

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 935

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2011-4**
(22) Přihlášeno: **05.01.2011**
(40) Zveřejněno: **18.07.2012**
(Věstník č. 29/2012)
(47) Uděleno: **30.03.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **11.05.2016**
(Věstník č. 19/2016)

(56) Relevantní dokumenty:
M. Rabišková a kol.: Mikrokrytalická celuloza v perorálních lékových formách, Chem.listy 101, 70-77, 2007; Nakano N. a kol.: Development of monitoring tape for phosgene in air, Talanta 42(4), 641-645, 1995.
CZ 12413 U1; CZ 8222 U1; CZ PV 2007-802 A3.

(73) Majitel patentu:
ORITEST spol. s r.o., Praha 5, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. Vladimír Pitschmann, CSc., Praha, CZ
Ing. Ivana Tušarová, CSc., Praha, CZ

(54) Název vynálezu:
Kompozitní indikační náplň do trubiček ke zjišťování fosgenu a difosgenu v ovzduší

(57) Anotace:
Kompozitní indikační náplň ke zjišťování fosgenu a difosgenu v ovzduší, která obsahuje 12 až 80 % hmotnostních mikrokrytalické celulózy, 12 až 80 % hmotnostních oxidu kovu, přednostně oxidu hořečnatého, oxidu vápenatého nebo oxidu titaničitého, 0,05 až 3 % hmotnostních 4-(p-nitrobenzyl)pyridinu a 0,1 až 5 % hmotnostních N-fenylbenzylaminu. Kompozitní indikační náplň lze použít ke konstrukci detekčních trubiček k okamžitému průkazu fosgenu (difosgenu) v ovzduší v koncentraci od 0,08 mg.m⁻³ i k jejich kontinuálnímu monitorování po dobu nejméně 180 minut.

CZ 305935 B6

Kompozitní indikační náplň do trubiček ke zjišťování fosgenu a difosgenu v ovzduší

Oblast techniky

5

Vynález se týká citlivé a stabilní kompozitní indikační náplně do detekčních trubiček ke zjišťování stopových množství fosgenu a difosgenu v ovzduší. Vynálezem se dosahuje možnosti rychlého průkazu fosgenu a difosgenu v koncentracích na úrovni hygienických limitů v pracovním prostředí i terénních podmínkách. Indikační náplň podle vynálezu umožňuje také dlouhodobé kontinuální monitorování fosgenu a difosgenu v ovzduší.

10

Dosavadní stav techniky

Pro detekci a stanovení fosgenu a difosgenu v ovzduší se používají přesné, složité a často automatizované analytické systémy, ale také jednoduché orientační a operativní metody založené zpravidla na barevných reakcích. Mezi nejběžnější jednoduché prostředky analýzy patří indikační papírky, proužky, křídý a zejména detekční trubičky, které obsahují indikační náplně s chromogenními činidly poskytujícími v přítomnosti škodliviny charakteristické zabarvení.

