

rálu). Relativní eliminační koeficienty byly získány měřením počátku redukce kationtů základního elektrolytu (fosfátový pufr), měřítko pro absolutní eliminaci bylo získáno měřením kademnatých iontů.

#### 4. Závěr

Z uvedeného příkladu je zřejmé, že po popsáních úpravách lze ECO-TRIBO polarograf použít pro měření *i-t* křivek na rtuťové kapkové elektrodě a tedy také pro získání eliminačních polarogramů. Experimentální příklady prakticky ukazují rozlišení reverzibilního a ireverzibilního elektrodového děje a rozšíření rozsahu pracovního potenciálu do negativní oblasti.

*Tato práce byla vykonána v rámci postgraduálního pobytu pod vedením Doc. RNDr. O. Dračky, DrSc. a s podporou grantu č. 203/94/0520 Grantové Agentury ČR.*

#### LITERATURA

1. Dračka O.: Collect. Czech. Commun. 51, 288 (1986).
2. Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 296, 405 (1990).
3. Kořenek K., Trnková L., Dračka O.: Chem. Papers 44, 527 (1990).
4. Polaro 4 (firemní dokumentace) verze č. 14, W & H v.o.s., Praha 1994
5. Savitsky A., Golay M.: Anal. Chem. 36, 1627 (1964).
6. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1962
7. Clark R. M.: J. R. Stat. Soc. B 39, 107 (1977).
8. Havran L.: *Diplomová práce*. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno 1992

**L. Havran** (Department of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno):  
**Implementation of Elimination Polarography on ECO-TRIBO Polarograph**

ECO-TRIBO polarograph, the polarographic system for common analytical use, was adapted for recording the so-called elimination polarograms with mercury drop electrodes. The described adaptations and programs were tested on various examples.

#### DETEKCE 2-CHLORBENZYLIDENMALONONITRILU V OVZDUŠÍ

VLADIMÍR PITSCHMANN

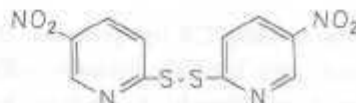
Oritest s.r.o., Na Bělidle 21, 150 00 Praha 5

Došlo dne 26.VIII. 1996

2-Chlorbenzylidenmalononitril poprvé syntetizovali v roce 1928 Corson a Stoughton<sup>1</sup>, podle kterých dostal v USA a Velké Británii kódové označení CS (ve Francii OCBM nebo CB, ve Švédsku K-62). Látka CS je považována za vysoce účinný slzotvorný iritant a respirační algogen (tj. způsobuje nesnesitelné bolesti), proto se používá v řadě zemí jako standardní policejní látka. Masově byla nasazena Spojenými státy ve válce v Indočíně. V některých armádách se dosud používá ke kontrole těsnosti ochranných masek.

Základní kolorimetrické a spektrofotometrické metody analýzy látky CS jsou založeny na stanovení malononitrilu nebo *o*-chlorbenzaldehydu jako produktů alkalické hydrolyzy této látky. Mezi nejznámější patří reakce s chloranilem<sup>2</sup> a dalšími chinony<sup>3</sup> za vzniku modrých, zelených nebo červených adičních produktů. Citlivé stanovení je založeno na reakci malononitrilu se stabilizovanými diazoniovými solemi za vzniku azobarviv<sup>4</sup>. Oxidací manganistanem draselným vznikají kyanidy, které se stanovují s využitím metody vedoucí ke vzniku polymethinových barviv<sup>5</sup>. S ninhydrinem se tvoří žlutý reakční produkt jako výsledek složitějšího oxidačně-eliminačního procesu<sup>6</sup>. Další metody jsou založeny na reakci s *m*-dinitrobenzenem za vzniku oranžového zabarvení<sup>7</sup> a s benzofuroxanem za vzniku zabarvení fialového<sup>8</sup>. S formaldehydem v prostředí koncentrované kyseliny sírové poskytuje látka CS žluté zabarvení<sup>9</sup>. Reakce s chinony<sup>10</sup>, s ninhydrinem<sup>11</sup> a další reakce s nitroprusidem sodným<sup>12</sup> byly využity i pro detekční trubičky.

V tomto článku je popsán nový způsob detekce látky CS v ovzduší detekční trubičkou založenou na reakci s chromogenním činidlem 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinem) (I).



