10

AKADEMIA SZTABU GENERALNEGO

im. gen. broni K. Świerczewskiego

KATEDRA Nr 3

715

Biblioteka Szkoleniowa ASG
Nr ewid. 021909
im. gen. broni K. Świerczewskiego

Egz. Nr 1

kpt. mgr Zbigniew MAKLES

WYKRYWANIE I OZNACZANIE BOJOWYCH ŚRODKÓW TRUJĄCYCH

Biblioteka Szkoleniowa ASG
Nr ewid. P/2688
im. gen. broni K. Świerczewskiego

*26677

ARCHIWUM
BIBLIOTEKI SZKOLENIOWEJ
AKADEMII SZTABU GENERALNEGO
im. gen. broni K. Świerczewskiego
*26677

26677

1960

10

AKADEMIA SZTABU GENERALNEGO
im. gen. broni K. Świerczewskiego

KATEDRA Nr 3

Biblioteka Szkoleniowa ASG
Nr ewid. 021909
im. gen. broni K. Świerczewskiego

715

Egz. Nr 1

kpt. mgr Zbigniew MAKLES

WYKRYWANIE I OZNACZANIE BOJOWYCH ŚRODKÓW TRUJĄCYCH

Biblioteka Szkoleniowa ASG
Nr ewid. P/2688

26677

ARCHIWUM
BIBLIOTEKA SZKOLENIOWA
AKADEMII SZTABU GENERALNEGO
im. gen. broni K. Świerczewskiego
26677

26677

1960

AKADEMIA SZTABU GENERALNEGO
im. gen. broni K. Świerczewskiego

KATEDRA Nr. 3

1

Przekl. pod 12357 II

kpt. mgr Zbigniew MAKLES

WYKRYWANIE
I OZNACZANIE BOJOWYCH ŚRODKÓW
TRUJĄCYCH

Biblioteka Szkoleniowa ASG
im. gen. broni K. Świerczewskiego
021909
Inwid.

ARCHIWUM
BIBLIOTEKI SZKOLENIOWEJ
AKADEMII SZTABU GENERALNEGO
im. gen. broni K. Świerczewskiego
26677

REMBERTÓW - 1960 r.

S P I S R Z E C Z Y

1. WSTĘP

2. SPOSOBY WYKRYWANIA I OZNACZANIA BST

3. WYKRYWANIE I OZNACZANIE BST O DZIAŁANIU PARZĄCYM

- Iperyt siarkowy
- Iperyt azotowy
- Lizyt

4. WYKRYWANIE I OZNACZANIE BST O DZIAŁANIU PARALITYCZNO-ODRUCHOWYM.

- Tabun etylowy
- Sarin
- Soman

5. WYKRYWANIE I OZNACZANIE BST O DZIAŁANIU OGÓLNOTRUJĄCYM I DUSZĄCYM.

- Cyjanowodór
- Chlorocyjan
- Bromocyjan
- Metyloldwuchloroarsyna
- Etyloldwuchloroarsyna
- Fenyloldwuchloroarsyna

- Fosgen
- Dwufosgen
- Oksym fosgenu

6. WYKRYWANIE I OZNACZANIE BST O DZIAŁANIU ŁZAWIĄCYM I DRAŻNIĄCYM

- Chloroacetofenon
- Bromocyjanek benzylowy
- Chloropikryna
- Bromoaceton

- Adamsyt
- Dwufenylochloroarsyna
- Dwufenylocyjanoarsyna

7. WOJSKOWE ŚRODKI ROZPOZNANIA ARMII OBCYCH

8. AUTOMATYZACJA METOD WYKRYWANIA ST

9. ZESTAWY ROZPOZNANIA CHEMICZNEGO

- Przyrząd Chemika Zwiadowcy RCHR- 54
- Polowe Laboratorium Chemiczne PLCh -54
- Samochodowe Laboratorium Chemiczne AL -3

10. PYTANIA KONTROLNE

11. LITERATURA.

1. W S T Ę P :

Bojowe środki Trujące /skrót BŚT/ są to związki chemiczne przeznaczone do obezwładnienia siły żywej nieprzyjaciela, sparaliżowania, zastraszenia odległych rejonów tylnych, dezorganizacji transportu i zaopatrzenia.

Zaliczone się je razem ze Środkami Dymotwórczymi i Zapalającymi do grupy Bojowych Środków Chemicznych /skrót BŚCh/, stanowiących odrębny rodzaj broni tzw. broń chemiczną.

BŚT / zwane w skrócie ŚT- środki trujące/ używane stosowane w postaci płynnej, stałej i gazowej. Zatrucia wywołane nimi mogą mieć charakter krótko- trwały lub długo - trwały.

Istnieje szereg podziałów ŚT. W zależności stosuje się podział klimiczny i taktyczny.

W podziale klimicznym odróżniamy cztery zasadnicze grupy:

1. ŚT o działaniu parzącym /typ Iperytu/
2. ŚT o " ogólnotrującym /typ cyjanowodoru/
3. ŚT o " duszącym / typ fosgenu/
4. ŚT o " łzawiącym /typ chloroacetofenonu/
5. ŚT o " drażniącym /typ adamsytu/
6. ŚT o " paraliżująco-drgawkowym /typ tabunu/

W podziale taktycznym określającym ŚT opiera jest na ich trwałości i taktycznemu w użyciu. Stąd odróżniamy:

1. Trwałe środki trujące / BŚT - typ Iperytu/
2. Nietrwałe środki trujące/ BŚT- typ cyjanowodoru/

Zagadnienie wykrywania i likwidacji ŚT jest w obecnej chwili jednym z najważniejszych problemów Wojsk Chemicznych, ze względu na ich wielostronne oddziaływanie na organizmy żywe.

Przed nad wykrywaniem i oznaczaniem ŚT skoncentrowane są w kierunku opracowania metod pozwalających w szybki i niezawodny sposób określić charakter i stężenie zastosowanego ŚT.

Z uwagi na sposoby rozpoznawania SP i ich właściwości, wykrywanie i identyfikacja idą w kierunku zmniejszenia metod do:

- szybkiego wykrywania SP o podłożu
- szybkiego i miejscowego wykrywania i oznaczania SP w pobranych próbkach.

Z tych względów rozpoznanie większości związków wymaga wykonania specjalnej ekspertyzy tzw. Zestawy rozpoznania Chemicznego, opracowujące w możliwie lub większym stopniu stawiane im wymagania.

2. SPOSOBY WYKRYWANIA I OZNACZANIA BWC

W Związku Radzieckim i Krajach Demokracji zestawami rozpoznania są [1].

- Przyrząd Chemiczny Zwiadowczy PChR
- Polowe Laboratorium Chemiczne PCHL
- Samochodowe Laboratorium Chemiczne AL

względnie ich modyfikacje.

W Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej zestawami tymi są [10]:

- Samoindykator /Kit Chemical Reagent Detector M-9, M-9-A1/
- Polowe Laboratorium Chemiczne / M-18/
- Ruchome Laboratorium Chemiczne
- Zestaw /stacjonarne /Laboratorium Chemiczne.

Wspomniane zestawy przy wykrywaniu i oznaczaniu BT posługują się różnymi metodami i sposobami z których najczęściej znajdują zastosowanie:

1. Test papierowy [1,2,3,4,5,6,7,19,20,21]
2. Proszek wskaźnikowy [1,2,4,8,9,10]
3. Test kredkowy [11,12]
4. Rurki wskaźnikowe [1,2,4,7,13,14,15,16,17,18]
5. Chemikalia chemiczne.

- T e s t papierowy jest skrawkiem bibuły nasyconej odczynnikiem chemicznym reagującym barwnie na środki bojowe.
  Stosowany bywa przeważnie w siatce i gazach BT. Czułość testu wysoka.
- Proszek wskaźnikowy jest mieszaniną odpowiedniego gatunku nośnika /np. kreda strącona, ziemia okrzemkowa/ i wskaźnika /najczęściej barwnika organicznego/. Proszek w zetknięciu z cieczą BT zmienia zabarwienie. Najczęściej zmiana barwy następuje po rozpuszczeniu się barwnika w cieczy BT.

Proszki zalicsone są do tzw. grupowych indykatorów tj. takich które reagują charakterystycznie z pewną grupą SH.

- T e s t kroplowy jest podobnie jak proszek mieszaniną nośnika i odpowiedniego barwnika lub związku chemicznego sprzężonego pod działaniem w formie pastyli. Krople w zależności od wchodzących w nie związków, wg wykrywać pary i krople ST. Niektóre z nich są bardzo czułymi indykatorami ST.

- K a r t k i wskaźnikowe są najczęściej stosowanym testem ST, ze względu na ich wielką czułość wynikającą z charakteru nośnika. Bywają to przeważnie szkliste lub wykonane z tworzywa sztucznego długie cylindry wypełnione sproszkowanym nośnikiem / najczęściej krzemionką aktywowaną/, na którym naniesiony jest odczynnik. Indykacja polega na zmianie barwy przez kartkę i porównaniu powstałej barwy z wzorcem.

- O d c z y n n i k i chemiczne stosowane bezpośrednio do wykrywania i oznaczania ST, stosowane są w postaci roztworów wodnych, alkoholowych itp. Przeważnie znajdują się w wyposażeniu polowych, samochodowych i stacjonarnych laboratoriów chemicznych. Z ST dają zabarwione barwne, osady lub inne charakterystyczne reakcje.

3. WYKRYWANIE I OZNACZANIE BST O DZIAŁANIU PARZĄCYM

Związki chemiczne takie jak: dwuchloroetylosiarczek /iperyt siarkowy/, trójchlorotrójetyloamina/iperyt azotowy/, chlorowinylodwuchloroarsyna /lizyt/, po skutek specyficznego działania na skórę powodującego oparzenia zostały w podziale klinicznym zaliczone do grupy związków bojowych o działaniu parzącym.

IPERYT SIARKOWY - WYKRYWANIE I OZNACZANIE

Iperyt siarkowy $S/CH_2CH_2Cl/_2$ - dwuchloroetylosiarczek /nazwa niemiecka - lost, gruneralost, gelbkreuzstoff, angielska musztardowy gaz, amerykańska - HD gas, rosyjska-iprit/, jest cieczą olejstą, o charakterystycznym zapachu olejku gorczycznego /zapach musztardy/. Temperatura wrzenia iperytu przy normalnym ciśnieniu wynosi 218°C, temperatura krzepnięcia 14,4°C.

Minimalna ilość iperytu wywołująca oparzenie skóry wynosi 0,01 mg/cm^2 1/, stężenia 0,3 mg/l przy ekspozycji 2 min, jest śmiertelna.

Iperyt siarkowy można zidentyfikować na podstawie charakterystycznego zapachu, dokładnych oględzin obiektów i terenu, oraz reakcjami chemicznymi.

Obecność iperytu sygnalizowana jest charakterystycznym zapachem musztardy już przy stężeniu 0,001 mg/l powietrza.

Na miejscach skażonych iperytem siarkowym widać ciemne plamy, roślinność traci barwę i więdnie. Oczywiście nie jest to pewnym dowodem obecności iperytu, mogą jednak w tego faktu wynikać pierwsze wskazówki co do rodzaju użytego BS.

Wykrywanie obecności iperytu siarkowego przy pomocy papierków wskaźnikowych jest bardzo proste. Wystarczy zwilżyć papierek kropią BS i zaobserwować zmianę barwy porównać z wzorem.

Istnieje kilka rodzajów papierków, najważniejsze z których podaje tabelka Nr. 1.

P a p i e r k i wskaźnikowe

T A B E L K A 1

Lp.	Rodzaj odczynnika	Zabarwienie	
		przed	po reakcji z ST
1.	Lakmus	niebieskie	czerwone
2.	Keton Michlera	żółte	czerwone
3.	Czerwień Sudanowa i ciekrzek kadmu	żółte	żółto-zielone
4.	Fiolet pinacyjanol	różowe	jasno-niebieskie
5.	Fiolet pinachromowy	różowe	jasno-niebieskie
6.	Jodoplatynian sodowy	jasno-żółty	niebieskie
7.	Czerwień Kongo i chlorawina 2	czerwone	niebieskie
8.	Chryzofenina G extra	ceglasto-pomarańczowe	czarne
9.	Azotan ceru lub toru	białe	białe dymy

Omówienie reakcji wykrywania iperytu siarkowego papierkami wskaźnikowymi zebranych w tabelce nr. 1

1. Reakcja z papierkiem lakmusowym.[1]

Skrawek bibuły nasyca się 1% roztworem lakmusu i suszy w atmosferze wolnej od par kwasów. W przypadku obecności iperytu lub produktu jego rozpadu /HCl/, niebieska barwa papierka przechodzi w czerwoną. Reakcja nie specyficzna. Dają ją wszystkie roztwory kwaśne.

2. Reakcja z papierkiem nasyconym Ketonem Michlera[2].

Alkoholo-benzenowy /1:1/ roztwór Ketonu Michlera /tetrametylo p-diaminobenzofenon/ miesza się z alkoholowym nasyconym roztworem sublimatu /chlorek rtęciowy/, w stosunku 1:1 i tą mieszaniną nasyca się trzykrotnie bibułę. Pod działaniem ciekłego iperytu powstaje czerwone zabarwienie. Papierek ten znajduje się na wyposażeniu WChI i AL pod nazwą KM-1.

3. Reakcja z papierkiem nasyconym czerwienią cudowną i siarczkiem kadmowym [3].

Z czerwieni sudanowej i siarczku kadmowego oraz wody przygotowuje się papkę, którą pokrywa się skrawki bibuły. Pod działaniem ciekłego iperytu powstaje żółto-zielone zabarwienie. Reakcja nie specyficzna.

4. Papierek nasycony ftaleinofenolem.

Papierek nasycony 0,02% alkoholowym roztworem ftaleinofenolu z dodatkiem 0,1% roztworu kwasu chloropalladowego pod działaniem iperytu zmienia zabarwienie z różowego na niebieskie. Czułość 0,15 ug/ l iperytu. Reakcja specyficzna. Czułość można zwiększyć jeżeli przed reakcją zwilży się papierek benzeliną.

5. Reakcja z papierkiem nasyconym fioletem pirokatechinowym.

0,02% alkoholowym roztworem fioletu pirokatechinowego nasyca się skrawki bibuły. Wysuszone zwilża się 0,1%

roztworem kwasu chloropalladowego. Pod działaniem par iperytu różowy papierek niebieszczeje. Reakcja specyficzna. Czułość 7,15 mg/l może być zwiększona przez zwilżenie papierka tetraliną.

6. Reakcja z papierkiem jodoplatynianowym.

Papierki nasycone jodoplatynianem sodowym / mieszanina jodku sodowego i czterochlorku platyny/ i przed reakcją zwilżone roztworem skrobi, z iperytem siarkowym barwią się na niebiesko. Reakcja nie specyficzna. Czułość duża.

7. Reakcja papierka nasyconego czerwienią Kongo [1,18].

1% alkoholowym roztworem czerwieni Kongo nasycae się papierki. Po przesuszeniu nakrapia się 3% chloroformowym roztworem chloraminy 2. Pod działaniem ciekłego iperytu papierek niebieszczeje. Reakcja nie specyficzna.

8. Reakcja z chryzoidyną S extra.

Ze skrobi, chryzoidyny i dwuchloroamidu kwasu benzenosulfonowego przygotowuje się klej wodny, którym pokrywa się papierki. Pod działaniem par iperytu po kilku minutach, a krople natychmiast reagują zmiana barwy oranżowo-pomarańczowej na czerwoną. Reakcja specyficzna. Czułość niewielka.

9. Reakcja z azotanem ołowiu.

Papierek nasycony 10% roztworem podwójnego azotanu ołowiu i wysuszony a następnie zwilżony alkoholowym roztworem iperytu i zapalony wydziela białe dymy SO_2Cl_2.

P r ó b y z t r u c i z n a m i.

Proszki wskaźnikowe jako indykatory nanosi się cienko w tabelce 2, umożliwia szerokie zastosowanie przy natrysku wykrywania gazu BT. Z uwagi na ograniczoność miejsca w poniższej tabelce podano zabarwienie reakcje barwne proszków z pozostałymi BT tym reagentem. Proszki nie są specyficznym testem na BT.

Często dają reakcje barwne z wielkimi zabarwionymi organicznymi np. za smarami, olejami itp.

T A B E L K A 2

Lp	S k ł a d i stosunek ilościowy w częściach	Zmiana barwy z ST			Stosowany
		iperyt siarkowy	iperyt azotowy	lusyt	
1.	Czerwień metylowa ziemia okrzemkowa	czerwona	żółto-pomarańcz.	bursztynowa	ZSRR
2.	Czerwień resi-nolowa żółcień resi-nolowa kreda zula-mowana	ciemno-czerwona	czerwono-krwista	fiolet	CSR
3.	żółcień tłuszczowa 2 granat trwały ze lu-lusa R i kreda strącona 300	żółta	żółto-pomarańcz.	bursztynowa	krajowy
4.	Benzydyna Siarczan miedziowy. Gliceryna żółcień tłuszczowa Sudan czerwony Kreda strącona Krzemionka	żółto pomarańcz	żółto pomarańcz.	fiolet	"

K r e d k i wskaźnikowe.

Znane z literatury kredki wskaźnikowe do papieru ST, wykonywane były przeważnie na zasadzie proszków wskaźnikowych, z pewnymi zmianami składników. Kredki takie dawały podobne reakcje barwne co i proszki wskaźnikowe z kroplami ST. Zaletą ich była szczególnie łatwość w użytkowaniu i mały ciężar. Opracowano kredkę wskaźnikową na zasadzie kredowego proszku wskaźnikowego o następującym składzie /2/.

żółcień tłuszczowa	0,50 gr.
Granat trwały ze lu-lusa R	0,30 gr.
Kreda strącona	100 gr.
Tylcza	450 gr.
Kaolin	450 gr.

wykazała poniższe reakcje barwne z porównywalnymi ŚT:

iperyt siarkowy	- żółte
iperyt azotowy	- żółte
lizyt	- burgundowe

Reakcje barwne na iperyty nie są specyficzne. Wszystkie smary, oleje i tłuszcze dają takie samo zabarwienie.

R u r k i wskaźnikowe.

