

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

15979

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.⁷:
G 01 N 31/22

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2005 - 17010**

(22) Přihlášeno: **20.09.2005**

(47) Zapsáno: **31.10.2005**

(73) Majitel:

ORITEST spol. s r. o., Praha, CZ

(72) Původce:

Pitschmann Vladimír, Praha, CZ

(54) Název užitého vzoru:

Trubička ke zjišťování sulfidických a dusíkových yperitů v ovzduší

CZ 15979 U1

Trubička ke zjišťování sulfidických a dusíkových yperitů v ovzduší

Oblast techniky

Technické řešení se týká detekční trubičky ke zjišťování sulfidických a dusíkových yperitů. Technickým řešením se dosahuje zkvalitnění technických prostředků chemického průzkumu a chemické kontroly v podmínkách činnosti specialistů chemického vojska, civilní ochrany a záchranné služby a při dalších úkolech zajišťování bezpečnosti státu.

Dosavadní stav techniky

Sulfidické a dusíkové yperity (tabulka 1) patří mezi zpuchřující bojové chemické látky. Jedná se o cytotoxické sloučeniny se smrtícím účinkem, které se vyznačují devastujícím, špatně se hojícím efektem na tkáň. Mechanismus působení těchto látek není dosud uspokojivě vysvětlen. Jejich analytické kontrole je věnována vysoká pozornost.

Tabulka 1. Přehled základních druhů sulfidických a dusíkových yperitů

Kód	Název	Chemický název Chemická struktura	CAS
15	H yperit	bis(2-chlorethyl)sulfid $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	505-60-2
	HD		
	Q seskviyperit	1,2-bis[(2-chlorethyl)sulfanyl]ethan $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3563-36-8
20	T kyslíkatý yperit	bis{2-[(2-chlorethyl)sulfanyl]ethyl}ether $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	63918-89-8
	HN-1 dusíkový yperit	bis(2-chlorethyl)ethylamin $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_3$	538-07-8
	HN-2 dusíkový yperit	bis(2-chlorethyl)methylamin $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-N-CH}_3$	51-75-2
25	HN-3 dusíkový yperit	tris(2-chlorethyl)amin $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_3\text{-N}$	555-77-1

Historicky první detekční trubička ke zjišťování sulfidického yperitu (H, HD) je založená na reakci s manganistanem draselným, která vede ke vzniku hnědého oxidu manganičitého [STAMPE, G. - SCHRÖTER, G.A.: Gasschutz und Luftschutz 4, 16 (1934)]. Tato redukčně-oxidační reakce byla později nahrazena reakcí s chloridem zlatitým, který v přítomnosti vodného roztoku chloraminu T poskytuje s yperitem oranžově zabarvenou adiční sloučeninu [OBERMILLER, M.: Angew. Chem. 49, 162 (1936)]. Ani tato metoda však není příliš selektivní.

Principiálně zcela nová detekční trubička ke zjišťování sulfidického yperitu (H, HD) byla zavedena v bývalé československé armádě. Obsahovala náplň na bázi silikagelu impregnovaného 4,4'-bis(diethylamino)benzofenonem a chloridem nebo bromidem rtuťnatým, jejíž žluté zabarvení se působením par yperitu měnilo na červené až hnědé [KOVÁŘ, V. - HORÁK, O. - MATOUŠEK, J.: AO CS 853/T (1962)]. Výhodou náplně byla možnost konstrukce trubičky pro kontinuální měření přítomnosti yperitu v ovzduší (až 2 hodiny nepřetržitého prosávání vzduchu), nevýhodou pak vysoký obsah toxické rtuťnaté soli a citlivost na přímé sluneční světlo.

Protože tato detekční trubička vykazuje nižší selektivitu vzhledem k rušivým účinkům četných jednoduchých sloučenin (sulfan, fosfan, amoniak), v polovině 90. let byla v Armádě ČR nahrazena novým modelem, jehož náplň místo halogenidů rtuti obsahuje soli hořčíku nebo kovů alka-

lických zemin [PITSCHMANN, V. - HALÁMEK, E.: CZ 285 895 (1999)]. Náplň se vyznačuje vysokou odolností vůči povětrnostním vlivům a přímému slunečnímu světlu, její nevýhodou je však nižší citlivost oproti klasickému modelu. Tento nedostatek byl odstraněn návrhem indikační náplně s obsahem stopového množství solí těžkých kovů jako katalyzátorů [PITSCHMANN, V. - HALÁMEK, E.: PV 2004-1017].

Pro detekci dusíkových yperitů se obvykle používají detekční trubičky založené na použití Dragendorffova činidla (HBI_4), které poskytuje oranžové zabarvení [DREVON, B.: Bull. Soc. Chim. France 1947, 330]. Metoda je skupinová, protože stejné zabarvení poskytují prakticky všechny látky s terciárním dusíkem jako jsou například alkaloidy.