## Experimentální část

### Chemikálie

2-Chlorbenzylidenmalononitril 98,3 %, (VOZ Zemianske Kostolany, SR). Pro kontrolu čistoty byla využita adiční reakce kyanovodíku na násobnou vazbu s titrací přebytku kyanidu draselného KCN roztokem chloridu rtuťnatého s potenciometrickou indikací bodu ekvivalence sulfidovou elektrodou<sup>13</sup>.

2,2'-Dithio-bis(5-nitropyridin) 98 % (Aldrich, USA), dimethylformamid čistý, dimethylsulfoxid čistý, ethanol 96 % (všechno Merck, NSR).

Silikagel, zrnění 0,5-0,6 mm, čištěný varem s kyselinou chlorovodíkovou a aktivovaný žíháním při 500 °C.

### Příprava detekčních trubiček

Varianta A: Skleněná trubička s vnitřním průměrem 5 mm byla naplněna aktivovaným silikagelem do vrstvy vysoké 20 mm, která byla proti pohybu upevněna sítkami z polyamidové tkaniny a rozváděcími polyethylenovými tělísky ve tvaru hvězdičky. Detekční roztok byl umístěn v zatavené skleněné ampulce a obsahoval 0,1 % roztok 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinu) v dimethylsulfoxidu. Trubička dlouhá 100 mm byla na obou koncích uzavřena zatavením.

Varianta B: Skleněná trubička byla plněna silikagelem impregnovaným 0,1 % roztokem 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinu) v dimethylformamidu. K impregnaci bylo použito 100 ml roztoku na 100 g nosiče. Náplň byla vysušena volně na vzduchu do sypkého stavu. Skleněná ampulka obsahovala dimethylsulfoxid.

### Příprava aerosolu

Aerosol látky CS byl připraven kondenzační metodou. Odměřené množství roztoku CS o známé koncentraci v ethanolu bylo odpařeno z kovového kelímku, který byl umístěn ve zkušební komoře o objemu 1 m<sup>3</sup> na topném tělese s pracovní teplotou 200 °C. Vzduch byl homogénizován pomocí ventilátoru.

### Analytická kontrola

Odběr aerosolu látky CS byl proveden do pěti promývaček v sérii (pro kontrolu účinnosti odběru), které obsahovaly po 5 ml ethanolu. K odsávání byla použita

rotační vývěva s průtokem 1 l.min<sup>-1</sup>. Po prosátí byl obsah všech promývaček slit a k 5 ml takto zhomogenizovaného vzorku bylo přidáno 1 ml 15 % roztoku hydroxidu sodného a 1 ml 1 % *m*-dinitrobenzenu v methanolu. Po 10 minutách temperování při 25 °C byla změřena absorbance při vlnové délce 450 nm. Pro kalibraci byly připraveny standardní roztoky látky CS v ethanolu o koncentraci 0,1-10 mg.l<sup>-1</sup>.

### Testování detekčních trubiček

Detekční trubičky byly testovány při různé koncentraci látky CS ve zkušební komoře. Vzduch byl prosáván rotační vývěvou s průtokem 1 l.min<sup>-1</sup>. Po zachycení aerosolu byla rozbita ampulka a navlhčen nosič. Intenzita vzniklého zbarvení byla vyhodnocována vizuálně s ohledem na dobu prosávání a dobu od rozbití ampulky.

## Výsledky a diskuse

Metoda je pravděpodobně založena na reakci malononitrilu, který redukuje 2,2'-dithiobis(5-nitropyridin) na barevný thiol podle rovnice (7). Předpokládaný princip byl ověřen reakcí s analyticky čistým malononitrem.



Citlivost detekčních trubiček je minimálně 0,5 mg.m<sup>-3</sup> látky CS ve vzduchu při době prosávání 1 minuta (to při uvedených experimentálních podmínkách odpovídá 0,5 μg látky CS zachycené na nosiči). Vyšší citlivosti lze dosáhnout zvýšením objemu prosávaného vzduchu nebo prodloužením doby vyhodnocení po rozbití ampulky s roztokem. Limitujícím faktorem je mezní citlivost metod pro analytickou kontrolu. Základní výsledky testování uvádí tabulka I. Tyto výsledky dobře korespondují s údaji, které byly obdrženy při dávkování roztoku látky CS přímo na nosič detekční trubičky (s podmínkou, že objem tohoto roztoku byl maximálně 5 μl).