Najczęściej polowymi indykatorami ŚT są rurki wskaźnikowe „Zestawu Rozpoznania Chemicznego PChR, PChL i AL wyposażone w bez - gazowe rurki wskaźnikowe Nr 36 oznaczone jednym żółtym paskiem - przeznaczone do wykrywania iperytu. Żel krzemionkowy rurki nasyconej jest mieszaniną roztworów alkoholowych chlorku rtęciowego i 4,4 - czterometylodwuaminobenzofenonu w stosunku 1:1. Pod działaniem par iperytu żel zabarwia się czerwono. Czułość reakcji 0,002 mg iperytu w litrze powietrza. Reakcja jest specyficzna.

O d c z y n n i k i chemiczne.

Do wykrywania iperytu siarkowego służą następujące odczynniki:

T A B E L K A 3

Lp.	Rodzaj odczynnika lub próbki	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	2.	3.	4.
1.	Jodoplatynian sodowy	niebieskie	0,002 mg
2.	Kwas selenowy	pomarańcz.	0,01 mg
3.	Kwas chlorosiarkowy	"	0,02 mg
4.	Wapno chlorowane	biały dym	100 mg
5.	Jodomiedzian potasowy odczynnik Grignarda	ciemne zabarwienie	0,02 mg
6.	Próba biezookowa	czerwone	0,1 mg
7.	Tymolftaleina odczynnik Tulla	żółte	0,003 mg/ml
8.	-naftol	zmętnienie	0,06 mg/ml
9.	Jodortęcian potasowy odczynnik Nesslera	ciemne zabarwienie	0,002 mg

1.	2.	3.	4	
10.	Jodobizmutyn potasowy odczynnik Dragendorfa	osad pomarańcz.	1,5	mg
11.	Kwas nitrozylosiarkowy odczynnik Dahlmanna	żółto-brąz.	0,2	mg
12.	Dwuetyloditiokarbaminian sodowy	osad biały	0,003	mg
13.	Chloramina B i T	osad biały		
14.	Kwas azotowy	osad biały		
15.	Tiosiarczan sodowy			
16.	Tiomocznik	czerwone		

XV. Omówienie reakcji wykrywania iperytu siarkowego z zestawionych w tabelce 3

1. Reakcja z jodoplatynianem potasowym, [1, 2, 3, 19, 20, 21]

Iperyt siarkowy w reakcji z wodnym roztworem jodoplatynianu sodowego w obecności skrobi jako składnika daje na skutek wydzielania się metalicznego jodu, zabarwienie od czerwono fioletowego do intensywnie niebieskiego.

Ogrzewanie przyśpiesza reakcję. Czułość 0,002 mg SF.

2. Reakcja z kwasem selenowym [4, 22].

1% roztwór kwasu selenowego w 50% kwasie siarkowym daje pod działaniem iperytu siarkowego reakcję barwną skutkiem wydzielenia się metalicznego selenu. Reakcję przeprowadza się w temperaturze około 80°C. Wykrywalność 0,01 mg SF.

$$H_2SeO_3 + S(CH_2CH_2Cl)_2 \longrightarrow Se + H_2O + O_2S(CH_2CH_2Cl)_2$$

Powstałe czerwono-czerwone zabarwienie nie jest specyficzne dla iperytu. Podobną reakcję dają większość reduktorów (CO, H_2S, indyfit y).

3. Reakcja z kwasem chlorozłotym [1, 4, 21].

Roztwory alkoholowe iperytu w obecności kwasu chlorozłotowego przybierają barwę od pomarańczowej do różowej. Czułość reakcji 0,02 mg. Reakcja nie jest specyficzna.

4. Reakcja z węglanem chromowym [3].

Czysty iperyt zadany wapnem chlorowanym /ostrożnie możliwość wybuchu/, natychmiast zapala się z wydzieleniem białych dymów. W wyniku reakcji iperyt ulega utlenieniu na tlenki siarki i sulfony. Reakcja specyficzna lecz mało czuła.

$$S/CH_2CH_2Cl/_2 + Ca/OCl/Cl \longrightarrow O=S/CH_2CH_2Cl/_2 + CaCl_2$$

Reakcja podana wzorem chemicznym przebiega w środowisku wodnym przy dużym rozcieńczeniu.

5. Reakcja z odczynnikiem Grignarda 4,5,23,26/.

Odczynnik Grignarda jest to mieszanina rodnu jodku potasowego i siarczanu miedziowego. Przyrządza się go rozpuszczając w 200 ml wody 20 g jodku 0,7 g gumy arabskiej i 0,075 g siarczanu miedziowego. Przygotowany odczynnik reaguje z iperytem siarkowym dając zależnie od stężenia żółty osad.

Reakcja specyficzna. Wykrywalność 0,02 mg iperytu.

$$2\ CuSO_4 + 4\ KJ \longrightarrow Cu_2J_2 + 2\ K_2SO_4 + J_2$$

$$Cu_2J_2 + 2\ KJ \longrightarrow K_2/Cu_2J_4/$$

$$S/CH_2CH_2Cl/_2 + K_2/Cu_2J_4/ \longrightarrow 2\ KCl + Cu_2J_2 \cdot /S/CH_2CH_2J/_2$$

6. Reakcja siarczkowa 1/.

Na szkiełko zegarkowe zanieść kilka kropel alkoholowego roztworu iperytu i wrzucić do niego 3-4 skrawki sodu, oczyszczonego od tlenków i osuszonego z nafty lewarkiem bibuły. Po zakończeniu się burzliwej reakcji do mieszaniny dodać 2-3 krople 1% roztworu nitroprusydku sodowego. Pojawienie się intensywnego czerwono-fioletowego zabarwienia świadczy o obecności siarki z tym sodem i iperytu. Przebieg reakcji sumarycznie można przedstawić schematem:

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + H$$

$$S/CH_2CH_2Cl/_2 + 2\ H \longrightarrow \underset{H}{\overset{H}{S}}/CH_2CH_2Cl/_2$$

$$HSCH_2\ CH_2Cl + CH_2 = CH_2 + HCl$$

$$HSCH_2CH_2Cl + 2\ H \longrightarrow \underset{S}{\overset{H}{HSCH_2}}\ CH_2Cl$$

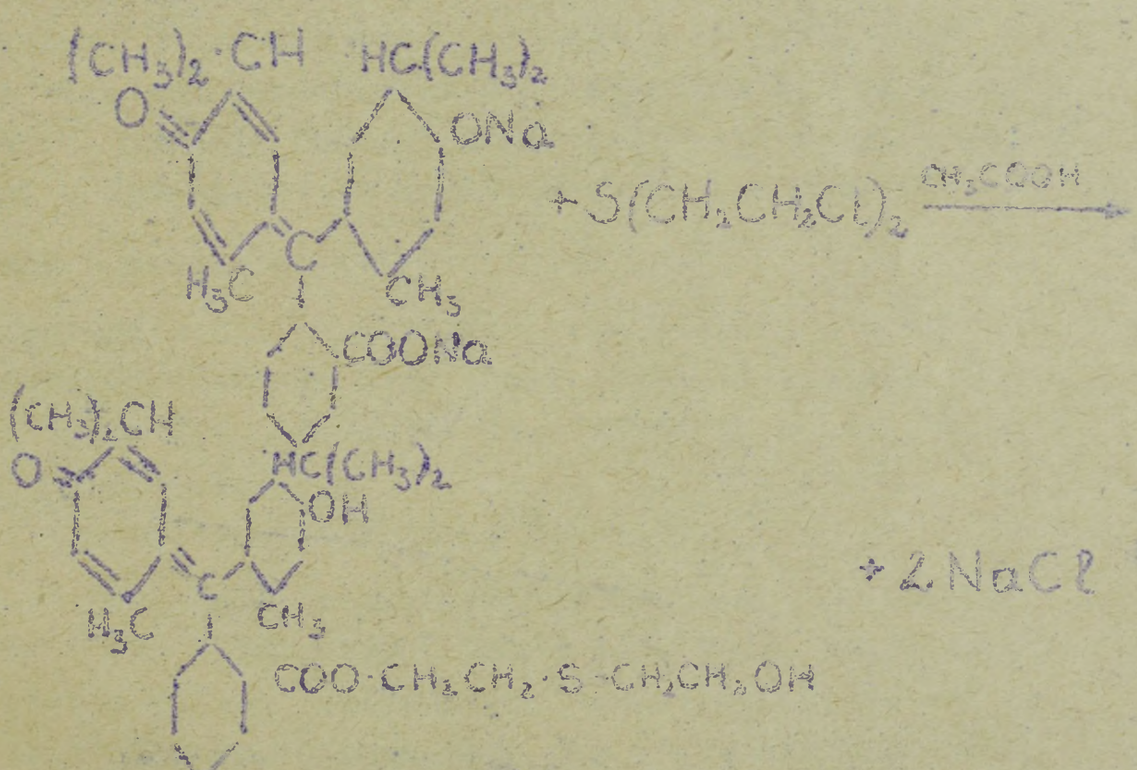
$$H_2S + CS_2 = CH_2 + HCl$$

$$H_2S + Na_2/Fe(CN)_5 NO/ \xrightarrow{NaOH} Na_4/Fe(CN)_5 NOS/ + 2\,H_2O$$

Reakcja nie jest specyficzna. Dają ją większość związków zawierających siarkę /np. sulfonal/. Wykrywalność 0,1 mg w ml.

7. Reakcja z tymoloftaleiną 1,23/.

Do 1 ml alkoholowego roztworu iperytu dodaje się 1 ml 0,1% alkoholowego roztworu tym-oliftaleiny/odczynnik Ty-13%/. Całość uzupełnia się do 3 ml alkoholem etylowym i podgrzewa przez 20 minut w temperaturze 80°C na łaźni wodnej. Po ochłodzeniu całość zakwasza się kilkoma kroplami kwasu octowego lodowatego i wstrząsa. W obecności iperytu powstaje żółte zabarwienie. Przebieg reakcji przedstawia poniższy schemat:



Reakcję tą wykryć można 0,001 mg/ml iperytu.

8. Reakcja z β - naftolem 3,21/.

Przez świeżo przygotowany alkoholowy roztwór β -naftolu w 0,1 n wodorotlenku sodowym przepuszcza się pary iperytu. W wyniku powstawania dwumerkaptyloetanu powstaje zmętnienie. Czułość reakcji 0.05 mg.

9. Reakcja z odczynnikiem Desgreesa 26/.

Odczynnik Desgreesa jest to mieszanina chlorku rtęciowego i jodku potasowego w ilościach 10,1 g chlorku i 26,5g jodku w 100 ml wody. Powstały jodortęcian potasowy aktywuje kroplą 1% czterochlorku platyny; jest specyficznym odczynnikiem na iperyt. Powstały osad ma barwę żółtą. Reakcja przebiega według schematu:

$$HgCl_2 + 4KJ \longrightarrow K_2[HgJ_4] + 2\ KCl$$

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 + K_2[HgJ_4] \longrightarrow (JCH_2CH_2)_2S,HgJ_2 + 2\ KCl$$

10. Reakcja z odczynnikiem Dragendorfa[4,26/.

Podobnie jak i odczynnik Desgreesa przygotowuje się roztwór jodobizmutanu potasowego/odczynnik Dragendorfa/. W wyniku reakcji z iperytem powstaje czerwono-brunatny osad.

11. Reakcja z odczynnikiem Dehlmanna [4/.

Kwas siarkowy z tlenkami azotu tworzy tzw. kwas nitrozylosiarkowy $(HSO_2 \cdot ONO)$, nazwany nazwę odczynnika Dehlmanna. Odczynnik ten w reakcji z iperytem daje żółto-brązowe zabarwienie przy stężeniu 0,5 mg iperytu w próbce. Czułość reakcji można zwiększyć rozpuszczając iperyt w czterochlorku węgla. Reakcja nie specyficzna.

12. Reakcja z dwuetyloditiokarbaminianem[4/.

2 % roztwór wody dwuetyloditiokarbaminianu sodowego w reakcji z iperytem daje biały osad. Reakcja nie jest specyficzna lecz bardzo czuła. Odczynnik pozwala wykryć 0,003 mg iperytu.

13. Reakcja z chloraminą B lub T[1/.

Do 5–10 ml świeżo przygotowanego 10% wodnego roztworu soli sodowej chloraminy B lub T dodaje się kilka kropli badanego związku. Całość należy dobrze wymieszać do uzyskania krzepli śl. Wytrącający się biały osad odsączyć, przemyć wodą, wysuszyć i przekrystalizować z alkoholu. W przypadku obecności iperytu temperatura topnienia otrzymanego związku z chloraminą B wynosi 107°C, z chloraminą T 149°C. Reakcja powstawania osadu przebiega następująco:

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 + C_6H_7SO_2N : NaCl$$

$$C_6H_7SO_2N \cdot S(CH_2CH_2Cl)_2 + NaCl$$

14. Reakcja z kwasem azotowym [1].

Do porcelanowej parowniczki nalać 2-3 ml kwasu azotowego /d = 1,4/ i ostrożnie mieszając dodawać kroplami badaną substancję do zupełnego rozpuszczenia się. Całość przykryć szkiełkiem zegarkowym i odstawić na 20-30 minut. Po tym czasie do parowniczki wlać około 20 ml wody. Wytrącony osad odsączyć i przekrystalizować z wody. Temperatura topnienia powstałego związku wynosi 109,5°C.

reakcja przebiega według schematu:

$$2\ S(CH_2CH_2Cl)_2 + 2\ O \longrightarrow 2\ SO(CH_2CH_2Cl)_2$$

sulfotlenek.

15. Reakcja z tiosiarczanem sodowym [27,28,29].

1% roztwór wodny tiosiarczanu sodowego w obecności iperytu po 3 godzinnym ogrzewaniu daje nierozpuszczalny biały osad. Wg Brilowa reakcja przebiega następująco:

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow S(CH_2CH_2S_2O_3Na)_2 + 2\ NaCl$$

Czułość reakcji nie podano. Reakcja nadaje się do oznaczeń ilościowych.

16. Reakcja z tiomocznikiem [24,25,30].

5% alkoholowy roztwór tiomocznika w mieszaninie z ekstraktem iperytowym i amoniakalnym roztworem azotanu niklowego daje po ogrzaniu a następnie ochłodzeniu i wyekstrahowaniu chloroformem czerwone zabarwienie. Czułość reakcji 0.04 mg.

ILOŚCIOWE OZNACZANIE IPERYTU SIARKOWEGO

Ilościowe oznaczanie iperytu siarkowego można następującymi odczynnikami:

TABELKA 4

Lp.	Rodzaj odczynnika	Sposób oznaczania	Czułość
1.	2.	3.	4.
1.	Tymolftaleina	kolorymetr.	0,002 0,001 mg/ml
2.	Siarczan srebra	nefelometrycznie	0,01 mg/ml
3.	Kwas selenowy		
4.	Dwuetyloditiokarbaminian sodowy	nefelometrycznie	0,02 mg/ml
5.	Odczynnik Grignarda	wagowo	0,1 mg/ml
6.	Azotan srebrowy	miareczkowo	

1. Oznaczanie z tymolftaleiną 1/.

Do probówki wlać 1 ml ekstraktu wodnego, eterowego lub alkoholowego, dodać 1 ml odczynnika T-135/tymolftaleiny/. Zawartość dobrze wymieszać, jeżeli nastąpi odbarwienie niebieskiej, dodajemy kilka kropli 0,5% roztworu wodorotlenku sodowego, do pojawienia się niebieskiej barwy. Probówkę z mieszaniną wstawić do łaźni wodnej o temp. 75-80°C na 20 minut. Po tym czasie wyjąć, ochłodzić i dodać 1-2 krople stężonego kwasu octowego. Zabarwienie się roztworu na kolor żółty lub pomarańczowy świadczy o obecności iperytu siarkowego. Czułość reakcji 0,001 mg/ml. Jeżeli zabarwienie jest zbyt słabe to należy dodać do roztworu 1 ml wody i 1 ml toluenu /lub cyklu/ i wstrząsnąć. Czułość dobrze wymieszać i odstawić do rozwarstwienia się. Na tle żółtej zabarwienie porównać z wzorem barwy w komparatorze. W tym celu do-wolnej próbówki komparatora przelać barwę roztworu. Intensywność jego barwy porównać z intensywnością wzorców. Na podstawie stężenia wzorca, którego intensywność odpowiada barwie badanego roztworu przeprowadzić obliczenia np.:

1. Dla ekstraktu wodnego:

Odczyt na skali komparatora odpowiada stężeniu 0,002 mg/ml
Wobec tego w 1 litrze wody znajduje się
0,002 . 1000 = 2 mg iperytu

2. Dla ekstraktu alkoholowego

Przypuśćmy, że zabarwienie próbki badanej odpowiada wzorcowi o stężeniu 0,003 mg/ml. Do wyekstrahowania SP z próbki użyto 10 ml alkoholu. Stąd w danej ilości ekstraktu będzie:

$$0,003 \cdot 10 = 0,03 \text{ mg}$$

Jeżeli badaną próbkę był np. węgiel aktywny przesłany który zanieczyszczono w celu wyciągnięcia SP z litry wody, a do wyekstrahowania z węgla SP użyto 20 ml alkoholu, przy wzorcowym stężeniu próbki badanej 0,002 mg/ml.

Stężenie śladowe w 2 l wody będzie wynosiło:

$$0,002 \cdot 20 = 0,04 \text{ mg w 20 ml alkoholu}$$

a w przybliżeniu w 2 l wody zakładając 80% ekstrakcję alkoholową.

$$\frac{0,04}{2 \cdot 0,8} = 0,025 \text{ mg/l}$$

Współczynnik 0,8 wskazuje, że ekstrakcja alkoholowa z węgla zaszła w 80 %.

3. Dla ekstraktu eterowego.

Zakładamy, że zabarwienie badanego roztworu równałoby się 0,001 mg/ ml, ze 100 ml badanej wody otrzymano 15 ml ekstraktu eterowego. Wobec tego ilość śladów w 1 ml wody będzie wynosiła:

$$\frac{0,001 \cdot 15}{100} = 1,5 \text{ mg/ ml}$$

1

to w litrze będzie 1000 razy więcej czyli 1500 mg.