20

Detekce fosgenu a difosgenu je tradičně založena na reakci s *p*-dimethylaminobenzaldehydem, který v přítomnosti některých aromatických aminů poskytuje difenylmethanová nebo trifenylmethanová barviva. V analytické praxi a pro přípravu jednoduchých prostředků zvláště se používá *p*-dimethylaminobenzaldehyd v kombinaci s difenylaminem [Suchier A.: *Z. Anal. Chem.* 79, 183 (1929)], *N,N*-dimethylanilinem nebo *N,N*-diethylanilinem [Moureu H., Chovin P., Truffert L.: *Compt. Rend.* 228, 1954 (1949)], méně často s dimethyl-2-naftylaminem [Hayashi M., Okazaki M., Shinohara Z.: *J. Soc. Org. Synthes.* 12, 272 (1954)] případně s *m*-Dimethylaminofenolem [Spěvák A., Kratochvíl V.: *Chem. Prům.* 15, 682 (1965)]. K této skupině metod patří i reakce fosgenu s 4,4'-bis(dimethylamino)benzofenonem a jeho deriváty v přítomnosti *N,N*-dimethylanilinu [Linch A. L., Lord S.S., Kubitz K.A., Brunner M.R.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 26, 465 (1965)] nebo *N*-feny-1-naftylaminu [Witten B., Prostack A.: *Anal. Chem.* 29, 885 (1957)], případně reakce fosgenu s 1,3,6-nitroso-dimethylaminofenolem a *m*-diethylaminofenolem [Studing J.: *Chem. and Ind.* 1937, 225]. Reakční produkty mají žluté, zelené, modré nebo fialové zabarvení. Druhá základní skupina metod na fosgen (difosgen) je založená na reakci s 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinem a *N*-fenybenzylaminem. Tato reakce se vyznačuje vysokou citlivostí, výraznou barevnou změnou na červený reakční produkt, vysokou stabilitou činidel a relativně dobrou selektivitou. Mezi prostředky vyvinuté na bázi této reakce patří detekční křída [Witten B., Prostack A.: *Anal. Chem.* 29, 885 (1957)], detekční papírky [Dixon B.E., Hands G.C.: *Analyst* 84, 463 (1959)], ale také detekční trubičky, které obsahují směsné chromogenní činidlo ukotvené na silikagelu [Grosskopf C.: US 3 033 655 (1960)], na sklu nebo porcelánu [Pitschmann V., Halánek E., Kobliha Z.: CZ 12413 (2002) PV 2007-802; Pitschmann V.: PV 2007-802], případně aplikované ve formě roztoku umístěného ve skleněné ampulce [Olthoff U., Eichardt A., Pelzing K., Czepuck A.: DD 300 836 (1992)]. Metoda byla uplatněna i pro přípravu indikační vrstvy na fosgen/difosgen v tzv. kombinovaných víceúčelových detekčních trubičkách [Pitschmann V., Halánek E.: CZ 288 125 (2001); Pitschmann V., Orel J.: CZ 12840 (2002); Pitschmann V., Halánek E.: CZ 17643 (2007)].

35

40

45

Znamé detekční trubičky se vyznačují různou konstrukcí, způsobem použití, citlivostí a také životností (stabilitou náplně). V poslední době je hlavním trendem ve vývoji detekčních trubiček zejména snižování detekčního limitu a prodloužení stability indikační náplně. Tyto požadavky jsou zpravidla nekompatibilní. Zejména v oblasti obrany a bezpečnosti jsou požadována taková konstrukční řešení, která při zachování vysoké citlivosti umožňují i dlouhodobé kontinuální zjišťování škodlivin v ovzduší. Dosud používané indikační náplně do detekčních trubiček ke kontinuálnímu monitorování fosgenu (difosgenu) zpravidla nejsou dostatečně citlivé. Tento nedostatek do značné míry odstraňuje technické řešení podle vynálezu.

50

55

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu spočívá v novém složení kompozitní indikační náplně do detekčních trubiček ke zjišťování fosgenu a difosgenu v ovzduší, která obsahuje 12 až 80 % hmotnostních mikrokry-
 5 talické celulózy, 10 až 80 % hmotnostních oxidu kovu, 0,05 až 3 % hmotnostních 4-(*p*-nitro-
 benzy)pyridinu a 0,1 až 5 % hmotnostních *N*-fenylbenzylaminu. Kompozitní indikační náplň
 podle vynálezu obsahuje jako oxidy kovů oxid hořečnatý, oxid vápenatý nebo oxid titaničitý.

Princip je založený na reakci fosgenu (difosgenu) s 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinem za vzniku pro-
 10 duktu typu substituované močoviny, který přechází na mezochinoidní formu methinového barvi-
 va (schéma 1). Oranžové zabarvení je v přítomnosti *N*-fenylbenzylaminu zesilováno a přechází
 na červené. Zabarvení vzniká prakticky okamžitě a je stabilní několik hodin. Limit detekce dosa-
 žený trubičkou s indikační náplní podle vynálezu je 0,08 mg.m⁻³. Tento detekční limit je srovná-
 15 telný nebo nižší než u známých komerčních trubiček (tabulka 1).

