

# LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Chem. Listy 92, 149-150(1998)

## JEDNODUCHÉ STANOVENÍ BIS(2-CHLORETHYL)SULFIDU

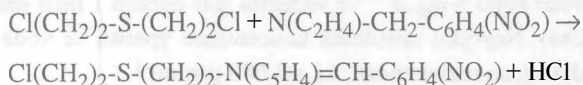
VLADIMÍR PITSCHMANN

Oritest s.r.o., Na Bělidle 21, 150 00 Praha 5

Došlo dne 16.IV.1997

Bis(2-chlorethyl)sulfid dosud patří mezi nejznámější a neúčinnější zpuchýřující bojové chemické látky. Poprvé byl použit v červenci 1917 na západní frontě německou armádou v munici „žlutého kříže“. V Německu dostal označení lost, v USA a Velké Británii mustard gas a ve Francii, Rusku a u nás yperit.

Stanovení yperitu je obvykle založeno na jeho reakcích s různými chromogenními činidly. Mezi nejznámější patří skupinové činidlo na alkylační a acylační látky 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridin (dále NBP). Při reakci, kterou popsali Epstein, Rosenthal a Ess<sup>1</sup>, vzniká nejprve kvarterní amoniová báze, která po přidavku alkalizačního činidla poskytuje červenofialové zbarvení. Jeho vznik je podmíněn zahříváním reakční soustavy až na 110 °C. Souhrnnou reakci vyjadřuje schéma:



Metoda byla několikrát modifikována a byly nalezeny i postupy, které nevyžadují zvýšenou teplotu. Kratochvíl a Martinek<sup>2</sup> vypracovali nový způsob důkazu yperitu v ovzduší s použitím trubičky obsahující silikagel impregnovaný komplexní adiční sloučeninou NBP s rtuťnatými, nikelnatými nebo hořečnatými solemi. Alkalizační činidlo umístěné v ampulce obsahuje 10 % hydroxid sodný v nasyceném vodném roztoku chloristanu sodného, případně roztoky dalších látek nebo jejich směsí (uhličitan sodný, fosforečnan sodný, hydroxid amonný, piperidin).

Tingfa, Shiguang a Moushang<sup>3</sup> uvedli metodu stanovení alkylačních látek včetně yperitu ve vodě, založenou na použití adiční sloučeniny NBP s kyselinou chloristou a na extrakci vzniklého produktu směsí toluenu s triethylaminem.

V této práci je popsána rychlá metoda detekce a semikvantitativního stanovení yperitu ve vodě a v ethanolových extraktech. Metoda je založena na použití komplexní adiční slou-

čeniny NBP s chloristanem hořečnatým adsorbované na silikagelu a extrakci reakčního produktu do chloroformu.

## Experimentální část

### Chemikálie

Pro práci byl použit bis(2-chlorethyl)sulfid čistoty minimálně 96 % (VOZ 072 Zemianske Kostolany).

Dále byl použit: 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridin 98 %, chloristan hořečnatý bezvodý, chloristan sodný, hydroxid sodný p.a. (všechno Aldrich, USA), ethanol 96 %, chloroform (Merck, SRN) a silikagel 0,5-0,6 mm čištěný kyselinou chlorovodíkovou a aktivovaný při 150 °C.

### Příprava činidla

Pevný nosič s chromogenním činidlem byl připraven podle Kratochvíla a Martinka<sup>2</sup>. Ve 20 ml ethanolu bylo rozpuštěno 2 g NBP a 2 g chloristanu hořečnatého. Po jedné hodině byl vzniklý rosolovitý produkt zředěn ethanolom na celkový objem 100 ml. Tímto roztokem bylo impregnováno 100 g silikagelu. Směs se sušila volně na vzduchu do sypkého stavu a přechovávala v prachovnici z hnědého skla.

### Stanovení yperitu ve vodě

Do zkumavky bylo nasypano 0,1 g nosiče s chromogenním činidlem (tolerance ± 15 %), přidáno 0,5 ml ethanolu a 1 ml vzorku vody zamořené yperitem. Obsah zkumavky byl důkladně promíchán a po 5 minutách stání bylo přidáno 0,2 ml alkalizačního činidla (10 % hydroxidu sodného v nasyceném vodném roztoku chloristanu sodného, t.j. asi 200 g NaClO<sub>4</sub> na 100 ml vody) a 1 ml chloroformu. Extrakce byla provedena intenzivním protřepáváním obsahu zkumavky po dobu 2 minut.

### Stanovení yperitu v extraktu

Z povrchu (kovová deska) kontaminovaného yperitem byl vzorek odebrán pomocí vatového tamponu ovlhčeného ethanolom. Tampon byl přenesen do extrakční baňky, do které bylo odměřeno 5 ml ethanolu a extrahováno intenzivním třepáním po dobu 2 minut. Obdobně byl zpracován vystřižený zamořovaný vzorek tkaniny nebo vzorek zeminy

odebraný odměrnou lžičkou. Znečištěný extrakt (zemina) byl upraven filtrací. Vzorek vzduchu byl odebrán jeho prosátím náplní umístěnou ve skleněné trubičce<sup>2</sup>. Při stanovení yperitu bylo do zkumavky nasypáno 0,1 g nosiče s chromogenním činidlem, přidáno 0,5 ml extraktu a 1 ml destilované vody. Dále bylo postupováno jako u stanovení yperitu ve vodě.