4. Oznaczanie z tiosiarczanem /7,28,29/.

Do naczynka nagowego odważamy 1-1,5 g badanej substancji z dokładnością do 4 znaku po przecinku. Naważkę ilościowo przenosimy do kolby miarowej na 100 ml i dopełniamy do kreski alkoholem etylowym. Po wymieszaniu, pobieramy z kolby 2 ml roztworu do kolby kulistej z korkiem szlifowanym, dodajemy około 50 ml 0,01 n tiosiarczanu sodowego i całość ogrzewamy pod chłodnicą zwrotną w temp. ok. 30°C przez 3 godziny. Po tym czasie, kolbę chłodzimy, a nadmiar tiosiarczanu odmiareczkowujemy 0.01 n roztworem jodu.

Ilość iperytu obliczamy ze wzoru:

$$\% \text{ Iperytu} = \frac{(an - a_1 n_1) \cdot 199 \cdot 100}{b \cdot w}$$

gdzie:

a - ilość ml pobranego tiosiarczanu

n - miano tiosiarczanu

a_1 - ilość ml zużytego roztworu jodu

n_1 - miano jodu

199 - ciężar cząsteczkowy iperytu

b - ilość ml alkoholowego roztworu, pobranej do analizy

w - naważka badanej substancji.

3. Oznaczenie z kwasem selenowym 22, 23, 25/.

Reakcje ilościowe iperytu z kwasem selenowym i dwusiarczanem sodowym oraz z odczynnikiem Grignarda nie podają, ze względu na małą ich stosowalność do ilościowego oznaczania iperytu.

Oznaczanie z azotanem srebrowym 1/.

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml pobrać naważkę badanej substancji w ilości 0,2 ÷ 0,3 g, dodać 9 ml kwasu octowego lodowatego i 0,5 g stopionego i rozdrobnionego octanu potasowego. Całość ogrzać na łaźni olejowej pod chłodnicą zwrotną w temp. 140 - 145°C w czasie 20 minut. Po tym ochłodzić mieszaninę reakcyjną, rozcieńczyć niewielką ilością wody i przenieść ilościowo do kolby miarowej na 100 ml. Roztwór w kolbie miarowej zakwasić kwasem azotowym w ilości 10 ml, dodać 20 ml 0,1 n roztworu azotanu srebrowego i wymieszać. Powstały kłaczkowaty osad odsączyć. Przesącz po odrzuceniu pierwszych 10 - 15 ml pobrać w ilości 20 ml i dodać do niego 2-3 ml roztworu nasyconego żelazowo- amonowego. Nadmiar azotanu srebrowego odmiareczkować 0,1 n roztworem rodanku amonowego. Miareczkowanie prowadzić do pojawienia się czerwono-brunatnego zabarwienia.

Obliczenie procentowego stężenia iperytu w badanej próbce przeprowadzić wg wzoru:

$$\% \text{ Iperytu} = \frac{(ak - bk_1) \cdot 0,00795 \cdot 100}{w}$$

gdzie:

a - ilość ml azotanu srebrowego

k - poprawka do miana azotanu srebrowego

b - ilość ml rodanku amonowego

k_1 - poprawka do miana rodanku amonowego

0,00795 - ilość iperytu w gramach odpowiadająca 1 ml 0,1 n azotanu srebrowego

w - waga badanej próbki w gramach.

IPERYT AZOTOWY - WYKRYWANIE I OZNACZANIE

Iperyt azotowy jako BSN został otrzymany nieco później od iperytu siarkowego, a szkodliwość i pełne poznanie jego własności chemicznych i toksycznych nie zostało wyjaśnione. Stąd niekompletność charakterystycznych dla niego reakcji.

Iperyt azotowy - $N(CH_2CH_2Cl)_3$ - $\beta\beta'\beta''$ trójchlor trójetyloamina / nazwa amerykańska HN -3 (hal rozyjska - trichlortriatilamin/, jest oleistą cieczą o temperaturze wrzenia około 128°C przy 13 mm sł Hg. Temperatura zamarzania 3,9 °C. Średnie stężenie wywołujące podrażnienie błon śluzowych wynosi 0,0089 mg/l. Minimalna ilość iperytu azotowego drażniąca skórę wynosi około 0,02 mg/cm². Toksyczność iperytu azotowego jest w przybliżeniu równa toksyczności iperytu siarkowego.

Iperyt azotowy nie posiada specyficznego zapachu. W warunkach polowych zachowuje się podobnie do iperytu siarkowego dając charakterystyczne tłuste plamy itp.

Sposoby wykrywania iperytu azotowego są podobne jak przy iperycie siarkowym. Wojskowe Zastawy Rozpoznania Chemicznego wyposażone są w następujące typy i rodzaje indykatorów:

P a p i e r k i wskaźnikowe.

T A B E L K A 3

Lp.	Rodzaj odczynnika	Zabarwienie przed	Zabarwienie po reakcji
1.	Lakmus	czerwone	niebieskie
2.	Kwas pikrynowy	żółte	oliwkowe
3.	Fluoresceina	żółte	czerw.-różowe

Omówienie reakcji wykrywania iperytu azotowego papierkami wskaźnikowymi wymienionych w tabeli 2

. Reakcja z papierkiem lakmusowym 1/.
Skrawek bibuły nasycony 1% roztworem lakmusu, w obecności iperytu azotowego przyjmuje zabarwienie niebieskie. Reakcja nie specyficzna, dają ją wszystkie roztwory alkaliczne.

. Reakcja z papierkiem nasyconym kwasem pikrynowym 1/.

Mieszaninę złożoną z 1,04 g błękitu bromofenolowego w 100 ml alkoholu etylowego bezwodnego i 0,3 g kwasu pikrynowego w 20 ml alkoholu etylowego bezwodnego nasycam się papierki.
Pod działaniem iperytu azotowego powstaje czerwono-malinowe zabarwienie.

. Papierek nasycony p-nitrowandolem 1/.

Bibułę nasyca się dwukrotnie 0,33 % alkoholowym roztworem p-nitrowandolu / jodek 2,3 - dwuetylo- 6- metylo-2,4 oksyjeniny/. Wysuszone skrawki nasyca się po raz trzeci 0,7 % alkoholowym roztworem kwasu pikrynowego. Z kroplami SF powstaje czerwono- wiśniowe zabarwienie. Papierek ten znajduje się na wyposażeniu PChL i AL pod nazwą PW-770.

Reakcja barwna iperytu azotowego z proszkami wskaźnikowymi podana wyżej przy omawianiu iperytu siarkowego.

W dostępnej literaturze nie znaleziono specyficznej kredki na iperyt azotowy. Z uwagi jednak na podobne zachowanie się iperytu azotowego jak i iperytu siarkowego, należy przypuszczać, że omówione wyżej kredki będą dawały takie same reakcje barwne.

R u r k i wskaźnikowe.
Na wyposażeniu pojaz znajduje się rurka wskaźnikowa Nr 13 obwiedziona dwoma żółtymi paskami, przeznaczona do wykrywania iperytu azotowego. Rurką tą można wykryć najniższe stężenie iperytu wynoszące 0,001 mg/l. Barwa żelu po zadziałaniu SF i rozbiciu ampułki z odczynnikiem przechodzi z żółtej w czerwono- pomarańczową. Rurka nie jest

specyficzna, daje reakcję barwną z szeregiem związków zawierających azot. Dlatego wskazania zaindykowanej rzeki należy zawsze sprawdzać z wzorcem na kasecie.

O d c z y n n i k i chemiczne.

Iperyt azotowy reaguje w większej części z tymi samymi odczynnikami co iperyt siarkowy. Wynika to z podobieństwa budowy chemicznej cząsteczki.
Odczynniki dające reakcje z iperytem azotowym zebrane są w tabelce 6.

T A B E L K A 6

Lp.	Rodzaj odczynnika	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	Tiomocznik	czerwone	0,04 mg
2.	Odczynnik Dragendorffa	pomarańczowe	0,05 mg
3.	Tymelftaleina	żółte	0,004 mg
4.	Odczynnik Nesslera	pomarańczowe	0,005 mg
5.	Jodoplatynian sodowy	niebieskie	0,002 mg
6.	Kwas fosforowolframowy	czerwone	
7.	Kwas solny	osad	
8.	Kwas pikrynowy	osad	

Ogólnie reakcji na iperyt azotowy

zebranych w tabelce 6

1. Reakcja z tiomocznikiem 24,25,30/.

2 % roztwór tiomocznika w alkoholu etoksyetylowym /$C_2H_5OCH_2CH_2OH$/ miesza się z ekstraktem SP i zwonizalnym roztworem siarczanu niklawego. Całość ogrzewa się, a następnie po ochłodzeniu wytrząsa z chloroformem. W obecności iperytu warstwa chloroformowa zabarwia się na czerwono. Czułość reakcji 0,04 mg/l.

2. Reakcja z odczynnikiem Dragendorffa - jodobizmutyn potasowy 1,4,24/.

Odczynnik Dragendorffa przygotowuje się rozpuszczając 0,8 g tlenochlorku bizmutawego w 50 ml wody zakwaszonej 3-ma ml kwasu solnego. Do całości dodaje się 6,4 jodku potasowego w 30 ml wody. Całość uzupełnia się wodą do 100 ml.
1 ml roztworu zawierającego SP nadaje się 0,5 ml odczynnika.

Po kilku minutach powstaje pomarańczowe zabarwienie lub przy dużych stężeniach SŁ pomarańczowe zawiesina świadczące o obecności iperytu azotowego. Odczynnik ten znajduje się na wyposażeniu PChL i AL pod nazwą odczynnika nr 1.

$$B/B\ i\ J_4/ + N/CH_2CH_2Cl/_3 \longrightarrow B/BiJ_4/ \cdot N/CH_2CH_2Cl/_3$$

3. Reakcja z odczynnikiem T-135 /tymalftaleina/ A,25/.

Do 1 ml ekstraktu alkoholowego SŁ dodać 1 ml 0,1% alkoholowego roztworu tymoftaleiny. Całość uzupełnić do 3 ml alkoholu etylowego i podgrzewać przez 20 minut w temperaturze 75-80°C. Po ostudzeniu dodać 1 - 3 krople stężonego kwasu octowego do odbarwienia się granatowego odczynnika. W obecności iperytu azotowego roztwór przybiera barwę żółtą. Czułość reakcji 0,001 mg/ml. Odczynnik T-135 znajduje się na wyposażeniu PChL i AL pod nazwą - odczynnik nr. 7.

W celu odróżnienia iperytu azotowego od siarkowego wykonać należy następujące dodatkowe reakcje.

- Do żółto zabarwionej cieczy po przeprowadzeniu reakcji z odczynnikiem T-135, dodajemy 1 ml odczynnika fosforowolframowego, /kwas fosforowolframowy/ i 1 ml dwuchlorometanu. Całość należy dobrze wymieszać. Zabarwienie dolnej warstwy dwuchlorometanowej na kolor fioletowy lub brunatny świadczy o obecności iperytu azotowego lub jego analogów. Pojawienie się barwy żółtej świadczy o obecności iperytu siarkowego.
- Do 3 ml ekstraktu alkoholowego lub wodnego SŁ dodajemy 1 kroplę kwasu solnego lub azotu zawartość zalkalizować odczynnikiem nr 1 z PChL. Po 9 -10 minutach obserwujemy zmianę barwy. Pojawienie się czerwono pomarańczowego zabarwienia lub lekkiej zawiesiny świadczy na obecność iperytu azotowego. Reakcja nie specyficzna dają ją związki zawierające azot w cząsteczce.

4. Reakcja z odczynnikiem Wasalewa [1]:

Odczynnik Wasalewa - jodowtępian potasowy, otrzymujemy rozpuszczając w 30 ml wody 3 g jodku potasowego i 7 g dobrze sproszkowanego jodku rtęciowego oraz 15 g wodorotlenku potasowego w 30 ml wody. Całość uzupełniamy do 100 ml. Odczynnik jest zdatny do użycia po 1-2 dniach. Po tym czasie klarowny roztwór zlewamy z nad osadu i przechowujemy w ciemnej butelce. Odczynnik jest dobry jeżeli jest

bezbarwny lub lekko żółty. Wykrywanie iperytu azotowego przebiega następująco: Do 2-3 ml rozcieńczonego ekstraktu alkoholowego dodajemy około 1 ml odczynnika Nesslera. Wydzielający się pomarańczowy osad świadczy o obecności iperytu azotowego. Czułość 0,005 mg w ml.

$$2\ KJ + HgJ_2 \longrightarrow K_2[HgJ_4]$$

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 + K_2[HgJ_4] + KJ \rightarrow [NH(CH_2CH_2Cl)_3]J \cdot HgJ_2$$

5. Reakcja z jodoplatynianem 2,2%.

Iperyt azotowy reaguje z jodoplatynianem sodowym w obojętnym środowisku dając niebieskie zabarwienie. Ogrzanie przyspiesza reakcję. Czułość 0,002 mg.

6. Reakcja z kwasem fosforowolframowym 1,4/.

Do próbówki zawierającej ekstrakt badanej substancji dodać 1 ml odczynnika fosforowolframowego przygotowanego wg następującej recepty: w 10 ml rozpuścić 0,05 g kwasu fosforowolframowego i dodać 3 ml 1% kwasu solnego. W obecności 5% i 1 ml dwuchlorooctanu pojawia się fioletowe zabarwienie warstwy dwuchlorooctanowej.

7. Reakcja z kwasem solnym 1/.

Do małej parowniczki w której znajduje się 1 ml stężonego kwasu solnego, dodać kroplami mieszając badanego ekstraktu. W przypadku obecności iperytu azotowego wytrąca się osad który przekrystalizowany z benzenu i osuszony winien mieć temperaturę topnienia 135,5°C.

8. Reakcja z kwasem pikrynowym.

Do próbówki nalać 1 ml nasyconego alkoholowego roztworu kwasu pikrynowego i dodać 2-3 krople badanej substancji. Wytrącony krystaliczny osad pikrynianu odfiltrować i wysuszyć na powietrzu. Temperatura topnienia związku 136°C.

ILOŚCIOWE OZNACZANIE IPERYTU AZOTOWEGO

Najprostszym i najczęściej stosowanym ilościowym sposobem oznaczania iperytu azotowego jest reakcja z odczynnikiem T-139. Iperyt azotowy jak wspomniano wyżej daje takie same reakcje z tymi samymi odczynnikami co iperyt siarkowy. Sposób przeprowadzania oznaczenia i wyliczenie stężenia tą metodą podany jest przy oznaczaniu iperytu siarkowego.

LUIZYT - WYKRYWANIE I OZNACZANIE

Luizyt - $ClCH=CHAsCl_2$ - α chlorowinylodwuchloroarsyna /nazwa amerykańska - Lewisite, nazwa rosyjska - Luizit, angielska Lewisit/, jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia 190,2°C i temperaturze krzepnięcia - 17,2°C. Luizyt techniczny jest ciemną cieczą złożoną z trzech związków zwanych luizytem A, B, C i produktów rozpadu.

Luizyt A $ClCH=CHAsCl_2$
Luizyt B $/ClCH=CH/_2 AsCl$
Luizyt C $/ClCH=CH/_3 As$

Minimalna dawka działająca na skórę wynosi 0,01 do 0.1 mg/cm². Stężenie 1,3 mg/l przy ekspozycji 2 min jest śmiertelne [1].

Luizyt daje się zidentyfikować na podstawie zapachu i drażniącego działania par na podniebienie. Czysty luizyt posiada zapach pelargonii, jednak w warunkach polowych używany luizyt techniczny posiada charakterystyczny ostry zapach jednego z izomerów i produktów rozpadu.

W warunkach polowych luizyt wykrywa się reakcjami na:

- papierki wskaźnikowe
- proszek wskaźnikowy
- kredkę wskaźnikową
- rurki wskaźnikowe
- odczynniki chemiczne

P a p i e r y w s k a ź n i k o w e.

Wykrywanie luizytu papierkami wskaźnikowymi podano w tabelce 7.

T A B E L K A 7

Lp.	Rodzaj odczynnika lub reakcji	Zabarwienie	
		przed	po reakcji
1.	Filet krystaliczny	j.fioletowe	zielona
2.	Tioketon Michlera	j.brązowe	zielona
3.	2,4 dwunitrofenon	żółte	pomarańczowe
4.	1,2,4 dwunitrochlorobenzen		ruglatka
5.	Bromek rtęciowy	biało	żółte
6.	Kwas dwunitrostilbenodwusulfonowy	żółte	odbarwione

Lp.	Rodzaj odczynnika lub reakcji	Zabarwienie przed	Zabarwienie po reakcji
7.	m-dwunitrobenzen+ciekanik		czerwone
8.	N,N'-dwu/4 nitronaftylo/ etylenodwumina		i.purpurowe
9.	6-chloro-2-cyjano-3nitro toluen		c.purpurowe
10.	2-chloro-3,5 dwunitrotrój-fluorotoluen		niebieskie zielone
11.	Azotan srebrowy	białe	fiolet-brązowe

Omówienie reakcji na lotnych odczynnikach

w tabeli 7

1. Reakcja z papierkiem nasyconym fioletem krystalicznym[1/]. Papierek nasycony jest mieszaniną fioletu krystalicznego jodku rtęciowego i chlorku wapniowego. W reakcji z lotnymi barwi się na zielono, w obecności pozostałych nie zmienia nieblesku. Papierek ten pod nazwą PW - 1 - 75 znajduje się w wyposażeniu PChL i AL.
2. Reakcja z papierkiem nasyconym tiokotonem Michlera[2,3,32/]. Tiokoton Michlera /4,4'-bis/ dwumetyloaminą/-tiobenzofenon/ naniesiony na skrawki bibuły daje z kroplami lotnych zabarwienie zielone. Reakcja ta jest specyficzna daje ją etylodwuchlorosarsyna. Duże stężenie fosgenu zmienia barwę papierka na czerwoną.
3. Reakcja z papierkiem nasyconym 2,4 dwunitrofenolem [2,25,33/]. Skrawek bibuły nasycony alkoholowym roztworem 2,4 dwunitrofenolu, a następnie roztworem wodorotlenku sodowego, pod wpływem lotnych zmienia barwę na pomarańczową.
4. Reakcja z papierkiem 1,2,4 dwunitrochlorobenzenowym[3/]. Papierek zwilżony kolejno 1,2,4 dwunitrochlorobenzenem i wodorotlenkiem sodowym, z kroplami lotnych reagują zmieniając barwę na ceglastą.
5. Reakcja z papierkiem rtęciowym [1/]. Skrawki bibuły zwilżone 1% roztworem wodnym bromku rtęciowego pod działaniem produktu rozpadu lotnych - chlorowodorem zmieniają barwę z białej na żółtą lub brunatną. Papierek ten pod nazwą PW Nr 2 znajduje się w PChL i AL.