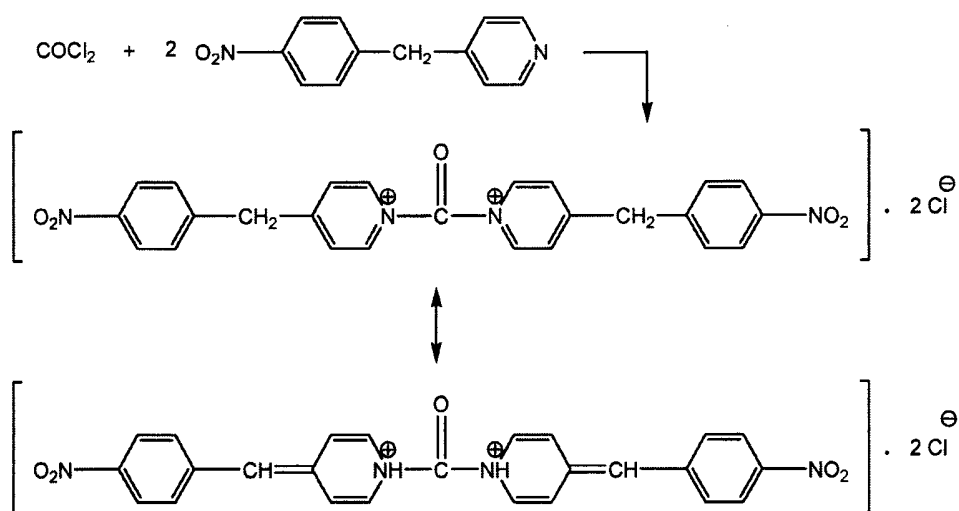


Schéma 1. Mechanismus reakce fosgenu s 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinem.

Tabulka 1. Porovnání trubičky obsahující indikační náplň podle vynálezu s trubičkami na fosgen
 nejznámějších výrobců.

Trubička	Způsob vyhodnocení	Objem vzorku, dm ³	Měřicí rozsah, mg.m ⁻³
Dräger (81 01521) ^a	Délka zóny	2 nebo 4	0,08-4
Dräger (CH 19401) ^b	Intenzita zabarvení	0,1 až 3,3	0,2-6
MSA (803949) ^b	Délka zóny	0,5 nebo 2	0,4-80
Kitagawa (146S) ^a	Délka zóny	0,1 nebo 0,5	0,4-80
Gastec (16) ^c	Délka zóny	0,1 nebo 1	0,2-80
Podle vynálezu ^a	Délka zóny	1	0,08-10

^a 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridin, *N*-fenylbenzylamin

^b *p*-dimethylaminobenzaldehyd, *N,N*-dimethylanilin

^c *p*-dimethylaminobenzaldehyd, difenylamin

Indikační náplň podle vynálezu poskytuje uživateli několik výhod. Jednotlivé částice (granule) indikační náplně vynikají mechanickou odolností a vysokou sypkostí, což umožňuje snadné plnění do obalových trubíc a upevnění vrstvy proti pohybu. Tvar a vlastnosti jednotlivých částic indikační náplně umožňují vysokou plynovou propustnost vrstvy a zároveň efektivní záchyt škodliviny a její reakci s chromogenními činidly. Indikační náplň je vysoce odolná vůči rušivým vlivům a povětrnostním podmínkám, proto je vhodná i pro detekční trubičky určené k dlouhodobému kontinuálnímu monitorování přítomnosti fosgenu a difosgenu v ovzduší. Nejkratší doba monitorování je 180 minut.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Indikační náplň na fosgen a difosgen tvoří nosič s granulemi velikosti 1,0 až 1,2 mm impregnovanými chromogenními činidly. Granule nosiče jsou připraveny ze směsi mikrokrytalické celulózy a MgO (v poměru 30:70 % hmotnostních) způsobem obvyklým pro přípravu lékových forem [Rabišková M., Haring A., Minczingerová K., Havlásek M., Musilová P.: *Chem. Listy* 101, 70 (2007)].

Navážka 100 g nosiče se impregnuje v 50 ml roztoku, který obsahuje 0,5 g 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinu a 1,0 g *N*-fenylbenzylaminu v absolutním ethanolu. Impregnovaná směs je sušena volně na vzduchu do odpaření rozpouštědla. Suchá a dokonale sypká indikační náplň má slabě nažedlé zabarvení. Je vhodná ke stanovení fosgenu (difosgenu) od koncentrace 0,08 mg.m⁻³.

Příklad 2

Indikační náplň na fosgen a difosgen tvoří kompozitní nosič s granulemi velikosti 0,8 až 1,0 mm impregnovanými chromogenními činidly. Granule kompozitního nosiče jsou připraveny ze směsi mikrokrytalické celulózy a TiO₂ (v poměru 60:40 % hmotnostních) způsobem obvyklým pro přípravu lékových forem [Rabišková M., Haring A., Minczingerová K., Havlásek M., Musilová P.: *Chem. Listy* 101, 70 (2007)].

