin	oranžové	++ (5 minut)

- 15 Výhody technického řešení oproti známému kolorimetrickému (spektrofotometrickému) stanovení v roztoku s použitím pyridinu a piperidinu jsou následující: na silikagelu jako nosiči ve všech případech dochází k prohloubení odstínu a intenzity zabarvení (např. markantní posun ze žlutého do červeného zabarvení v případě směsi pyridin/piperidin), méně těkavé látky (piperazin, morfolin, 4-benzylpyridin, 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridin usnadňují přípravu detekčních činidel a jejich
- 20 laborování do skleněných ampulí, pevné látky (piperazin, 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridin) lze pak přímo nanášet na nosič a aplikovat v suchém stavu.

Příklady uskutečnění technického řešení

Příklad 1

- 25 Detekční trubička je tvořena 100 mm dlouhou skleněnou trubicí o vnitřním průměru 5 mm, která obsahuje vrstvu přečištěného a tepelně aktivovaného silikagelu vysokou 10 mm, zajištěnou proti pohybu distančními tělísky, a skleněnou ampuli naplněnou detekčním roztokem. Detekční roztok je připraven smícháním 20 ml pyridinu, 20 g piperazinu a 80 ml absolutního ethanolu. Trubice je na obou koncích uzavřena zatavením.

- 30 Použití: Po otevření detekční trubičky se kovovým bodcem rozdrtí ampule a její obsah setřepe na nosič. Pomocí ručního nebo elektrického nasávacího zařízení se provede odběr vzorku analyzovaného ovzduší (2 dm^3) a vyhodnotí změna zabarvení nosiče. Přítomnost perfluorisobutenu je indikována žlutým zabarvením. Limit detekce je 0,1 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Příklad 2

5 Detekční trubička je tvořena 100 mm dlouhou skleněnou trubicí o vnitřním průměru 5 mm, která obsahuje vrstvu impregnovaného silikagelu vysokou 10 mm, zajištěnou proti pohybu distančními tělisky, a skleněnou ampuli naplněnou detekčním roztokem. Silikagel je impregnovaný 10% roztokem 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinu v bezvodém ethanolu a vysušen do sypkého stavu. Na 100 g silikagelu je spotřebováno 100 ml roztoku. Detekční roztok obsahuje 20% piperidin v absolutním ethanolu. Trubice je na obou koncích uzavřena zatavením.

Použití: postup detekce je podobný jako u příkladu 1. Přítomnost perfluorisobutenu je indikována oranžovým zabarvením, které se rozvine do 5 minut. Limit detekce je $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$.

10 Průmyslová využitelnost

Technické řešení je využitelné v průmyslové výrobě detekčních trubiček určených k rychlému a jednoduchému zjišťování přítomnosti perfluorisobutenu v ovzduší, které se mohou uplatnit v oblasti ochrany vojsk a obyvatelstva nebo při dodržování hygienických norem pro zdraví lidí a norem vztahených na ochranu životního prostředí.

15

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Detekční trubička ke zjištění perfluorisobutenu v ovzduší, **vyznačující se tím**, že obsahuje chromogenní činidlo tvořené směsí pyridinu a piperidinu nebo jejich derivátů ve vzájemném hmotnostním poměru 1:9 až 9:1, přičemž toto chromogenní činidlo je ve formě 1 až 30 % roztoku v ethanolu uzavřeného ve skleněné ampulce nebo naimpregnovaného na inertní zrnitý sorbent.

20

2. Detekční trubička na perfluorisobuten v ovzduší podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako deriváty pyridinu jsou s výhodou použity 4-benzylpyridin nebo 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridin a jako deriváty piperidinu pak morfolin nebo piperazin.

Konec dokumentu