Reakcje przebiegają według schematu:

$$CHCl_3 + CH_3CCl_2 + 2\,H \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + 3\,HCl + H_3As$$

$$2\,H_3As + 3\,HgBr \longrightarrow 6\,HBr + Hg_3As_2$$

5. Reakcja z papierkiem nasyconym kwasem dwunitrostilbeno-dwusulfonowym 25,33/.

Zawiesi bibuły zawiesiny kwasem dwunitrostilbenodwusulfonowym w 0,2 % alkoholu etylowym pod działaniem kropli i par lutydyny zmieniają zabarwienie na czerwone. Czułość reakcji 0,03 mg H_2S, reakcja nie specyficzna, dają ją również etylo-dwuchloroarsyny.

7. Reakcja z papierkiem nasyconym - m-dwunitrobenzoilomocznikiem 25,33.

m- dwunitrobenzoilomocznik zawiesiny na bibułę zmienia barwę pod wpływem lutydyny na czerwone. Papierki nasycone się roztworem zawierającym 190 mg odczynnika w 10 ml 0,2 n wodorotlenku sodowego. Reakcja specyficzna na lutydyny.

8. Reakcja z papierkiem nasyconym N,N'-dwu/4-nitronaftalo-etyl-/-podwuamina 25,33/.

Papierek nasycony roztworem odczynnika w etylowym kwasie octowym pod działaniem lutydyny zabarwia się na purpurowo. Reakcja nie specyficzna, dają ją etylodwuchloroarsyny.

9. Reakcja z papierkiem nasyconym 6-chloro-2-cyjano-3nitro-toluenem 25,33/.

Krople i pary lutydyny działając na papierek nasycony alkoholowym roztworem odczynnika zmieniają jego zabarwienie na ciemno- purpurowe. Reakcja nie specyficzna, dają ją etylodwuchloroarsyny.

10. Reakcja z papierkiem nasyconym 2-chloro-3,5 dwunitrotrój-fluorotoluenem 25,33/.

Bibuła nasycona octanowym roztworem odczynnika daje z lutydyną niebiesko-fioletowe zabarwienie. Odczynnik przygotowuje się rozpuszczając 50 mg związku w jednym ml acetonu. Reakcja specyficzna. Etylodwuchloroarsyny dają zabarwienie jasno brązowe.

11. Reakcja z octanem srebrowym /Reakcja Gutzeita/.

Skrawek bibuły nasycony 50% wodnym roztworem octanu srebrowego z produktem reakcji lutydyny - arsenowodorem przybiera zabarwienie żółte. Czułość 0,01 γ As. Reakcja dają wszystkie związki arsenowe. Reakcja przebiega według

$ClCH = CHAsCl_2 + 8\,H \longrightarrow CH_2 = CH_2 + 3\,HCl + As_2H_3$

$AsH_3 + 3\,AgNO_3 \longrightarrow AsAg_3 + 3\,HNO_3$

Wykrywanie lizytu prosakami wskaźnikowymi i kredkami podano przy omówieniu iperytu siarkowego.

Rurki wskaźnikowe

Reakcja wykrywania lizytu rurkami wskaźnikowymi podaje tabelka 3.

T A B E L K A 3

Lp.	Rodzaj odczynnika	Zmiana zabarwienia	Czułość w mg/l
1.	Jodek potasowy	niebieskie	
2.	Piperydyna	pomarańczowe	0,005
3.	Kwas dwunitrostilbeno-dwusulfonowy	czerwone	0,03

Omówienie reakcji odczynników wymienionych w tabelce 3

1. Reakcja z jodkiem potasowym[1].

Żel krzemionkowy nasycony roztworem o składzie :
15 g jodku potasowego w 150 ml wody
0,9 g skrobi w 150 ml wody
0,24 g kwasu bursztynowego
pod wpływem par lizytu przyjmuje zabarwienie niebieskie. Reakcja nie jest specyficzna. Przy dużych stężeniach dają ją iperyt, metyloedwuchloroarsyna i fenylodwuchloroarsyna.

2. Reakcja z piperydyną [4, 39].

Żel krzemionkowy nasyca się węglanem sodowo-potasowym, a następnie roztworem przygotowanego odczynnika. Roztwór odczynnika przygotowuje się następująco:

W 5 ml gorącej wody rozpuszcza się 12,5 g tiosiarczanu sodowego, a w 8 ml wody 6,25 g siarczanu miedziowego. Roztwory te miesza się i ogrzewa aż do powstania osadu.

0,3 g suchego osadu rozpuszcza się w 15 ml wody zawierającej 15 g tiosiarczanu sodowego.

Ampułki rurek napełnia się mieszaniną o składzie: 700 ml wody zawierającej 15% wodorotlenku potasowego 50 ml piperydyny i 250 ml alkoholu etylowego. Pary luizytu zmieniają barwę żelu na pomarańczową. Czułość reakcji 0,003 mg /Ś 13/.

3. Reakcja z kwasem dwunitrostilbenodwusulfonowym 23 i 33/.

Żel krzemionkowy nasycony alkoholowym roztworem kwasu dwunitrostilbenodwusulfonowym pod działaniem par luizytu przybiera barwę czerwoną. Reakcję analogiczną daje etylodwuchloroarsyna.

Odczynniki chemiczne

Luizyt można wykryć następującymi odczynnikami:

T A B E L K A 9

Lp.	Rodzaj odczynnika	Reakcja lub barwa	Czułość
1.	Odczynnik Ilosvaya	czerwona	0,005 mg/ml
2.	Siarkowodór	żółte zmętn.	0,02 mg
3.	Tioketon Michlera	różowe	
4.	Jodan potasowy	niebieska	
5.	Azotan srebrowy	czernienie	0,01 %
6.	Hydrochinonu cieczenek	zmętnienie	0,007 mg/ml
7.	Piperydyna	czerwona	0,003 mg/ml
8.	Odczynnikm Grignarda	c.-bad	1-2 mg
9.	Bromek rtęciowy	żółto-brunatna	0,001 mg/ml
10.	Reakcja Cutacita	żółta	0,01%
11.	Chlorek miedziowy, chlorek amonowy i chlorowodorek hydroksyaminy	różowa	0,002 mg/ml

Omówienie reakcji luizytu z odczynnikami podanymi w tabelce 9

1. Reakcja z odczynnikiem Ilosvaya 1,23/.

Do próbówki wlać 3 ml wody destylowanej dodać 1-3 krople badanej substancji i 5-6 kropel 30% roztworu wodorotlenku potasowego. Krople substancji badanej barwy rozpuścić się oczekuje. Sprawdzić czy środowisko jest alkaliczne papierkiem wskaźnikowym a następnie dodać 0,5 ml roztworu siarczanu miedziowego z chlorowodorkiem hydroksylaminy /odczynnik Ilosvaya - 6 ml wody 0,1 g siarczanu miedziowego, 1 ml amoniaku, 0,6 g chlorowodorku hydroksylaminy/.

Próbkę wymieszać i odstawić na 20 minut.

Zabarwienie : roztworu za różowo lub czerwono owiadczy o obecności produktu rozpadu lizytu - acetylenu.

Reakcja przebiega w/g schematu:

$ClCH=CHAsCl_2 + 4\ KOH \longrightarrow CH \equiv CH + 3\ KCl + 3\ H_2O + KAsO_2$

$CH \equiv CH + Cu_2Cl_2 \longrightarrow CuC \equiv CCu + 2\ HCl$

Odczynnik ilościowy znajdują się na wyposażeniu PCHL'i AL pod nazwą - odczynnik nr 9. Granica reakcji 0,005 mg/ml lizytu.

2. Reakcja z siarkowodorem 1,3,31/.

Skażone lizytem powietrze przepuszcza się przez roztwór wodnysiarkowodoru. Powstające zmętnienie lub żółty osad jest niezbędnym w oterze. Granica reakcji 0,02 mg lizytu. Reakcja nie specyficzna, dają ją również pozostałe związki arsenowe. Schematycznie przebieg reakcji można przedstawić:

$ClCH=CHAsCl_2 + H_2S \longrightarrow 2\ HCl + ClCH=CHAsS$

Siarkowodór reaguje z arsynami organicznymi i nieorganicznymi dając białe i żółte osady. Obecne czerwone i brunatne osady świadczą o obecności metali ciężkich / Co, Cu, Fe, Ni, Hg itp./

3. Reakcja z tiokatonem Michlera 11/

Alkoholowy roztwór tiokatonu Michlera /4,4-bis/dwumetyloaminotiobenzofenon - w reakcji z parami lizytu daje zmianę zabarwienia z jasno brązowego na niebieskie. Reakcja nie specyficzna.

4. Reakcja z jodkiem potasowym 1/.

Roztwór 7% jodku potasowego 0,7% roztworu skrobi z dodatkiem 0,24 g kwasu bursztynowego w obecności lizytu powoduje zabarwienie niebieskie w wyniku wydzielenia się metalicznego jodu. Reakcja nie specyficzna, dają ją metyloarsenowe oraz większość reduktorów.

5. Reakcja z azotanem srebrowym w amoniaku 4/.

Pary lizytu zaabsorbowane na żelu krzemionkowym pod wpływem 3% roztworu azotanu srebrowego w 10% amoniaku, powodują zbrunatnienie żelu i roztworu na skutek wydzielania się metalicznego srebra. Stężenie wykrywalne powyżej 0,01%.

Reakcja nie specyficzna. Dają ją również bromooctan, bromooctanfenylu i chlorooctofenon.

6. Reakcja ~~z~~ siarkowodorkiem hydrochinonu 1/.

Wodny roztwór hydrochinonu nasyca się siarkowodorem. Wytrącone kryształy odsącza się i suszy na powietrzu. W obecności ługu, soli lub metali ciężkich roztwór hydrochinonowy ciemnieje lub wydziela się ciemny osad. Reakcja przebiega następująco:

$$4\ C_6H_6O_2 \cdot H_2S + 4\ H_2O \longrightarrow 4\ C_6H_6O_2 \cdot H_2O + 4\ H_2S$$

$$CH_2Cl-CHAsCl_2 + H_2S \longrightarrow 2\ HCl + Cl\ CH = CHAsS$$

Wodorosiarczek hydrochinonu znajduje się w zestawach PChL i Al pod nazwą / odczynnik nr. 3.

7. Reakcja z p-fenylenodiaminą 1,18,35/.

Pod działaniem par ługu odczynnik, sposób przygotowania którego podano przy omawianiu rurki wskaźnikowej na ług, zabarwia się pomarańczowo-czerwono. Reakcja nie specyficzna.

8. Reakcja z odczynnikiem Grignarda

Odczynnik ten w reakcji z ługiem daje natychmiast bezbarwny osad zabarwiający się. Reakcję można wykryć 1-2mg ługu. Przebieg reakcji nie znany. Próba nie specyficzna.

9. Reakcja z bromkiem rtęciowym 1/.

Badaną substancję zakwasza się silnie stężonym kwasem siarkowym, dodaje kilka kawałków cynku metalicznego wolnego od arsenu i wydzielający się gaz kieruje na papierek zwilżony 10% roztworem bromku rtęciowego. Pojawienie się żółtej lub brązowej plamy / w zależności od stężenia/, świadczy o obecności arsenu w próbce. Reakcja przebiega wg schematu:

$$CHCl-CHAsCl_2 + 6\ H \longrightarrow CH_2CH_2 + 3\ HCl + H_3As$$

$$2\ H_3As + 3HgBr_2 \longrightarrow As_2Hg_3 + 6\ HBr$$

10. Reakcja Emmerlinga

Ekstrakt wodny ługu zadaje się kilkoma mililitrami stężonego kwasu siarkowego, ogrzewa przez kilka minut w temp. około 100°C, ochładza i dodaje metalicznego cynku wolnego od arsenu. Wydzielający się arsenowodór w reakcji z octanem srebrowym naniesionym na skrawek bibuły w postaci 5% wodnego roztworu, powoduje pojawienie się żółtej plamy wskutek srebrowego.

Stężenie wykrywalne 0,01$. Reakcja przebiega wg schematu:

$$ClCH_2CHAsCl_2 + 6\,H \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + 3\,HCl + H_3As$$

$$H_3As + 3\,AgNO_3 \longrightarrow AsAg_3 + 3\,HNO_3$$

11. Reakcja z chlorkiem miedziowym, chlorkiem amonowym i chlorowodorkiem hydroksylaminy[1].

1 ml ekstraktu alko-holowego lusytu zadaje się 4-5 kroplami 30% nadtlenku potasowego, po 3 min. zakwasza kwasem solnym i dodaje roztworu odczynnika ze 9 /5 g NH Cl + 1,2 g CuCl + 3,8 g NH OH. HCl/. Zabarwienie roztworu zależnie od ilości zawartości lusytu. Czułość około 0,005 mg/ml. Odczynnik ten jest na wypowiedzenie PCh i AL.

ILOŚCIOWE OZNACZANIE LUSYTU

Ilościowo lusyt oznaczamy może następującymi odczynnikami:

T A B E L K A 10

Lp.	Rodzaj odczynnika	Sposób oznaczenia	Czułość
1.	Ług sodowy + roztwór jodu	miareczkowe wolumetryczne	
2.	Bromek rtęciowy	kolorymetryczne	0,001 mg/ml
3.			

1. Oznaczenie lusytu jako arsenianu [1].
Do rozdzielacza na 100 ml wlać 15 ml chloroformu, dodać około 0,3 g lusytu wymieszać i dodawać porcjami /4 porcje/ 20 ml 4 n wodorotlenku sodowego. Wydzielający się gaz w trakcie wytrząsania wypuszczać kranem rozdzielacza. Zawartość wytrząsać przez 5 minut przy czym od czasu do czasu otwierać kran i wypuszczać wydzielający się gaz. Po tym czasie przelać do kolby Erlenmeyera warstwę chloroformową, pozostałą warstwę wodną ponownie wytrząsać dwukrotnie z nowymi porcjami chloroformu, który dołączyć do części głównej. W warstwie wodnej w wyniku reakcji znajdują się produkty rozpadu lusytu i produkty rozkładu chlorku arsenawego w postaci arsenianu sodowego. Warstwę wodną wlać do kolby na 100 - 150 ml, zakwasić 10% kwasem solnym wlewając go bardzo ostrożnie, do odczynu lekko kwaśnego

Następnie dodać suchego kwaśnego węglanu sodowego do reakcji obojętnej wobec papierka uniwersalnego. Do tak przygotowanego roztworu dodać 8 ml chloroformu i całość miareczkować 0,1 n roztworem jodu. W czasie miareczkowania mieszać wstrząsać. Miareczkowanie należy uważać za zakończone gdy warstwa chloroformowa zabarwi się trwale na kolor jasno- różowy.

Reakcje zachodzące można ogólnie zobrazować:

$$CICH = CHAsCl_2 + 6\ NaOH \longrightarrow Na_3AsO_3 + CH \equiv CH + 3NaCl + 3H_2O$$

$$Na_3AsO_3 + J_2 + H_2O \longrightarrow Na_3AsO_4 + 2\ HJ$$

Ilość lubrytu oblicza się z równania:

$$\% \text{ lubrytu} = \frac{A \cdot F \cdot 0,01036 \cdot 100}{B}$$

gdzie:

A-ilość ml roztworu jodu 0,1 n

F-poprawka do miana jodu

0,01036 - ilość gramów lubrytu odpowiadająca dokładnie 1 ml 0,1 n roztworu jodu

B-zawartość lubrytu

Powyższą reakcję można również zobrazować za pomocą lubrytu na podstawie ilości wydzielonego gazu - acetylenu. Ilość wydzielonego acetylenu w przeliczeniu na lubryt obliczamy ze wzoru:

$$\% \text{ lubrytu} = \frac{A \cdot 4 \cdot 207,36 \cdot 100}{25,02 \cdot B}$$

gdzie:

A- ilość ml wydzielonego acetylenu

G- ciężar 1 ml acetylenu w gramach w danej temp. i ciśnieniu

207,36 - ciężar cząsteczkowy lubrytu

25,02 - ciężar cząsteczkowy acetylenu

B-ciężar naważki lubrytu.

2. Reakcja z bromkiem etylowym I/.

Do kolbki przyrządu wprowadzić około 10 ml badanej wody, którą należy zakwasić 25 ml 15% kwasu siarkowego. Następnie wprowadzić 1-2 kryształki siarczanu miedziowego i 4 kawałki cynku wolnego od arsenu. Kolbę szybko zakryć korkiem uprzednio nasyconym w papierek kadmowo-octowy./Papierek ten 2 minuty się w KOH i AlJ/. oraz watą z octanem ołowiowym. Po 30 minutach wyjąć papierek i porównać z intensywnością zabarwienia papierka

porównać ze skalą wzorcową i przeprowadzić obliczenia stężenia arsenu i luizytu. Jeżeli plama papierkowa jest słabsza od wzorca barwnego równego 0,002 mg, należy papierek zanurzyć w 10% roztworze jodku potasowego, przetrzymać 5 minut i porównać ze skalą wzorców przygotowanych z jodkiem potasowym.

Obliczenia:

Np. Do oznaczania arsenu względem arsenowodoru pobrano 30 ml wody. Po zakończeniu reakcji wydzielania się gazu intensywność papierka odpowiada stężeniu wzorcowemu 0,008 mg arsenu w próbce. Wobec tego ilość arsenu w litrze wody wynosi:

$$\frac{0.008}{30} \cdot 1000 = 0,266 \text{ mg}$$

lub w przeliczeniu na luizyt:

$$0,266 \cdot 2,7 = 0,718 \text{ mg}$$

gdzie: 2,7 -współczynnik przeliczeniowy na luizyt.