Navážka 100 g kompozitního nosiče se impregnuje v 50 ml roztoku, který obsahuje 1,0 g 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinu a 1,5 g *N*-fenylbenzylaminu v absolutním ethanolu. Impregnovaná směs je sušena volně na vzduchu do odpaření rozpouštědla. Suchá a dokonale sypká indikační náplň má nažedlé zabarvení. Je vhodná ke stanovení fosgenu od koncentrace 0,4 mg.m⁻³.

Příklad 3

Indikační náplň na fosgen a difosgen tvoří nosič s granulemi velikosti 0,6 až 0,8 mm impregnovanými chromogenními činidly. Granule nosiče jsou připraveny ze směsi mikrokrytalické celulózy a CaO (v poměru 50:50 % hmotnostních) způsobem obvyklým pro přípravu lékových forem [Rabišková M., Haring A., Minczingerová K., Havlásek M., Musilová P.: *Chem. Listy* 101, 70 (2007)].

Navážka 100 g nosiče se impregnuje v 50 ml roztoku, který obsahuje 1,5 g 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinu a 2,0 g *N*-fenylbenzylaminu v absolutním ethanolu. Impregnovaná směs je sušena volně na vzduchu do odpaření rozpouštědla. Suchá a dokonale sypká indikační náplň má nažedlé zabarvení. Je vhodná ke stanovení fosgenu (difosgenu) od koncentrace 0,8 mg.m⁻³.

Uvedené příklady jsou pouze ilustrativní a nevyčerpávají všechny varianty možností složení kompozitní indikační náplně.

- 5 Tabulka 2. Závislost délky zabarvení indikační vrstvy na koncentraci fosgenu. Složení indikační vrstvy popisuje příklad 1. Bylo odebráno 1 dm³ vzorku kontaminovaného ovzduší pomocí ručního nasávacího zařízení Universal 86 (Kavalier Votice).

Koncentrace fosgenu, mg.m ⁻³	Délka zabarvení indikační vrstvy, mm
0,08	2
0,5	5
1,0	9
3,0	20
5,0	35

10

Příprava detekční trubičky s použitím kompozitní indikační náplně podle vynálezu byla pro účely testování následující: náplň se nasypala do skleněné obalové trubice o vnitřním průměru 5 mm tak, aby tvořila vrstvu vysokou 60 mm. Vrstva byla upevněna polyethylenovými rozváděcími tělisky. Tělo detekční trubičky bylo hermeticky uzavřeno zatavením. Bylo ověřeno, že náplň je vhodná také do kombinovaných (vícevrstvých) detekčních trubiček.

15

Koncentrace fosgenu (difosgenu) v ovzduší byla vyhodnocována vizuálně podle délky zabarvení indikační vrstvy. Typická závislost je uvedena v tabulce 2.

20

Průmyslová využitelnost

Vynález lze využít na přípravu indikační náplně vhodné do detekčních trubiček ke zjišťování fosgenu a difosgenu v ovzduší. Využití vynálezu je v oblasti jednoduché, rychlé a vysoce citlivé detekce fosgenu a difosgenu v ovzduší pracovních zařízení, při průmyslových haváriích nebo cíleném vojenském a teroristickém použití. Detekční trubičky s náplněmi podle vynálezu lze využít také pro dlouhodobé kontinuální monitorování přítomnosti fosgenu a difosgenu v ovzduší.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

30

1. Kompozitní indikační náplň do detekčních trubiček ke zjišťování fosgenu a difosgenu v ovzduší, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje 12 až 80 % hmotnostních mikrokrystallické celulózy, 10 až 80 % hmotnostních oxidu kovu, 0,05 až 3 % hmotnostních 4-(*p*-nitrobenzyl)-pyridinu a 0,1 až 5 % hmotnostních *N*-fenybenzylaminu.

35

2. Kompozitní indikační náplň ke zjišťování fosgenu a difosgenu v ovzduší podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jako oxidy kovů obsahuje oxid hořečnatý, oxid vápenatý nebo oxid titaničitý.

40

Konec dokumentu