Při analytické kontrole koncentrace látky CS v komoře bylo zjištěno, že účinnost tvorby aerosolu je asi 20 %.

Uspokojivé výsledky byly dosaženy při odběru vzduchu bezprostředně po vytvoření aerosolu. Bylo ověřeno, že po 15 minutách představuje koncentrace látky CS v komoře přibližně 10 % úrovně naměřené do 1 minuty.

Vznikající žluté zbarvení je velice stabilní, trubičky si uchovávají indikační efekt i po několika hodinách. Reakce probíhá rychleji v provedení jako varianta A, kdy se sorbent

s látkou CS navlhčí roztokem chromogenního činidla v dimethylsulfoxidu. Účinnost tohoto činidla však s časem klesá. Naproti tomu výhodou provedení s impregnovaným nosičem (varianta B) je vysoká životnost prostředku. Detekční trubička vykazovala nezměněnou funkčnost i po třech letech skladování. Reakce probíhá s menší rychlostí i v prostředí dimethylformamidu. S přidavkem dalších organických rozpouštědel (např. ethanolu) citlivost i rychlost reakce výrazně klesá.

Tabulka I  
Výsledky testování detekčních trubiček (varianta B)

Dávky látky CS μg	Zabarvení náplně po rozbití ampulky	
	2 min.	5 min.
0,5	světležluté	výrazně žluté
1	výrazně žluté	intenzivně žluté
10	intenzivně žluté	intenzivně žlutěoranžové
20	intenzivně žlutěoranžové	intenzivně žlutěoranžové

Další dráždivé policejní látky chloracetofenon (látka CN) a dibenzo[*b,f*]-1,4-oxazepin (látka CR) nereagují.

Vedle thiolů rušivě působí sulfán, oxid siřičitý a kyano-oxid, které poskytují stejné zabarvení jako látka CS (v případě varianty B už před rozbitím ampulky). Z uvedeného důvodu nesmějí zejména pyrotechnické systémy obsahovat sírné sloučeniny.

Z dalších prověřovaných organických disulfidů poskytuje červenooranžové zabarvení kyselina 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoová). Naopak barevné produkty neposkytují 2,2'-dithiodipyridin, 4,4'-dithiodipyridin, 2,2'-dithiobis(benzothiazol) a 2,2'-dithiobis(1-naftylamin).

Závěrem lze konstatovat, že popsaná metoda detekce látky CS je vhodná zejména pro laboratorní testování funkčnosti policejních zásahových prostředků typu ručních granátů, průbojných střel, rozprašovačů a pro kontrolu zamořených objektů po jejich polním použití.

## LITERATURA

1. Corson B. B., Stoughton R. W.: J. Am. Chem. Soc. 50, 2825 (1928).
2. Stachlewska-Wroblowa A.: Biul. WAT. J. Dobrowskiego. 22, 109 (1972).
3. Stachlewska-Wroblowa A.: Biul. WAT. J. Dobrowskiego. 21, 105 (1973).
4. Halánek E., Koblíha Z.: Collect. Czech. Chem. Commun. 57, 1221 (1992).
5. König V.: J. Prakt. Chem. 69, 105 (1904).
6. Makles Z.: *Doktorská práce*. Varšava-Moskva 1978.
7. Issa F. M., Issa Y. M., Yossef H. R., Issa R. M.: Fresenius Z. Anal. Chem. 277, 125 (1975).
8. Haddanin M., Knalidi U., Turjuman N., Ghougassian R.: Anal. Chem. 46, 2072 (1974).
9. Spasov G., Stoev S., Ivanov I., Georgiev V., Nikolova G.: Chim. Ind. (Sofia) 49, 109 (1977).
10. Wiacek K., Makles Z.: PL 83 474 (1976).
11. Eichardt A., Olthoff V., Friedel B.: DD 299 087 (1992).
12. Klusáček L., Kovář V.: Civilní obrana 2, 62 (1979).
13. Halánek E., Souček J.: Civilní obrana 2, 75 (1986).

### V. Pitschmann (*Oritest s.r.o., Prague*): **Detection of 2-Chlorobenzylidenemalononitrile in Air**

The method of colorimetric detection of 2-chlorobenzylidenemalononitrile (CS agent) in air by means of 2,2'-dithiobis(5-nitropyridine) has been described. The sensitivity of detector tubes is very high: yellow colouration appears from 0.5 μg CS absorbed from the passing air sample.