Jako skupinové činidlo pro alkylační látky (sulfidické a dusíkové yperity, lewisit, fosgen, difosgen, chloracetofenon) byl navržen 4-(p-nitrobenzyl)pyridin [EPSTEIN, J. - ROSENTHAL, R.W. - ESS, R.J.: Anal. Chem. 27, 1485 (1955)], který v přítomnosti organické nebo anorganické zásady poskytuje intenzivně zabarvené produkty. Na tomto principu byla vyvinuta detekční trubička, která obsahovala nosič impregnovaný 2% roztokem komplexu 4-(p-nitrobenzyl)pyridinu s chloridem rtuťnatým nebo chloristanem hořečnatým a ampulku se zásadou, například s hydroxidem sodným, uhličitánem sodným, amoniakem nebo piperidinem [KRATOCHVÍL, V. - MARTINEK, J.: Chem. Zvesti 23, 382, (1969)]. Nevýhodou této trubičky je, že po přibližně půlroční době skladování vykazuje pozitivní barevný efekt i při slepém pokusu a ztrácí celkovou účinnost a funkčnost. Z těchto důvodů byla nedávno vyvinuta detekční trubička, jejíž indikační vrstvu tvoří silikagel s obsahem minimálně 10 % 4-(p-nitrobenzyl)pyridinu a ampulku s chloristanem sodným rozpuštěným v 10% hydroxidu sodném [PITSCHMANN, V.: CZ 9949 (2000)]. Tato trubička se sice vyznačuje vysokou stabilitou a životností, ale na druhé straně také nižší citlivostí. Uvedený nedostatek odstraňuje navrhované technické řešení konstrukce a složení detekční trubičky ke zjišťování sulfidických a dusíkových yperitů.

Podstata technického řešení

Podstatou technického řešení je úprava složení indikační náplně pro detekční trubičku ke zjišťování sulfidických a dusíkových yperitů v ovzduší, která je tvořena inertním pórovitým nosičem, nejlépe silikagelem, s vysokým obsahem imobilizovaného komplexu 4-(p-nitrobenzyl)pyridin/chloristan hořečnatý.

Vysoká koncentrace chromogenního komplexu zajišťuje stabilitu reakčního prostředí a životnost náplně. Rovněž nedochází k rušivým vlivům při detekci. Přítomnost vázaného chloristanu hořečnatého navíc zajišťuje vyšší citlivost detekce oproti náplni se samotným 4-(p-nitrobenzyl)pyridinem.

Detekční trubičkou lze spolehlivě zjistit přítomnost sulfidických a dusíkových yperitů minimálně o koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ v ovzduší vznikem modrého zabarvení. Podobné zabarvení však poskytují i některé další alkylující nebo acylující látky, například organofosfáty nebo dimethylsulfát. Benzylbromid poskytuje fialové, fosgen a difosgen červené zabarvení.

Příklady provedení

Detekční trubička je zatavená skleněná trubice, která obsahuje indikační vrstvu a skleněnou ampulku s obsahem detekčního roztoku. Indikační vrstva je proti pohybu zajištěna polyethylenovými nebo skleněnými tělísky, která umožňují průtok vzduchu. Tato tělíska jsou doplněna sítěmi z polyamidové tkaniny nebo tampóny ze skelné vaty.

Indikační vrstva obsahuje silikagel o velikosti zrn 0,4 až 0,9 mm, který je impregnován chromogenním komplexem. Impregnační roztok se připraví následujícím způsobem: 10 g 4-(p-nitrobenzyl)pyridinu a 10 g bezvodého chloristanu hořečnatého se rozpustí v 40 ml absolutního ethanolu a roztok se intenzivně míchá po dobu 60 minut. V průběhu míchání je nutné zamezit přímému vlivu světelného záření. Výsledkem míchání je vznik rosolovité substance, která se doplní absolutním ethanolom na objem 100 ml. V průběhu impregnace se na 100 g vyčištěného a aktivova-

ného silikagelu použije 100 ml impregnačního roztoku. Takto získaná směs se suší volně na vzduchu do sypkého stavu, do konstantní hmotnosti. Obsah ethanolu po vysušení musí být nižší než 10 % hmotnostních hotové náplně.

5 Roztok do ampulky se připraví postupným rozpouštěním 200 g bezvodého chloristanu sodného v 100 ml 10% roztoku hydroxidu sodného ve směsi voda-ethanol (95 : 5).

Uvedený příklad je pouze ilustrativní a nepostihuje všechny možnosti složení detekční trubičky.

10 Připravené náplně lze uchovávat v hermeticky uzavřených nádobách bez přístupu světla nebo rovnou plnit do detekčních trubiček. Po odběru toxické látky a záchytu na nosiči se rozdrtí ampulka a její obsah pečlivě setřepe na indikační vrstvu, která v závislosti na koncentraci škodliviny poskytuje světle modré až intenzivně modré zabarvení.

Průmyslová využitelnost

Detekční trubička ke zjišťování sulfidických a dusíkových yperitů podle vynálezu je použitelná ve vojenství, při implementaci Úmluvy o zákazu chemických zbraní, při monitorování životního prostředí nebo kontrole dodržování zásad hygieny práce s toxickými látkami.

15

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Detekční trubička ke zjišťování sulfidických a dusíkových yperitů v ovzduší, která obsahuje indikační vrstvu tvořenou silikagelem a komplexem 4-(p-nitrobenzyl)pyridin/chloristan hořečnatý a ampulku s nasyceným roztokem chloristanu sodného v 10% hydroxidu sodném, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsah komplexu 4-(p-nitrobenzyl)pyridin/chloristan hořečnatý činí minimálně 20 g na 100 g silikagelu.

20

Konec dokumentu