### Vyhodnocení

V případě přítomnosti yperitu ve vzorku vzniká růžové až fialové zbarvení organické vrstvy. Semikvantitativní stanovení koncentrace bylo provedeno porovnáním odstínu tohoto zbarvení s barevným etalonem. Při přípravě etalonu byla použita sada standardních roztoků yperitu v ethanolu o koncentraci 0 až 50 mg.l<sup>-1</sup>. Do zkumavky bylo přidáno 0,1 g chromogenního činidla, 0,5 ml standardního roztoku a 1 ml destilované vody. Další postup byl totožný jako při stanovení yperitu ve vzorcích.

### Výsledky a diskuse

Citlivá pevná krystalická chromogenní činidla lze připravit reakcí NBP s bromidem rtuťnatým nebo chloridem nikelnatým<sup>2</sup>. Jejich nevýhodou je však vysoká toxicita a časová náročnost přípravy (24 hodin). Podobně zdlouhavá je i preparace činidla podle čínských autorů<sup>3</sup>. Vysoce citlivé a zároveň netoxické činidlo bylo proto připraveno reakcí NBP s chloristanem hořečnatým. Výsledním produktem je viskózní substance, kterou lze po zředění impregnovat silikagel. Použitím samotného kapalného činidla nebylo při stanovení yperitu dosaženo žádoucích výsledků. Zalkalizováním reakční směsi pravděpodobně docházelo k rozpadu komplexní adiční sloučeniny a tím ke ztrátě indikačních vlastností. S činidlem adsorbovaným na silikagelu k podobnému jevu nedocházelo. Navíc stabilita takto připraveného činidla byla skladovacími zkouškami určena nejméně na dva roky.

Na výsledek testů má značný vliv typ použitého alkaliizačního činidla. 10 % roztok hydroxidu sodného způsobuje vznik intenzivně červeného zbarvení slepého roztoku a snížení citlivosti stanovení. Tento rušivý vliv lze odstranit, pokud se roztok hydroxidu sodného nasatí chloristanem sodným. Použití jiných anorganických (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) nebo organických zásad (triethylamin, cyklohexylamin, piperidin) nevedlo k dosažení srovnatelné citlivosti.

Při koncentraci yperitu ve vodě nad 100 µg.ml<sup>-1</sup> docházelo už po přidavku alkaliizačního činidla k výraznému modrému zbarvení, které po vytřepání do chloroformu

přešlo na zbarvení fialové. V nižších koncentracích dochází ke vzniku zbarvení pouze po extrakci. Výsledný produkt, jehož intenzita zbarvení je úměrná koncentraci yperitu, je stálý nejméně 60 minut (tabulka I).

Tabulka I  
Výsledky stanovení yperitu

Množství yperitu [µg]	Zabarvení	
	po přidání alkálie	po extrakci
0	žluté	bezbarvé
5	žluté	světlerůžové
10	žluté	růžové
50	žluté	červeněfialové
100	modré	intenzivně červeněfialové

Metoda je skupinová pro alkylující a acylující látky, lze jí stanovit například dusíkový yperit tris(2-chlórethyl)-amin. Naopak žádná barevná změna nebyla zjištěna při reakci s další zpuchýřující bojovou chemickou látkou lewisitem (2-chlorovinyl-dichlorarsin) a ani při reakci s benzylchloridem v koncentracích 100 µl.ml<sup>-1</sup>.

Pro svoji jednoduchost, univerzálnost a citlivost je metoda vhodná pro polní testy přítomnosti yperitu ve vodách, na povřích, v půdě i ve vzduchu. Lze jí zjistit minimálně 5µ yperitu. To odpovídá koncentraci 5 µm.ml<sup>-1</sup> yperitu ve vodě nebo 5 mg.m<sup>-3</sup> ve vzduchu (při odběru 1 litru vzduchu). Nejvyšší zjistitelná koncentrace yperitu ve vodě je dána jeho rozpustností, t.j. asi 680 µm.ml<sup>-1</sup>.

### LITERATURA

1. Epstein J., Rosenthal R. W., Ess R. J.: *Anal. Chem.* 27, 1435(1955).
2. Kratochvíl V., Martinek J.: *Chem. Zvesti* 23, 382 (1969).
3. Tingfa D., Shiguang Z., Moushang T.: *Water, Air, Soil Pollut.* 49, 63(1990).

### V. Pitschmann (*Oritest Ltd., Prague 5*): Simple Determination of Bis(2-chloroethyl) Sulfide

A sensitive method is described for the detection of chemical warfare agent yperite in water, soil, air, and on surfaces. The method is based on the reaction of yperite with the addition compound of 4-(p-nitrobenzyl)pyridine and magnesium perchlorate giving a colourless quaternary salt which becomes purple after previous treatment with an alkali.