Reakcja powyższa przebiega wg schematu:

$$ClCH=CHAsCl_2 + 8H \longrightarrow CH_2 - CH_2 + 3\,HCl + H_3As$$

$$2\,H_3As + 3\,HgBr_2 \longrightarrow 6\,HBr + Hg_3As_2$$

4. WYKRYWANIE I OZNACZANIE BST O DZIAŁANIU PARALITYCZNO-DRGAWKOWYM

Przed II wojną światową oraz w czasie wojny Niemcy prowadzili intensywne badania nad otrzymywaniem nowych, silnych insektycydów. Z syntetyzowane związki o przyjętej nazwie tabun, sarin i soman okazały się wysoce toksycznymi także dla organizmów ciepłokrwistych i z tego to względu zostały zaliczone do grupy BST.

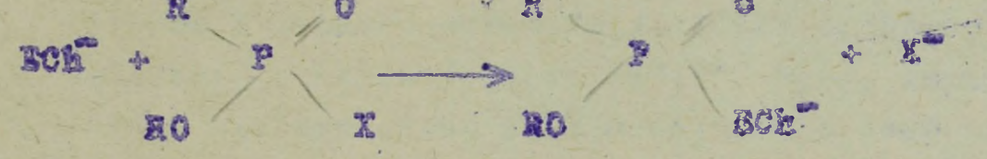
Działanie ich na organizmy żywe okazało się jednakowe i polega na naruszeniu równowagi między układami nerwowymi - sympatycznym i parasympatycznym - tworzącymi tzw. autonomiczny układ nerwowy. W normalnie funkcjonującym organizmie równowaga ta utrzymywana jest na skutek reakcji zachodzącej między enzymem - esterazą cholinową, a produktem metabolizmu tkanki nerwowej - octylocholiną. W wyniku tej

reakcji powstaje choliny i kwas octowy, wydzielone na obwodzie przez nerki i skórę.

Wspomniane wyżej ST dostawszy się do organizmu wstępują w reakcję nieodwracalną z enzymem - esterazą cholinową unieczynniając go, doprowadzając do nadmiernego nagromadzenia się acetylocholiny, drażniącej i pobudzającej stopniowo układ parasympatyczny. Schematycznie można przedstawić to następującymi równaniami:

$$ECh^- + (CH_3)_3 \overset{\oplus}{N} CH_2 CH_2 OCOCH_3 \xrightarrow{+H_2O}$$

$$(CH_3)_3 \overset{\oplus}{N} CH_2 CH_2 OH + CH_3 COO^- + ECh^-$$



ECh- centrum aktywne enzymu - esterazy cholinowej

Zachwiana równowaga między obydwoma układami nerwowymi układu autonomicznego w przypadku braku szybkiego unieczynnienia substancji pobudzających układ autonomiczny, może doprowadzić do śmierci.

Ponieważ płynne wyżej wymienione ST działają bezpośrednio na układ nerwowy bez jakiegokolwiek innego ogólno-trującego działania, zostały nazwane BST o działaniu paraliżująco- drgawkowym lub gazami nerwów.

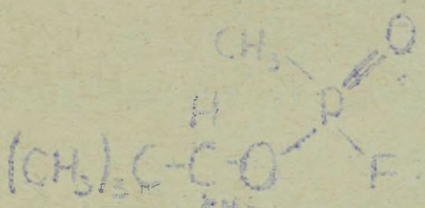
Tabun, sarin, soman a także DFP, tabun izopropylowy posiadają zbliżone właściwości i działanie chemiczne i fizjologiczne, przeto po wstępnym omówieniu ich szeroko charakterystycznych sposoby i metody identyfikacji substancji opisane zostaną zbiorczo.

TABUN ETYLOWY - $(CH_3)_2N-P(=O)(OC_2H_5)-CN$ ester etylowy kwasu dwumetyloamidocyjanofosforowego, jest cieczą bezbarwną o słabym zapachu owocowym o temp. wrzenia ok. 237°C z rozkładem i temp. zamarzania - 49 - 50°C. Średnie stężenie działające na śmiertelnie ok. wynosi 0,0032 mg/l, na skórę 230 mg/70 kg wagi daje 50 % śmiertelności w czasie 15 minut.

SARIN - $H_3C-P(=O)(CH_3)-O-CH(CH_3)_2$ — fluoroboranek

estru izopropylowego kwasu metylofosfinowego, jest bezbarwną bezsłerwą bez zapachu, o temp. wrzenia 165,9°C i zamarzania - 37,8°C. Stężenie zawiesz 0,0005 mg/l przy ekspozycji 2 min. wywołuje miozę /zwężenie źrenic/, oraz utrudnia oddychanie. Stężenie 0,05 mg/l przy ekspozycji 2 min jest śmiertelne. Przy działaniu na skórę 310 mg/ 70 kg wagi w czasie 15 min powoduje 50% śmiertelności.

SOMAN



fluorobezkolwik

estru pinakolinowego kwasu metylofosfinowego, jest bezbarwną cieczą o zapachu owocowym, /produkt techniczny posiada zapach kamfory/ o temp. wrzenia 167,7°C temp. zamarzania -76°C. Dawka niebezpieczna i śmiertelna nie jest znana. Działa przez śluzówkę oka i skórę. Jest bardziej toksyczny od sarin.

Wspomniane BSŁ paraliżująco-drgawkowe można wykryć przy pomocy następujących testów:

1. Papierków wskaźnikowych
2. proszków wskaźnikowych
3. rurek wskaźnikowych
4. odczynników chemicznych.

Papierki wskaźnikowe.

Do wykrywania gazów bojowych służą następujące papierki:

TABELKA 11.

Lp.	Rodzaj odczynnika	Zabarwienie		Wynik
		pierwotne	po indykacji	
1.	Molibdenian benzydyny	biała	niebieskie	tabun sarin soman
2.	P-nitrobenzaldehyd	biała	malinowe	tabun
3.	Pinakolol	żółta	czerwone	tabun
4.	Keton Michlera	żółte	pomarańczowe	tabun sarin soman

Omówienie reakcji SP fosforo-organicznych z odczynnikami podanymi w tabeli 11

1. Reakcja z molibdenianem benzydyny [1].

Skrawek bibuły zwilżony kroplą molibdenianu amonowego i wysuszony, a następnie zwilżony kroplą badanego ekstraktu oraz kroplą roztworu benzydyny i ponownie suszony w razie obecności SP fosforoorganicznych zabarwia się na niebiesko. Reakcja nie specyficzna ,dają ją związki arsenu. Czułość 0,00005 mg P_2O_5.

2. Reakcja z papierkiem nasyconym p-nitrobenzaldehydem [1].

Skrawek bibuły nasycony roztworem węglanu sodowo- potasowego /150 g soli w 1 l wody/ i wysuszony a następnie przed użyciem zwilżony roztworem p-nitrobenzaldehydu, pod wpływem tabunu zmienia barwę z białej na malinowy. Papierek jest specyficznym testem na tabun. Znajduje się w wyposażeniu PChL i AL pod nazwą - PW Nr 1.

3. Reakcja z papierkiem nasyconym pinawerdolem [2].

Papierek nasycony alkoholowym roztworem pinawerdolu i roztworem kwasu pikrynowego w reakcji z tabunem daje czerwone zabarwienie. Papierek ten przeznaczony jest do wykrywania iperytu azotowego z którym daje czerwono-wiśniowe zabarwienie. Znajduje się on na wyposażeniu PChL i AL pod nazwą PW Nr. 370.

4. Reakcja z papierkiem nasyconym ketonem Michlera [7].

Skrawek bibuły nasycony alkoholowo- benzidinowym roztworem ketonu Michlera oraz alkoholowym roztworem chlorku rtęciowego pod wpływem SP fosforoorganicznych zmienia barwę z żółtej na pomarańczową. Papierek ten jako KM-1 znajduje się w PChL i AL i jest specyficznym testem na iperyt siarkowy z którym daje krwisto-czerwone zabarwienie.

P r ó b k i wskaźnikowe.

Oprócz wyżej przytoczonych reakcji wykrywania SP reagują również z SP fosforoorganicznymi dając następujące barwy:

Proszek o składzie:	daje	zabarwianie
1. Żółcień tłuszczowa		
Granat trwały na folwas K		ciemno-zielone
Kreda strącana		
2. Benzydyna		
Siarczan miedziowy		
Żółcień tłuszczowa		
Sudan czerwony		zielone
Kreda strącana		
Krwawnica		
3. Czerwień resinolowa		
Żółcień resinolowa		j.brązowe
Kreda strącana		

Proszek IP-29 reakcji barwnej z gazami nerwów nie daje.

R u r k i wskaźnikowe.

T A B E L K A 12

Lp.	Rodzaj odczynnika	Zabarwienie	Czułość	Wykrywa
1.	Benzydyna	żółto-pomarańcz.	0.0005mg/l	tabun i lotę
2.	O-dwuanizydyna	herbaciane	0,0002mg/l	jak wyżej
3.	P-nitrobenzaldehyd	różowa	0.0008mg/l	tabun
4.	Pirazolon	granatowe	0.0001mg/l	

Omówienie reakcji wykrywanie SF fosforoorganicznych rurkami wskaźnikowymi zebranymi w tabelce 11

1. Reakcja z benzydyną 1,13,39,40,41,43,44/.

Rurka rurkę zawierającą ampułkę z wodą utlenioną i chlorowodorkiem benzydyny przepycha się przez SF. Po skruszeniu ampułek powstające żółte zabarwienie świadczy o obecności SF fosforoorganicznych. Czułość 0,0005 mg/l. Rurka oparta na powyższej reakcji znajduje się do wypełniania PChR PChL i AL jako rurka Nr. 32 oznaczona żółtym czerwonym paskiem.

2. Reakcja z o-dwuanizydyną 13,39,40,41/.

Pary ST zaabsorbowane na żelu krzemionkowym nasyconym nadboranem sodowym a następnie zwilżonym roztworem chlorowodorku o-dwuaminy dyny /0,25 g chlorowodorku, 70g wody i 30 g acetonu/ zmieniają zabarwienie żelu na kolor pomarańczowo-herbaciany. Czułość reakcji dla tabunu i pozostałych ST 0,00029 mg/l.

3. Reakcja z p-nitrobenzaldehydem 1/.

Pary zaabsorbowane na żelu nasyconym węglanem sodowo potasowym w obojętnej roztworu p-nitrobenzaldehydu w pirydynie /3 g p-nitrobenzaldehydu i 3 g pirydyny w 300 ml alkoholu/ zabarwiają żel na różowo. Czułość 0.0008 mg/l ST.

4. Reakcja z pirazolonem 58,59/.

Żel krzemionkowy nasycony roztworem pirydynowym mono i bis pirazolonu, a następnie zwilżony roztworem chloraminy T pod działaniem par tabunu daje amarantowe zabarwienie. Czułość 0.0001 mg/l tabunu. Reakcja nie specyficzna, dają ją związki zdolne odszczepiać grupę cyjanową.

O d c z y n n i k i chemiczne.

T A B E L K A 12

Odczynnik lub reakcja	Rodzaj reakcji lub zabarwienie	Czułość	Wykrywa
2.	3.	4.	5.
Benzydyna	żółte	0,0005mg/ml	tabun, sarin soman DFP
O-dwuaminydyna	pomarańcz.	0,0005mg/ml	"
Chemiluminescencja	świecenie	0,0005mg	"
Lak glinowy	żółte	0,02 mg	fluor
Lak glinowo-hematoksylinowy	żółte	0,01mg	fluor
Molibdenian o-dwuaminydyny	czerwono-brązowe	0.0015mg	fosfor
Enzymatyczne	odbarwienie	0,000001mg/l	tabun, sarin soman DFP
Barwniki acetylowe			
Powstawanie kwasu hydroksamowego	czerwone		"
Karbanilidowa	żółte	0,002mg	"
P-dwuetyloaminobenzaldehyd	różowo-wiśniowe	0,0003mg	grupa izopropylowa

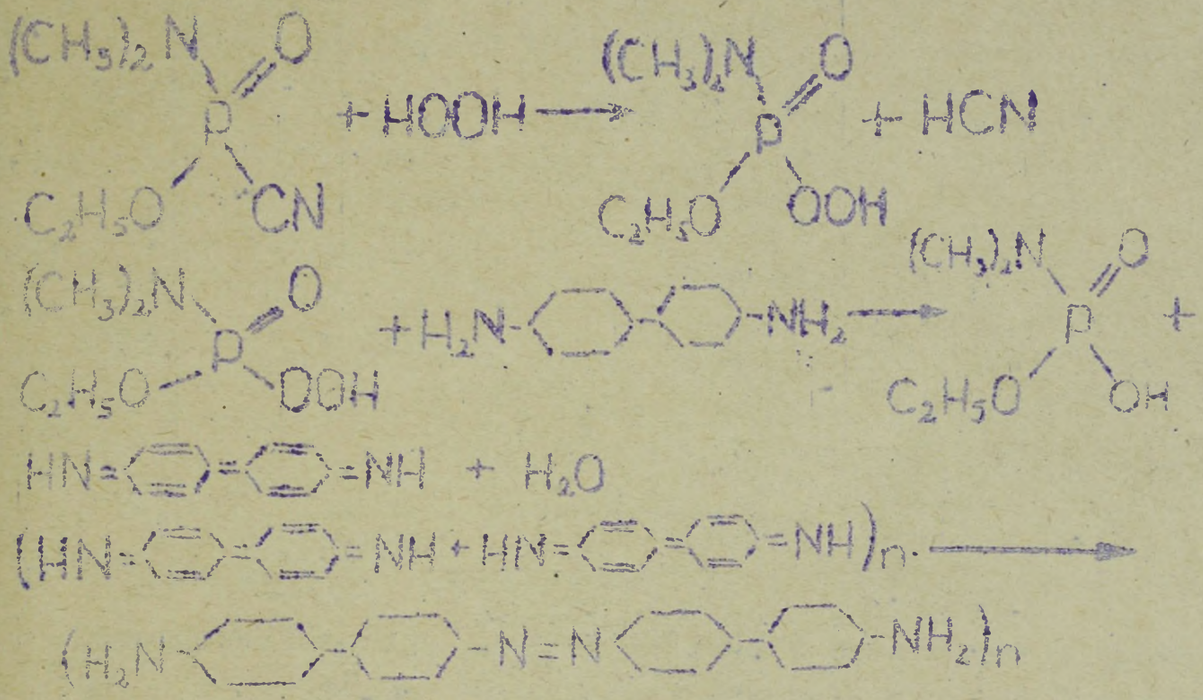
1.	2.	3.	4.	5.
12.	Fiyeronal	bezowa		grupa dimetylowa
13.	Siarczan żelazowy	niebieskie		ester
14.	Krew	czerwone	0.002mg	gr.cyjanowa
15.	Kwas pikrynowy	żółte kryształ.		tabun
16.	Dwusiarczek węgla	żółto pomarańcz.	0.002mg	grupa dwumetylotiokarbonowa
17.	Pirazolon	niebieska	0,005mg/ml	gr.cyjankowa

Omówienie reakcji chemicznych wykrywania

tabunu, sarinu, somanu i DFP

1. Reakcja z benzydyną [1,15,36,37,38,39,40,41,42,43].

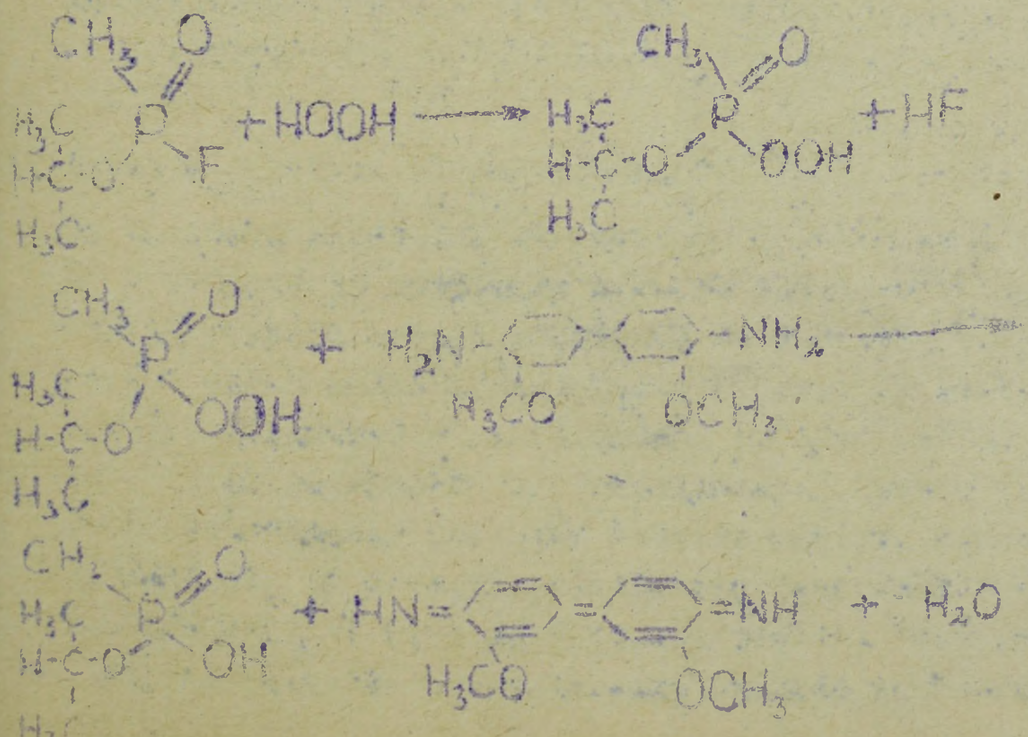
Do małego rozdzielacza w którym znajduje się 3 ml wody wprowadzić 1 ml ekstraktu eterowego ST i całość dobrze wymieszać przez 2-3 minuty. Po rozwarstwieniu część wodną przenieść do probówki, dodać 0,5 ml 0,2 % wodno-alkoholowego /1:1/ roztworu chlorowodorku benzydyny oraz 50-60 mg drobno sproszkowanego podchlorynu sodowego. Zawartość dobrze wymieszać do rozpuszczenia się kryształków podchlorynu. Następnie do probówki dodać około 100 g cyklaminianu sodowego krystalicznego i ponownie wymieszać po czym odstawić na 30 minut. Zabarwienie roztworu na kolor żółty świadczy o obecności tabunu i innych ST zawierających fosfor. Najmniejsze zabarwienie występuje po 90 minutach. Czułość reakcji względem tabunu 0,001 mg/ml względem sarinu 0.0005 mg/ml. Jeżeli badany roztwór jest słabo żółty należy barwnik wyekstrahować toluenem. Reakcja ta zwana reakcją Schoenemanna nadaje się również do wykrywania benzydyny w obecności ST ponieważ benzydyna reagując w wyniku niej powstaje żółty barwnik, którego ilość jest proporcjonalna do stężenia ST. Reakcje przebiegu według schematu:

