


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : G01N 21/64, 31/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 85/ 02679 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Juni 1985 (20.06.85)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP84/00383 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Dezember 1984 (01.12.84) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 33 44 700.4 (32) Prioritätsdatum: 10. Dezember 1983 (10.12.83) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BATTELLE-INSTITUT e.V. [DE/DE]; Am Römerhof 35, Postfach 90 01 60, D-6000 Frankfurt am Main 90 (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KRIEGER, Wolfram [DE/DE]; Salomon-Heine-Weg 48 a, D-2000 Hamburg 20 (DE). ROSSMANN, Klaus [DE/DE]; Weisacker 111, CH-4511 Rumisberg (DE). BOSCHER, Jörg [DE/DE]; Brunnenweg 1, D-2308 Preetz (DE). DIEHL, Wolfgang [DE/DE]; Stupanusstrasse 3, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).	(74) Anwalt: RUPPRECHT, Klaus; Am Römerhof 35, Postfach 90 01 60, D-6000 Frankfurt am Main 90 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR DETERMINING THE PRESENCE OF BIS-(2-CHLORETHYL-SULPHIDE) OR BIS-(2-CHLORETHYL-IMINE) (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM NACHWEIS VON BIS-(2-CHLORETHYL)-SULFID ODER BIS-(2-CHLORETHYL)-IMIN (57) Abstract To determine the presence of bis-(2-chlorethyl)-sulphide or bis-2(chlorethyl)-amine, there is added a colorant capable of fluorescence and forming with the substance of which the presence is to be determined an addition product capable of fluorescence in a spectral range other than that of the colorant. (57) Zusammenfassung Zum Nachweis von Bis-(2-chlorethyl)-sulfid oder -imin wird ein fluoreszenzfähiger Farbstoff zugegeben, der mit der nachzuweisenden Substanz ein Addukt bildet, das in einem anderen Spektralbereich als der Farbstoff fluoreszenzfähig ist.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

05

10

=====

Verfahren zum Nachweis von Bis-(2-chlorethyl)-
sulfid oder Bis-(2-chlorethyl)-imin

=====

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nachweis von
Bis-(2-chlorethyl)-sulfid oder Bis-(2-chlorethyl)-imin
durch Zugabe eines chemischen Reagenzes auf die Ober-
fläche, auf der die nachzuweisende Substanz vermutet wird,
und optische Erfassung der entstehenden Strahlung.

20

Bei dem Bis-(2-chlorethyl)-sulfid bzw. -imin handelt es sich
um den Kampfstoff LOST, dessen Detektion auf Oberflächen
üblicherweise mit Indikatoren erfolgt, die in Papier oder
Pulver eingearbeitet sind. Ebenso wird LOST durch Gas-
chromatographie nach erfolgter Extraktion der Oberfläche
nachgewiesen. Ferner sind Farbreaktionen bekannt, die sich
in wässriger oder organischer Lösung vollziehen. Diese
Reaktionen werden im Reagenzglas durchgeführt.

25

30

Aus der DE-PS 29 47 459 ist eine Vorrichtung zum in-situ-
Nachweis von Niederschlägen spezieller seßhafter Kampfstoffe
aus der Gruppe der Phosphorsäureester bekannt. Diese Ver-
bindungen zeigen eine Chemielumineszenz unter Einsatz von

35

Indol, die berührungslos mittels eines optischen Detektors nachgewiesen werden kann. Für den Kampfstoff LOST versagt jedoch diese Reaktion.

05 Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine einfach durchzuführende Nachweismethode für den Kampfstoff LOST zu entwickeln.

10 Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als chemische Reagenz ein fluoreszenzfähiger Farbstoff verwendet wird, der mit Bis-(2-chlorethyl)-sulfid oder Bis-(2-chlorethyl)-imin ein Addukt bildet, das in einem anderen Spektralbereich als der Farbstoff fluoreszenzfähig ist. Vorzugsweise wird als Farbstoff ein Triphenylmethin-Farbstoff insbesondere Neutral Rot, Guinea Grün B, Lissamine Grün B
15 oder Brillant Blau R verwendet. Diese Farbstoffe werden aus wässrig/organischer oder organischer Lösung auf die Oberfläche gebracht, auf der der Kampfstoff vermutet wird. Die Menge des Farbstoffs in Lösung beträgt 0,001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

20 Erfindungsgemäß können alle Farbstoffe verwendet werden, die ein reaktives Zentrum besitzen, das LOST nucleophil oder elektrophil angreift und zersetzt oder LOST wird adsorptiv unter Konformationsänderung gebunden oder in einer Einschlußverbindung eingebaut. Dadurch verändert sich die Eigenfluoreszenz des Farbstoffes.
25

30 Die Anregungswellenlänge sollte vorzugsweise im Bereich zwischen 300 und 400 nm liegen. Die Emissionswellenlänge beträgt vorzugsweise 380 bis 500 nm. Als Lösungsmittel für den Farbstoff sind besonders geeignet Wasser/Alkohol, Wasser/Aceton- oder Wasser/Dimethylformamid-Gemische oder auch Alkohol, Aceton oder Hexan ohne Wasserzugabe. Insbesondere werden Triphenylmethin-Farbstoffe als chemische Reagenzien
35 eingesetzt.

Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

05 Neutral Rot wird zu 10^{-3} Gew.-% in Ethanol gelöst. Mit
5 μ l Sulfid-LOST wird ein Addukt erhalten, das bei An-
regung mit Licht der Wellenlänge 330 nm eine Fluoreszenz
bei 392 nm mit der relativen Intensität von 1500 ergibt.

Beispiel 2

10 Das Verfahren des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei jedoch
diesmal als Farbstoff Guinea Grün B verwendet wird. Das
Addukt zeigt bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 320 nm
eine Fluoreszenz bei 394 mit der relativen Intensität
15 von 11 700.

Beispiel 3

20 Lissamine Grün B wird zu 10^{-3} Gew.-% in 70% Wasser - 30%
Ethanol gelöst. Mit 5 μ l LOST entsteht ein Addukt, das
bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 340 nm eine Fluores-
zenz bei 470 nm mit der relativen Intensität von 810 zeigt.

Beispiel 4

25 Brillant Blau R wird zu 2×10^{-2} Gew.-% in 70% Wasser - 30%
Ethanol gelöst. Das Addukt zeigt bei Anregung mit Licht der
Wellenlänge 370 nm eine Fluoreszenz bei 455 nm mit der
relativen Intensität von 28 100.

30

35

05

10

Patentansprüche

15

20

25

30

35

1. Verfahren zum Nachweis von Bis-(2-chlorethyl)-sulfid oder Bis-(2-chlorethyl)-imin durch Zugabe eines chemischen Reagenzes auf eine Oberfläche, auf der die nachzuweisende Substanz vermutet wird, und optische Erfassung der entstehenden Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisches Reagenz ein fluoreszenzfähiger Farbstoff verwendet wird, der mit Bis-(2-chlorethyl)-sulfid oder Bis-(2-chlorethyl)-imin ein Addukt bildet, das in einem anderen Spektralbereich als Farbstoff fluoreszenzfähig ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Triphenylmethin-Farbstoff verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoff Neutral Rot, Guinea Grün B, Lissamine Grün B oder Brillant Blau R verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in wässrig/organischer oder organischer Lösung zugegeben wird, die 0,5 bis 0,001 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,01 Gew.-% Farbstoff enthält.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 84/00383

International Application No

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ G 01 N 21/64; G 01 N 31/22		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	G 01 N 21/64; G 01 N 31/22; G 01 N 21/76	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	DE, A, 2947459 (BATTELLE-INSTITUT) 27 May 1981, see pages 6,7,9, 10 -----	1
A	US, A, 3960759 (J. MALLIS) 1st June 1976, see columns 1,2 -----	1
A	US, A, 4083692 (J. EPSTEIN) 11 April 1978, see columns 1,2 -----	1
A	CH, A, 184663 (DRÄGER) 15 June 1936, see page 2 -----	1
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ³	Date of Mailing of this International Search Report ³	
20 March 1985 (20.03.85)	22 April 1985 (22.04.85)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ¹⁰	
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 84/00383 (SA 8526)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 04/04/85

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 2947459	27/05/81	None	
US-A- 3960759	01/06/76	None	
US-A- 4083692	11/04/78	None	
CH-A- 184663		None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 84/00383

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ¹		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. ⁴ G 01 N 21/64; G 01 N 31/22		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. ⁴	G 01 N 21/64; G 01 N 31/22; G 01 N 21/76	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁴		
Art ⁶	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr. ⁷
A	DE, A, 2947459 (BATTELLE-INSTITUT) 27. Mai 1981, siehe Seiten 6,7, 9,10 --	1
A	US, A, 3960759 (J. MALLIS) 1. Juni 1976, siehe Spalten 1,2 --	1
A	US, A, 4083692 (J. EPSTEIN) 11. April 1978, siehe Spalten 1,2 --	1
A	CH, A, 184663 (DRÄGER) 15. Juni 1936, siehe Seite 2 -----	1
<p>¹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen³</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ²		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ²
20. März 1985		22 AVR. 1985
Internationale Recherchenbehörde ¹		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ⁸
EUROPÄISCHES PATENTAMT		G.L.M. Krügerberg

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 84/00383 (SA 8526)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 04/04/85

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 2947459	27/05/81	Keine	
US-A- 3960759	01/06/76	Keine	
US-A- 4083692	11/04/78	Keine	
CH-A- 184663		Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82