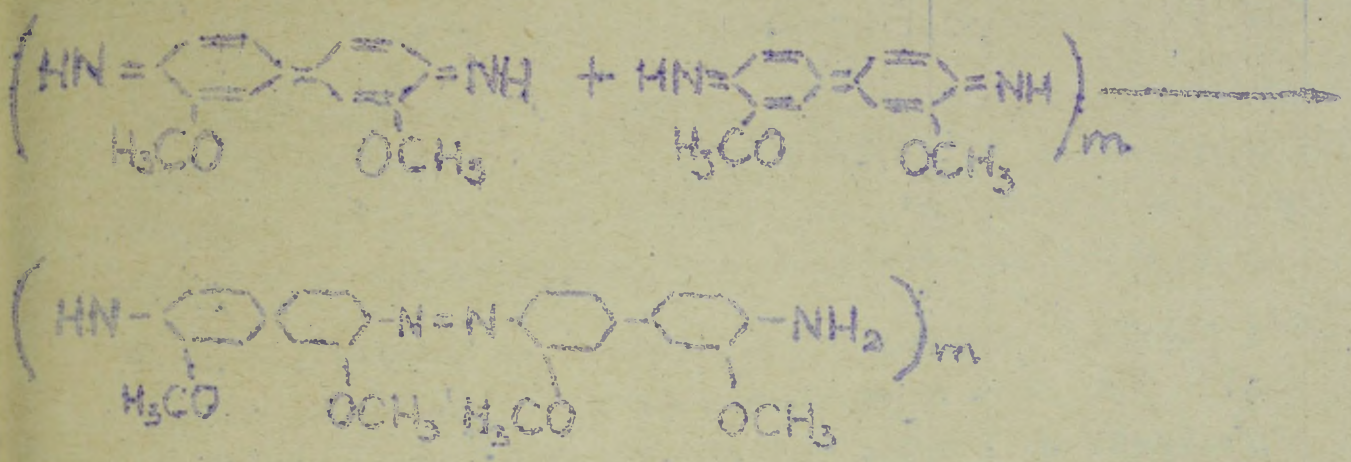


żółty barwnik

2. Reakcja z o-dianizydyną [5,36,37,38,39,40,41,44].

Do probówki wlać 2,5 ml zestawu cyjanego, dodać 2 ml wody, 2 ml bufora ppH 9, 1 ml 1 % roztworu wodnego chlorowodorku o-dwuanizydyny i 1,5 ml 1,25% wodnego roztworu podchlorynu sodowego. Całość dobrze wymieszać i dodać 1 ml wodnego lub alkoholowego roztworu badanego SF. Wymieszać i po 15-20 minutach obserwować barwę. Czułość reakcji 0,0005 ug/ml. Zabarwienie roztworu po reakcji -pomarańczowe. Reakcja przebiega wg schematu:





barwnik powstałościowy

3. Reakcja chemiluminescencyjna [15,17,42,43].

Chemiluminescencja jest to świecenie powstające w wyniku reakcji chemicznej zachodzącej między związkami fosforoorganicznymi a związkami aromatycznymi takimi jak: o-dwuaminoftalany, o-kolidyna i inne. Zjawisko świecenia jest wzbudzane i katalizowane przez związki fosforoorganiczne. Dobre wyniki uzyskano z wyższymi związkami m.in. tzw. luminolem - hydrazydem kwasu 3 aminoftalowego. Reakcja utlenienia luminolu w środowisku alkalicznym przy pomocy nadtlenku wodoru i żelazocyjanku potasowego daje zielonkawe świecenie.
Stwierdzono, że to samo zjawisko zachodzi w obecności barwnika w miejsce żelazocyjanku. Roztwór luminolu o stężeniu 0,2 g luminolu w 20 ml 3% nadtlenku sodowego uzupełniony do 2 l,w obecności związku fosforoorganicznego daje zmniejszone świecenie.Reakcja pozwala wykryć 0.0003mg ST.

4. Reakcja z lekami oliwkowymi [1,23].

Do probówki nalać 1-2 ml badanego alkoholowego ekstraktu ST i wrzucić do niej szczyptę bezwodnego siarczanu sodu. Po zakończeniu reakcji należy odparować do 1/3 objętości całkowitej i dodać kilka kropel kwasu solnego do reakcji obojętnej lub lekko kwaśnej wobec lakmusu. Do otrzymanego roztworu dodać 1 ml odczynnika tetrazoliowego. W przypadku obecności fluoru/ produkty rozpadu enolinu, soranu, DFP/, po około min od dodania pojawia się jasno-żółte zabarwienie. Granicą reakcji 0,01 ug fluoru w próbce. Reakcja może być użyta do papierka wskaźnikowego.Granicą jest próby 0,2 ug

fluoru w próbce.

5. Reakcja z lekami glinowo – hematoksylinowymi [25,42,46].

Roztwór kompleksowy glinowo – hematoksylinowy zmienia barwę w obecności bez soli lub innych ST zawierających fluor z fioletowej na żółtą. Czułość reakcji 0.01 mg ST.

6. Reakcja z molibdenianem – o-dwuaminydyny [44,47,49].

Na dno probówki na szkle bromotopliwego naniesć 1-2 krople 1% wodnego roztworu nadboranu sodowego i 0,2% ml badanego roztworu ST. Całość ogrzać do odparowania wody, osad ogrzewać silnie w płomieniu, następnie ostrożnie probówką oziębić i dodać 2 krople odczynnika molibdenianu – o -dwuaminydynowego przygotowanego w następujący sposób:

W mieszaninie 15 ml wody i 5 ml stężonego kwasu solnego rozpuścić 2,5 g molibdenianu sodowego, następnie dodać 2 ml lodowatego kwasu octowego w którym rozpuszczono 0.125 g o-dwuaminydyny. Po 24 godzinach przygotowany odczynnik przesączyć. Przechowywać w szkle na szlif. Trwałość odczynnika bez dostępu powietrza 6-12 miesięcy. W przypadku obecności fosforu powstaje czerwono-brunatny osad. Czułość 0,0015 mg/próbka.

7. Reakcja enzymatyczne [1,44,34,49,50,51,52,53].

Opisane metody wykrywania ST fosforoorganicznych nie pozwalają na skutek małej czułości i stwierdzić obecności minimalnych toksycznych stężeń tych ST dla człowieka. Metodą posiadającą 1000-krotnie większą czułość jest metoda biochemiczna. Zasada tej metody sprowadza się do stwierdzenia zdolności zmniejszania aktywności enzymu estrazy cholinowej przez ST zawierające fosfor. W tym celu enzym /odczynnik Nr.10 z PChL i AL/ kontaktuje się z substancjami zawierającymi ST fosforoorganiczne i porównuje się działanie enzymu w ślepą próbką. Oznaczenie polega na porównywaniu czasów hydrolizy określonych ilości acetylocholiny /odczynnik Nr.11 z PChL i AL/ pod wpływem enzymu estrazy cholinowej na podstawie szybkości zmiany zabarwienia indykatora bromotymolowego /odczynnik Nr.12 z PChL i AL/ od granatowego do żółto-zielonego. Reakcję wykonuje się w probówkach kolorymetrycznych. Dla substancji wodnych przygotowuje się bezpośrednio mieszaninę reakcyjną:

TABELKA 14

Nr.próbówki	2% roztw. odcz.nr. 10 ml	Badana woda ml	Czysta woda ml	Odczyn. Nr.12 ml	C6H12O6 0,2% roztw. ml	Roztw. NaCl 0,2% ml
1. Zabarwienie pierwotne	1,0	0,5	0,2	0,2	-	-
2. Zabarwienie końcowe	1,0	0,5	-	0,2	0,2	-
3. Próbka kontrolna	1,0	-	0,5	0,2	-	0,2
4. Próbka badana	1,0	0,5	-	0,2	-	0,2

Oznaczenie

Do 4 probówek kolorymetrycznych wprowadzić po 1 ml 1% roztworu odczynnika Nr.10. Do 3 z nich /1,2,4/ wprowadzić po 0,5 ml badanej wody i odstawić do termostatu o temp. 39 C na 5 min. Równocześnie do probówki Nr.3 dodać 0,2 ml czystej wody a do probówki Nr.3 0,5 ml czystej wody. Po podanym czasie do wszystkich probówek dodać po 0,2 ml odczynnika Nr. 12 a do probówki Nr.3 jeszcze 0,2 ml 0,01 n kwasu octowego. Probówki nakryć korkami dobrze wymieszać i umieścić ponownie w termostacie. Po następnych 5 minutach do probówki Nr.3 i 4 dodać po 0,2 ml 0,5 % roztworu odczynnika Nr.11. Całość umieścić w termostacie i oznaczać czas /minuty/ potrzebny do zrównania się barwy badanej próbki Nr.4 z barwą wzorca Nr.2. W próbówce kontrolnej Nr. 3 czas odbarwienia waha się zazwyczaj od 7-12 minut w zależności od jakości odczynnika Nr.10. Procentowe zmniejszanie aktywności czynnej estrazy cholinowej oblicza się w wzoru:

$$a = 100 - \frac{C\ kontr. \cdot 100}{C\ bad.}$$

gdzie:

a - procentowe zmniejszenie aktywności estrazy cholinowej.

Ckontr. - czas odbarwienia wiesadniny w próbce kontrolnej Nr. 3 w minutach.

Cbad - czas odbarwienia wiesadniny w próbce badanej Nr. 4 w minutach.

Jeżeli % zmniejszenie aktywności jest mniejszy od 50 oznacza to, że stężenie SCh w badanej wodzie nie przekracza

0,001 ug/l. Wszelki odbarwienie nie następuje po godzinie, oznacza to, że woda jest skażona dużymi ilościami ST i wtedy należy wykonać oznaczenia ilościowe.

Analogiczne badania przeprowadza się dla innych ekstraktów i pobranych prób powietrza skażonego.

Dokładne badania ilościowe metodą enzymatyczną można znaleźć w literaturze podanej na końcu skryptu.

6. Reakcja z barwnikami acetylowymi 25,34/.
Reakcje enzymatyczne wykrywanie ST fosforoorganicznych przy użyciu żółtego barwnika octanu 1- naftylo-2-azobenzenu. Enzym esterazy cholinowej znajdujący się w surowicy końskiej hydrolizuje żółty octan 1-naftylo-2-azobenzenu do czerwony 1-naftylo-2 azobenzen. Blokując czynność esterazy cholinowej przez dodatek ST fosforoorganicznych wstrzymuje się proces hydrolizy barwnika acetylowego.

9. Reakcja tworzenia kwasu hydroksamowego 25,32/.

Chlorek acetylocholiny w reakcji z hydroksylaminą w środowisku alkalicznym daje kwas hydroksamowy, który w środowisku kwaśnym reaguje z chlorkiem żelazowym dając czerwono zabarwione kompleksy. Ma to miejsce gdy enzym esterazy cholinowej jest zablokowany przez ST fosforoorganiczne. W przypadku nieobecności ST chlorek acetylocholiny zostaje hydrolizowany przez enzym dając w efekcie cholinę i kwas octowy, który zakwasza środowisko uniemożliwiając powstawanie kwasu hydroksamowego, a tym samym jego reakcji z chlorkiem żelazowym. Wystąpienie czerwonego zabarwienia świadczy o obecności ST.

10. Reakcja karbanilidowa 1/.
Do probówki wlać 4 ml 0,25% wodnego roztworu kwasu benzenodwuchlorowego /sól K/ dodać 2 ml badanego alkoholowego lub wodnego ekstraktu, dobrze wymieszać i ogrzać na łaźni wodnej w temp. 72-73 C przez 8-10 minut. Badanie należy przeprowadzić na ślepej próbce, używając w niej zamiast badanego ekstraktu 2 ml alkoholu. Po ochłodzeniu obu probówek dodać po 4 ml świeżo przygotowanego 0,2% alkoholowego roztworu p-dwuoctylominobenzaldehydu zawierającego 0,6ml kwasu solnego w kolbach 100 mikrotworz. Zawartość probówek wstrząsnąć.

Pojawienie się żółtego zabarwienie świadczy o obecności ST fosforoorganicznych. Ślepa próba winna być bezbarwna. Reakcje tą daje również iperyt, dwuchlorek bromocyjanek benzylenu oraz szereg związków aromatycznych. Czułość dla ST fosforoorganicznych 0,002 mg ST w próbce.

11. Reakcja z p-dwumetyloaminobenzaldehydem 1/.

Do probówki nalać 5 ml dwuchloroetanu rozpuścić w nim 1 kroplę badanej substancji i wymieszać. Do drugiej czystej probówki nalać 1 ml tak przygotowanego roztworu, dodać 0,5 ml 1% roztworu paradwumetyloaminobenzaldehydu w dwuchloroetanie i ostrożnie po ścianie dodać 1 ml stężonego kwasu siarkowego. Całość nie mieszając ogrzewać w 75°C na łaźni wodnej przez 1 minutę. Po 5-10 minutach pojawienie się na granicy podziału cieczy różowego lub wiśniowego pierścienia świadczy o obecności sarinu. Takie samo zabarwienie dają fusle alkoholowe zawierające alkohol izopropylowy. Czułość reakcji 0,0003 mg sarinu w próbce. W razie pojawienia się brunatnego pierścienia świadczy o obecności innych substancji. Równocześnie z próbką badaną należy wykonywać ślepą próbę w której zamiast badanej substancji bierzemy dwuchloroetan.

12. Reakcja z piperonalem 1/.

Do probówki wlać 1 ml ekstraktu dwuchloroetanowego badanej substancji, dodać 10 kropel 10% dwuchloroetanowego roztworu piperonalu 0,5 ml 10% kwasu nadchlorowego i 0,5 ml stężonego kwasu siarkowego /kwasy wlewamy bardzo ostrożnie/. Całość ogrzewać nie mieszając na łaźni wodnej w temperaturze 70°C po czym wymieszać i pozwolić rozwarstwić się cieczy dwuchloroetanowej. Zabarwienie jej na kolor bzowofioletowy wskazuje na obecność sarinu w próbce. Jeżeli przy tym dolna warstwa zabarwiona będzie na pomarańczowo świadczy to o dużym stężeniu sarinu, przy małych stężeniach występuje kolor żółty. Doświadczeniu winne towarzyszyć ślepa próba w której po reakcji warstwa górna dwuchloroetanowa winna być bezbarwna a dolna żółta.

13. Reakcja z siarczanem żelazowym /błękit berlińskI/1/.

Do probówki nalać 1-2 ml alkoholowego ekstraktu badanej substancji, dodać kilka kropel stężonego roztworu wodorotlenku sodowego i 5 kropel 10% roztworu siarczanu żelazawego oraz 5 kropel 20% roztworu fluorku potasowego. Całość ogrzać do wrzenia i po ochłodzeniu dodać stężonego kwasu solnego do reakcji kwaśnej. Pojawienie się błękitno- zielonego lub ciemno- niebieskiego, osadu świadczy o obecności azotu w tym samym tabunu./ Po wykonaniu innych analiz na pozostałe grupy w tym związku/.

14. Reakcja z bromem 1,/.

Do probówki nalać 1 ml wodnego roztworu badanej substancji i dodać 2-3 krople wody bromowej. Jeżeli roztwór odbarwia się należy dodać jeszcze kilka kropel wody bromowej, do powstania jasno-żółtego zabarwienia. W celu związania nadmiaru bromu dodać do probówki po kropli 1% roztworu fenolu aż do odbarwienia, następnie dodać 4-5 kropel odczynnika na bromocyjan składającego się 1% roztworu benzydyny w pirydynie. W obecności bromocyjanu powstałego przez bromowanie cyjanowodoru będącego produktem rozpadu tabunu roztwór zabarwia się na czerwono. Czułość reakcji 0,002 mg bromocyjanu w próbce. Przy badaniach należy prowadzić ślepą próbkę w której na miejsce badanej substancji należy brać 1 ml wody. W miejsce benzydyny można wykorzystać i inne aromatyczne aminy np. o-dwuanizydynę, o-tolidynę, przy czym powstałe zabarwienie będzie miało kolor żółty.

15. Reakcja z kwasem pikrynowym 1/.

Do kolby nalać 2 ml 10% alkoholowego roztworu kwasu pikrynowego i dodać 10 kropel badanej substancji. Pocierając bagietką o ścianki naczynia powodujemy pojawienie się zmętnienia. Po pewnym czasie wykrystalizują się żółte kryształy pikrynianu, które odfiltrowane, wysuszone posiadają temp. topnienia w przypadku tabunu 159,9°C.

16. Reakcja z dwusiarczkiem węgla 62,63/.

Tabun poddany hydrolizie w środowisku kwaśnym rozkłada się między innymi z wydzieleniem grupy dwumetyloaminowej, która w środowisku alkalicznym w obecności dwusiarczku węgla daje dwumetyloditiokarbaminian sodowy.

Związek ten reaguje specyficznie z jonami miedziowymi z wytworzeniem żółto-bursztynowego zabarwienia. Reakcja przeprowadza się następująco: przez małą płuczkę zawierającą 1 ml 1,8 % kwasu solnego przepuszcza się ok. 1 l skażonego powietrza. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się w kolejności 2 ml odczynnika o składzie: 40 g octanu amonowego 0,4 g siarczanu miedziowego w 60 ml wody, 20 g wodorotlenku sodowego w 50 ml wody i 60 ml amoniaku 26% oraz 0,5 ml 5% roztworu dwusiarczku węgla w benzenie. Mieszaninę w probówce wstrząsnąć. Powstałe żółte lub bursztynowe zabarwienie warstwy benzenowej świadczy o obecności grupy dwumetyloaminowej a tym samym o obecności tabunu. Metoda nadaje się do oznaczeń jakościowych i ilościowych. Stężenie wykrywalne tabunu 0,002 mg ST w próbce. Reakcja przebiega według schematu:

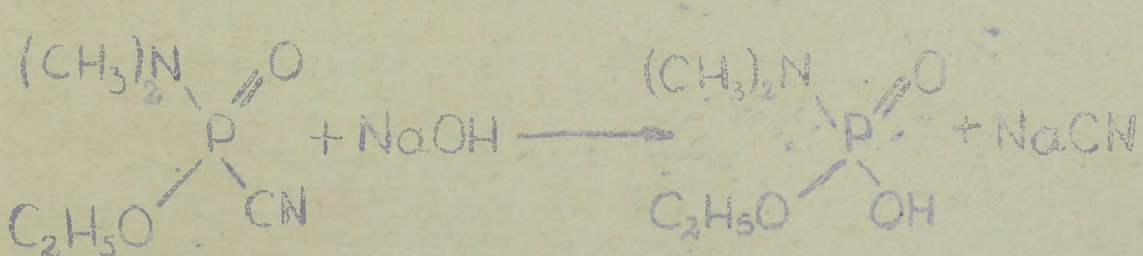
$$/CH_3/_2N^- + CS_2 + Na^+ \longrightarrow NaS-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N/CH_3/_2$$

$$2\ Na\ S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N/CH_3/_2 + Cu\ SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 +$$

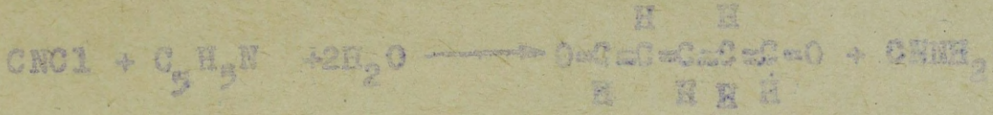
$$/CH_3/_2\ N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-\ Cu-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N\ \ /CH_3/_2$$

17. Reakcja z pirazolonem 55,59,63/.

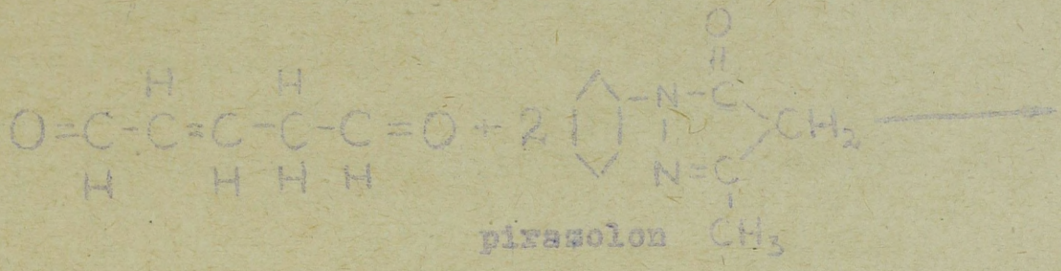
Tabun poddany działaniu wodorotlenku sodowego, ulega hydrolizie z wydzieleniem cyjanku sodowego, który następnie w reakcji z chloraminą T wytwarza chlorocyjan. Chlorocyjan w obecności pirydyny daje aldehyd glutakonowy a ten w reakcji z pirazolonem wytwarza błękitny barwnik tzw. błękit 1,3 - glutakono-bis/ 1- fenylo-3-metylo-5- pirazolonowy/. Proces powstawania błękitu przebiega następująco:



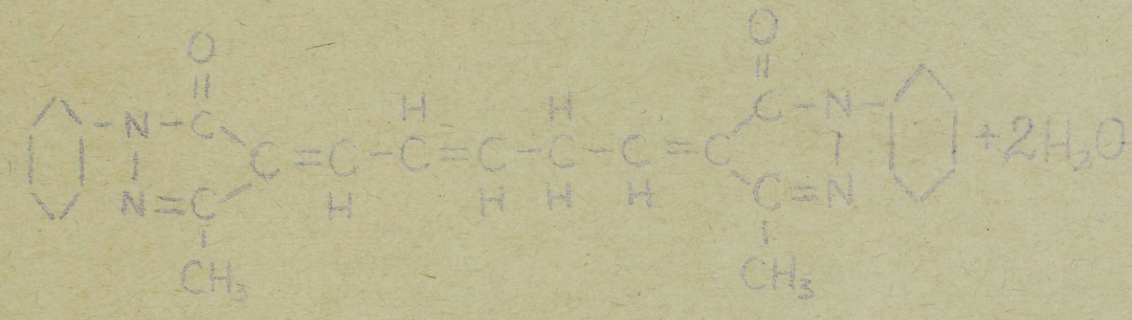
$$NaCN + CH_3C_6H_4SO_2NNaCl \longrightarrow CNCl + CH_3C_6H_4SO_2N\ Na_2$$



aldehyd glutakonowy

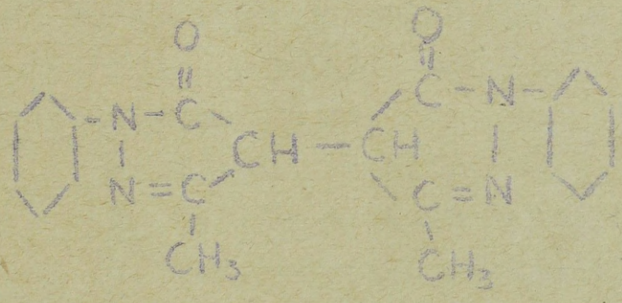


pirazolon



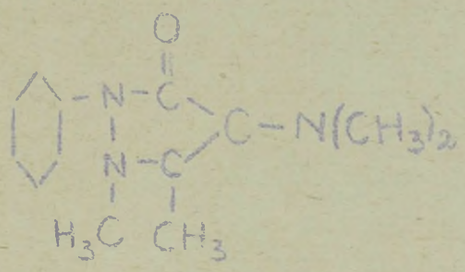
barwnik błękitny

Powstały barwnik jest nietrwały i szybko rozpada się. W celu jego utrwalenia do roztworów badanych dodaje się bispirazolonu:



Reakcje przeprowadza się następująco: do probówki z 2 ml roztworu badanego dodać 0,2 ml 1% roztworu wodnego chlorowodorku aminy T, zamknąć korkiem i dobrze wytrząsnąć. Po 1 minucie dodać 6 ml odczynnika pirydynopirazolonowego, zamknąć probówkę i dobrze wymieszać. W obecności związków z grupą cyjanową powstaje początkowo różowe a następnie niebieskie zabarwienie

Stężenie wykrywalne tabunu 0,05 mg/ml.
Odczynnik pirydynopirazolonowy przygotowuje się następująco 500 ml wodnego nasyconego roztworu 1-fenylo-3-metylo-5-pyrazolonu miesza się ze 100 ml pirydyny w której rozpuszczono 0,1 g bis-pirazolonu. W powyższej reakcji wykrywania tabunu zamiast trudno dostępnego pirazolonu można używać amido-pirynę dającą w wyniku reakcji jasno-żółte zabarwienie. Metoda pirazolonowa nadaje się do oznac jakościowych i ilościowych ST w grupą cyjanową.



5. WYKRYWANIE I OZNACZANIE BST O DZIAŁANIU OGÓLNOTRUJĄCYM I DUSZĄCYM.

Substancje chemiczne takie jak:

1. Kwas cyjanowodorowy
2. Chlorocyjan
3. Bromocyjan

na skutek specyficznego działania na organizm żywy powodujące paraliż centralnego układu nerwowego jak również i paraliż układu oddechowego ,oraz:

1. Metylodwuchloroarsyna
2. Etylodwuchloroarsyna
3. Fenylodwuchloroarsyna

działające trująco na układ krwionośny, nerki,płuca i skórę z racji posiadania w cząsteczce toksycznego arsenu zostały zaliczone do BST o działaniu ogólnotrującym.
Związki takie jak:

1. Fosgen
2. Dwufosgen
3. Oksym fosgenu

powodujące specyficzne zmiany w płucach, zostały zaliczone do grupy BST o działaniu duszącym.

Związki te należące przeważnie do tzw. nietrwałych środków trujących mogą być identyfikowane przy pomocy następujących testów:

1. Papierków wskaźnikowych
2. Kredek wskaźnikowych
3. Rurek wskaźnikowych
4. Odczynników chemicznych.

Ze względów na szczupłość reakcji papierkowych, kredkowych i rurkowych na związki cyjanowe zostaną one omówione równocześnie.

CYJANOWODÓR - HCN /nazwa francuska Fordatite, Manganite, Winsenite, niemiecka - cyklon; amerykańska - AC- Gas/, jest bezbarwną ruchliwą cieczą przypominającą zapachem gorzkie migdały. Jej temp. wrzenia zawarta jest w granicach 25-26°C. W temp. - 13.3 -14,3°C cyjanowodór krzepnie na bezbarwne ciało krystaliczne. Cyjanowodór działa na organizm ogólnotrująco i przy dużych stężeniach powoduje natychmiastowy zgon, na skutek paraliżu centralnego układu nerwowego.

Stężenie wykrywalne powonieniem wynosi 0.043 mg/l niebezpieczne dla życia 0.06 mg/l, śmiertelne 0,3 mg/l przy ekspozycji 2 min.

CHLOROCYJAN -ClCN /nazwa francuska - Vibrite amerykańska -CK-Gas/ jest łatwo lotną cieczą o temp. wrzenia 15°C, krzepnięcia - 5°C. Rozpuszczalne jest w wodzie, eterze, alkoholu. Średnie stężenie wyczuwalne ~~xxxxxxxxxx~~ na podstawie działania łzawiącego wynosi 0,012 mg/l stężenie 1,9 mg/l przy ekspozycji 2 min jest śmiertelne.

BROMOCYJAN BrCN /nazwa niemiecka- C-stoff, włoska - Campiellite/, jest stałą krystaliczną substancją o temp. topnienia 52°C. Rozpuszcza się dobrze w rozpuszczalnikach organicznych, słabo w wodzie. Pod względem chemicznym podobny do chlorocyjanu.

Fizjologiczne działanie obu chlorowcocyjanów jest podobne do cyjanowodoru, lecz oprócz własności ogólnotrujących mają także własności łzawiące. Stężenie 0,006 mg/l powietrza powoduje podrażnienie śluzówek oka.

P a p i e r k i wskaźnikowe

T A B E L K A 13

Lp.	Rodzaj SŁ	Rodzaj odczynnika	Zabarwienie przed	Zabarwienie po reakcji
1.	Cyjanowodór	p-nitrobenzaldehyd	białe	malinowe
2.		octan miedziowy benzydyna	białe	niebieskie
3.		pikrynian sodowy	żółte	różowe
4.	Bromocyjan i chlorocyjan	benzydyna	białe	czerwone

Omówienie reakcji wykrywania związków cyjanowych papierkami wskaźnikowymi

1. Reakcja z papierkiem nasyconym p-nitrobenzaldehydem 1/.

Skrawek bibuły nasycony wodnym roztworem węglanu sodowego-potasowego i wysuszony a następnie przed użyciem zwilżony alkoholowym roztworem p-nitrobenzaldehydu zmienia zabarwienie z białego na malinowe. Reakcję analogiczną daje tabun.

Papierek ten pod nazwą PW Nr 1 znajduje się na wyposażeniu PChL i AL.

2. Reakcja z papierkiem nasyconym mieszaniną octanu miedziowego i benzydyny 1/.

Bibuła nasycona mieszaniną roztworu octanu miedziowego i benzydyny i zwilżona środkiem trującym daje niebieskie zabarwienie. Czułość reakcji 0,01 mg/l. Papierek ten pod nazwą PW NR 3 znajduje się w PChL i AL.

3. Reakcja z papierkiem nasyconym pikrynianem sodowym 1,7/.

Skrawek bibuły nasycony wodnym alkoholowym roztworem pikrynianu sodowego w obecności cyjanowodoru zmienia barwę z żółtej na różową.

4. Reakcja z papierkiem benzydynowym 1/.

Skrawek bibuły nasycony 1% roztworem benzydyny a następnie przed użyciem zwilżony kroplą pirydyny w obecności chlorowocyjanów przyjmuje czerwone zabarwienie.

Cyjanowodór można wykrywać także kredkami wskaźnikowymi składającymi się z mieszaniny chloraminy T, Malinokrotu i siarczanu baru wego 11/. Zakres barwy w obecności cyjanowodoru jest wyraźna i przebiega od żółto-zielonej do czerwono-niebieskiej kredki mają wysoką czułość wynoszącą 0,005 mg/l, i mogą być przechowywane przez okres 3 lat. Kredki te znajdują się na wyposażeniu armii i amerykańskie

R u r k i wskaźnikowe.

Na wyposażeniu Zestawów Rozpoznania Chemicznego znajdują się rurki wskaźnikowe do wykrywania cyjanowodoru i chlorowcocyjanów.

Rurka wskaźnikowa Nr.22 oznaczona jednym czarnym paskiem, zawierająca jako odczynnik -p-nitrobenzaldehyd w pirydynie daje reakcję barwną z cyjanowodorem, przy czym żel krzemionkowy nasycony węglanem sodowo-potasowym pod wpływem ST zmienia barwę z białej na czerwoną. Czułość rurki 0,005 mg/l.

Rurka wskaźnikowa Nr.25 z dwoma zielonymi pasami przeznaczona jest do wykrywania chlorowcocyjanów. Zawiera ona jako odczynnik - Diseden /1,1' - dwumetylo-3,3cykloheksandion - $/CH_3/_2$ CCH_2 $COCH_2$ $COCH_2/$ w pirydynie. W wyniku reakcji z ST białe zabarwienie żelu przechodzi w czerwone. Czułość 0,005 mg/l.

O d c z y n n i k i chemiczne do wykrywania i oznaczania cyjanowodoru.

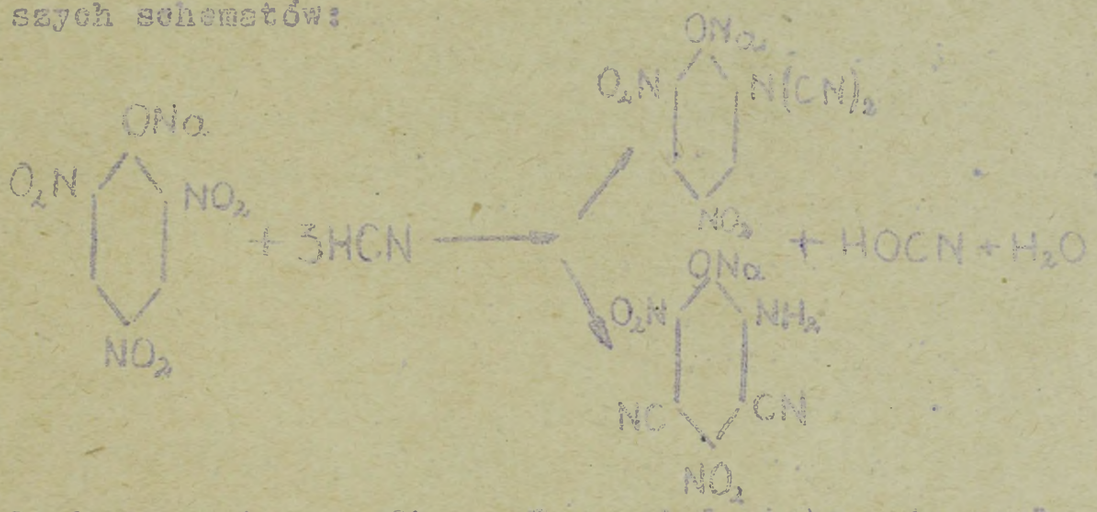
T A B E L K A 16

L.p.	Rodzaj odczynnika lub reakcji	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	Pikrynian sodowy	purpurowe	0,01 mg/l
2.	Benzydyna	niebieskie	0,0002%mg/ml
3.	Fenoloftalina	karmazynowe	0,0007mg/l
4.	Reakcja Denigesa	opalizowanie	
5.	Błękit berliński	niebieskie	
6.	Azotan srebrowy	mlaczenie	
7.	Rodankowe	czerwone	
8.	Przekształcenie na chlorowcocyjan	żółte	0,005 mg/l

Omówienie reakcji wykrywania cyjanowodoru

1. Reakcja z pikrynianem sodowym 7,54/.

W czasie przepuszczania przez wodny roztwór pikrynianu sodowego powietrza zawierającego pary cyjanowodoru, zachodzi zmiana barwy pikrynianu z żółtej na purpurowo -czerwoną. Reakcja ta oparta jest na tym, że pikrynian pod działaniem cyjanowodoru przechodzi w barwną sól kwasu izopurpurowego. Budowa kwasu izopurpurowego nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniona, dlatego reakcja może przebiegać według poniższych schematów:



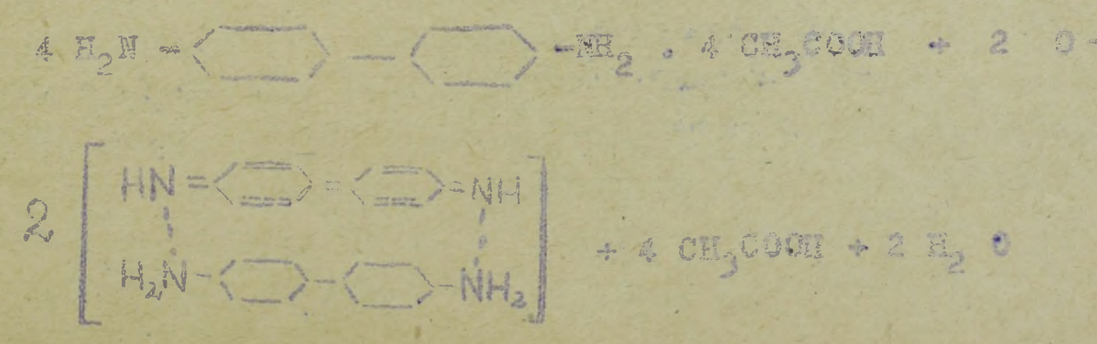
Reakcja jest specyficzna lecz niedostatecznie czuła.

2. Reakcja benzydynowa 54/.

Wodny roztwór octanu benzydyny i octanu miedziowego, w czasie przepuszczanie powietrza z zawartością cyjanowodoru przybiera niebieską barwę. Reakcja ta oparta jest na tym, że miedź dwuwartościowa przechodzi w miedź jednowartościową w związku z czym benzydyna ulega utlenieniu z wytworzeniem niebieskiego barwnika. Reakcja może być przedstawiona schematem:

$$(CH_3COO)_2\,Cu + 2\,HCN \longrightarrow Cu(CN)_2 + 2CH_3COOH$$

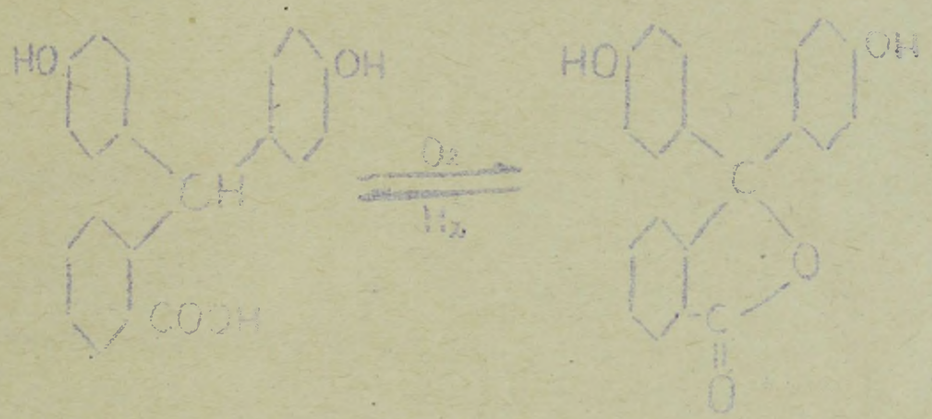
$$4\,Cu(CN)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Cu_2(CN)_2 + 4\,H\,CN + 2\,O$$



Podana reakcja jest bardzo czuła lecz nie specyficzna. Dają ją także chlorowce. Czułość reakcji 0,00005 mg/ml.

3.Reakcja z fenolftaleiną 54,59 /

0,166 g fenolftaleiny rozpuszcza się w 70 ml alkoholu etylowego z dodatkiem 0.33 g octanu miedziowego w 100 ml wody. Całość rozcieńcza się do 200 ml wodą. /roztwór A/. W małej zlewce przygotowuje się 8,3 g fosforanu trójsodowego, uprzednio rozpuszczonego w litrze wody/roztwór B/. Do prób należy pobrać 2 ml roztworu A i 98 ml roztworu B. Pod wpływem związków zawierających grupę cyjanową roztwór przyjmuje zabarwienie karmazynowe. Reakcja oparta jest na tym, że fenoloftaleina ulega utlenieniu do fenoloftaleiny przy czym jony miedziowe pod wpływem cyjanowodoru ulegają redukcji z dwuwartościowych w jednowartościowe. Reakcja jest bardzo czuła lecz nie specyficzna.
Reakcję można wyrazić schematem:



4.Reakcja Denigesa 54/.

Amoniakalne zawiesina jodku srebrowego posiadająca zielonkawą opalescencję w czasie przepuszczania powietrza z parami cyjanowodoru odbarwia się na skutek powstawania soli kompleksowej.

$$AgJ + 2\ NH_4CN \longrightarrow NH_4Ag(CN)_2 + 2\ NH_4J$$

Reakcja jest specyficzna

5.Reakcja na błękit berliński 1/.

Nalać do probówki i kroplę badanej substancji i kilka ml wody, dodać 1 ml 10% wodorotlenku sodowego oraz 5-6 kropel chlorku żelazawego i 3 krople fluorku sodowego. Całość ogrzać do wrzenia, ostudzić, zakwasić stężonym kwasem solnym i dodać kilka kropel chlorku żelazowego. Pojawienie się błękitnego zabarwienia lub osadu świadczy o obecności azotu a tym samym i cyjanowodoru.

$$2\ KCN + FeCl_2 \longrightarrow Fe(CN)_2 + 2\ KCl$$

$$Fe(CN)_2 + 4\ KCN \longrightarrow K_4[Fe(CN)_6]$$

$$3\ K_4[Fe(CN)_6] + 4\ FeCl \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\ KCl$$

6. Reakcje z azotanem srebrowym 54/.

Ilościowe reakcja oznaczenia cyjanowodoru i cyjanku metali alkalicznych polega na miareczkowaniu alkalicznego roztworu cyjanowodoru azotanem srebrowym. Reakcja oparta jest na tym, że azotan srebrowy z wodnym alkalicznym roztworem cyjanków daje rozpuszczalną w wodzie sól podwójną według reakcji:

$$2\ NaCN + AgNO_3 \longrightarrow NaAg(CN)_2 + NaNO_3$$

Miareczkowanie prowadzi się do pojawienia pierwszego zmętnienia wywołanego cyjankiem srebrowym trudno rozpuszczalnym wg reakcji:,

$$NaAg(CN)_2 + AgNO_3 \longrightarrow 2AgCN + NaNO_3$$

W praktyce miareczkowanie roztworu cyjanków prowadzi się w obecności jodku potasowego, którego połączenie ze srebrem jest jeszcze trudniej rozpuszczalne od cyjankowego. W tym wypadku koniec miareczkowania staje bardziej widoczny na skutek tego, że całkowicie odmiareczkowany cyjanek potasowy pozostaje w roztworze w postaci osadu a nadmiar azotanu srebrowego łączy się z jodkiem potasowym dając w efekcie żółte zmętnienie wywołane powstawaniem jodku srebrowego wg reakcji:

$$AgNO_3 + KJ \longrightarrow AgJ + KNO_3$$

Reakcje przeprowadza się następująco: około 0,4 g ST umieszcza się w kolbie Erlenmeyera o pojemności 100 ml dodaje 25 ml wody, 1 ml 10% amoniaku , 5 kropel 20% roztworu jodku potasowego i miareczkuje 0,1 n roztworem azotanu srebrowego do chwili powstania trwałego zmętnienia. Procentową zawartość cyjanowodoru obliczamy ze wzoru:

$$\% HCN = \frac{A \cdot k \cdot 0,01302 \cdot 100}{B}$$

gdzie: A- ilość ml 0,1 n roztworu azotanu srebrowego
k- poprawka do miana azotanu srebrowego
B- naważka ST w g
0,01302 - ilość g cyjanowodoru odpowiadające ściśle 1 ml 0,1 n azotanu srebrowego.

7. Reakcja rodankowa.

Alkaliczny roztwór cyjanowodoru odparowany do sucha a następnie stopiony z siarką w reakcji z chlorkiem żelazowym daje czerwone zabarwienie. Przebieg reakcji można przedstawić schematem:

$HCN + KOH \longrightarrow KCN + H_2O$

$KCN + S \longrightarrow KCNS$

$3\ KCNS + FeCl_3 \longrightarrow Fe(CNS)_3 + 3\ KCl$

8. Reakcja powstawania chlorocyjanu 1/.

Do probówki nalać 2 ml ekstraktu wodnego lub alkoholowego cyjanowodoru, w razie potrzeby doprowadzić odczyn ekstraktu do reakcji obojętnej na lakmus, dodać 0,5 ml 1% wodnego roztworu monochloroaminy B wymieszać i dodać odczynnika na chlorowocyjany /pirydyna z benzydyną/. Pojawienie się po kilku minutach różowego lub czerwonego zabarwienia świadczy o obecności chlorocyjanu a tym samym i cyjanowodoru.

Czułość reakcji 0,003 mg/próbce. Reakcja daje związki z grupą cyjanową. Reakcja nadaje się do oznaczeń ilościowych.

O d c z y n n i k i do wykrywania chlorocyjanu i bromocyjanu.

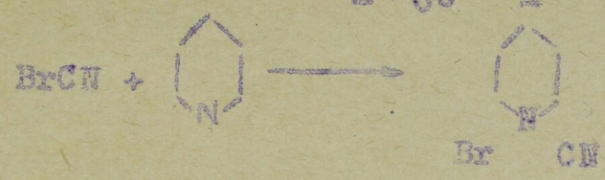
T A B E L K A 17

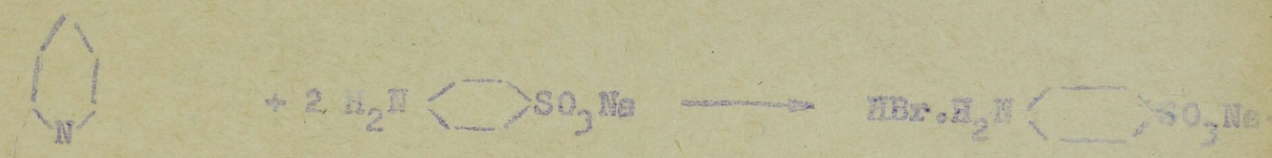
L.P.	Rodzaj odczynnika	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	Kwas sulfanilowy	żółte	0,001mg/ml
2.	Benzydyna	czerwona	0,005mg/ml
3.	Azotan srebrowy	żółty osad	
4.	Siarczek sodowy	czerwone	

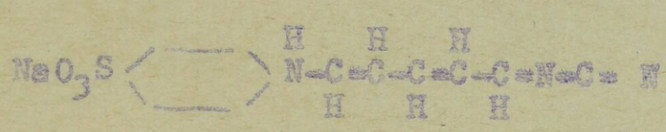
Omówienie reakcji wykrywania chlorowcocyjanów

1. Reakcja z kwasem sulfanilowym 1/.

Do probówki nalać 1 ml 1% wodnego roztworu soli sodowej kwasu sulfanilowego, dodać 1 kroplę pirydyny i jedną kroplę lub kilka kryształków badanej substancji. Zabarwienie się roztworu na żółto świadczy o obecności chlorocyjanów. Czułość 0,001 mg/ ml. Reakcja przebiega według schematu:

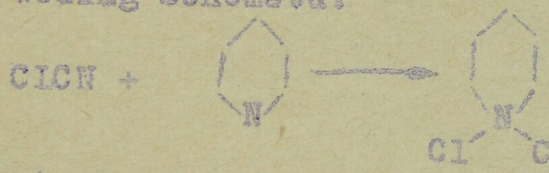


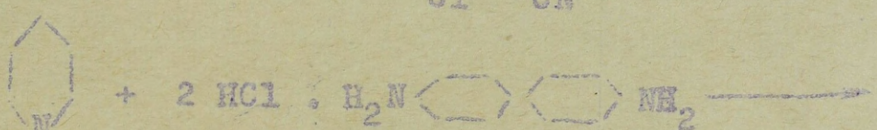


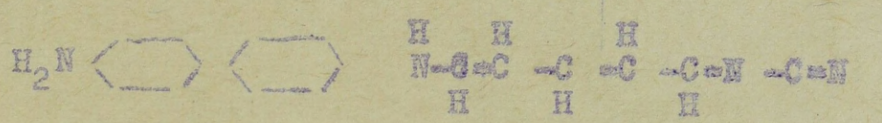


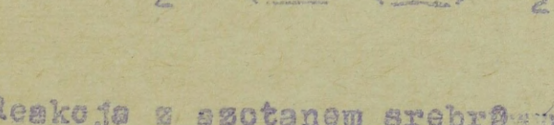
2. Reakcja z benzydyną 1/.

Do probówki wlać 1 ml 1 % alkoholowego roztworu benzydyny dodać kroplę pirydyny i kroplę badanej substancji. Pojawienie się czerwonego koloru wskazuje na obecność chlorowocyjanów. Czułość reakcji 0,005 mg/w próbce. Zamiast benzydyny można użyć o-dwuanizydynę. Reakcja przebiega według schematu:









3. Reakcja z azotanem srebrowym 1/.

Nalać do probówki 1 ml 1% wodnego roztworu azotanu srebrowego i tyle samo 5% amoniaku. Do tak przygotowanej mieszaniny dodać kilka kropel badanej substancji i dobrze wymieszać. Jeżeli obecny był chlorowocyjan wytrąca się żółty osad cyjanku srebrowego według reakcji:

$ClCN + 2\ Ag(NH_3)_2NO_3 \longrightarrow Ag_2(CN) + NH_4Cl + 2\ NH_4NO_3$

4. Reakcja z siarczkiem sodowym 1/.
Do probówki nalać 1 ml 1% roztworu siarczku sodowego, 1 kroplę 10% roztworu wodorotlenku sodowego i 1 kroplę badanej substancji /lub kilka kryształków/. Całość wymieszać i zobojętnić kwasem solnym wobec lakmusu, dodać 1 kroplę 5% wodnego roztworu chlorku żelazowego. Pojawienie się czerwonego zabarwienia wskazuje na obecność rodanku żelazowego powstałego wg reakcji:

$ClCN + Na_2S \longrightarrow NaCl + NaCNS$

$3\ NaCNS + FeCl_3 \longrightarrow 3\ NaCl + Fe(CNS)_3$

Oznaczanie chlorowcocyjanów 1/

Naważkę 0,1 - 0,2 g SW należy rozpuścić w 20ml alkoholu etylowego w kolbie Erlenmeyera na 250 ml z dotartym korkiem. Roztwór zakwasić 1 n kwasem solnym wobec lakmusu i dodać 1 ml 2% wodnego roztworu fenolu. Całość odstawić na 5-10 minut po czym dodać 1 ml kwasu octowego, 10 ml 10% roztworu jodku potasowego i odstawić w ciemnym miejscu na 1 godzinę. Po tym czasie wydzielony jod odmiareczkować 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego. Procentową zawartość chlorowcocyjanu oblicza się ze wzoru:

$$\% BrCN = \frac{A \cdot k \cdot 0.005296 \cdot 100}{B}$$

gdzie: A- ilość ml 0,1 n tiosiarczanu sodowego
k- poprawka do miana tiosiarczanu
B- naważka SW w g
0,005296 - ilość g BrCN odpowiadające dokładnie 1 ml 0,1 n tiosiarczanu sodowego.

METYLODWUCHLOROARSYNA - CH_3AsCl_2 /Nazwa amerykańska -MD-Gas/, jest oleistą cieczą o temp. wrzenia 132,9°C /przy 30 mm sł.Hg. wrz. 55,5°C/.

ETYLODWUCHLOROARSYNA - $C_2H_5AsCl_2$ /nazwa niemiecka - Dick, amerykańska -ED-Gas/, jest oleistą cieczą o temp. wrzenia 150-155°C / przy 35 mm sł. Hg wrze w 74° C/ i temp. krzepnięcia - 65°C. Etylodwuchloroarsyna posiada ostry, drażniący zapach owocowy.

FENYLODWUCHLOROARSYNA - $C_6H_5AsCl_2$/nazwa niemiecka - Pfiffikus, amerykańska PD-Gas/, jest oleistą cieczą o temp. wrzenia 257°C/ przy 14 mm sł Hg wrze przy 131°C.

Wymienione wyżej arsyny działają ogólno trująco, drażniąco i parzące. Działanie na organizm przedstawia tabelka.

T A B E L K A 18

Nazwa BST	Stężenie w mg na litr		
	drażniące	niebezpiecz.	smiert.
Metylodwuchloroarsyna	0.0006[18]	0,025	0,56/10min
Etylodwuchloroarsyna	0,009[18]	0,01	0,9/10 min
Fenylodwuchloroarsyna	0,0009[18]	0,316[18]	2,6[18]

O d c z y n n i k i chemiczne do wykrywania i oznaczani metylo-, etylo-, i fenylodwuchloroarsyny.

T A B E L K A 19

	Rodzaj odczynnika	Reakcja	Wykrywa
1.	Azotan rtęciowy	osad	metylo i etylo dwuchloroarsynę
2.	Kwas azotowy	osad	fenylodwuchloroarsynę
3.	Jod	mianeczkowa	
4.	Azotan rtęciowy i rodanek amonowy	"	

Omówienie reakcji wykrywania i oznaczania metylo i etylo oraz fenyl dwuchloroarsyny.

1. Reakcja z azotanem rtęciowym [1,54/].

Do próbówki zalać 4-5 ml wodnego roztworu badanej substancji dodać 3 kropek 3% roztworu azotanu rtęciowego. W przypadku obecności metylodwuchloroarsyny wytrąca się natychmiast ciemny ciemniejący osad, w przypadku obecności etylodwuchloroarsyny wytrąca się osad biały stopniowo ciemniejący.

2. Reakcja z kwasem azotowym [1,34 /].

1-2 ml kwasu azotowego i 4 krople badanej substancji umieszczone na parowniczce i ogrzewane a następnie po zakończeniu reakcji odparowane dają osad krystaliczny w przypadku obecności etylodwuchloroarsyny - kwasu etyloarsenowego, a w przypadku obecności fenylodwuchloroarsyny kwasu fenyloarsenowego.

Kwas fenyloarsynowy krystalizuje w postaci pryzm o niewyraźnej temperaturze topnienia w wyniku przejścia w bezwodnik. Kształt pryzm jest wystarczający do stwierdzenia obecności fenylodwuchlorozarsyny.

3. Reakcja z roztworem jodu [4].

Reakcja oparta jest na oznaczaniu arsenu. Naważkę 0,2 g metylo lub etylodwuchlorozarsyny umieścić w kolbie Erlenmeyera, dodać 5 ml alkoholu etylowego, 10 ml 2 n wodorotlenku sodowego i ogrzewać pod chłodnicą zwrotną przez 10 min. Po tym czasie 1-2 krople fenoloftaleiny i ostrożnie zobojętnić 2 n kwasem siarkowy do zaniku amarantowego zabarwienia, następnie dodać 50 ml nasyconego roztworu węglanu sodowego i ilość mianowanego roztworu 0,1 n jodu w obecności skrobi. Procentową zawartość arsenu wylicza się wg równania:

$$\% \text{ arsenu} = \frac{A \cdot k \cdot 0{,}000748 \cdot 100}{B}$$

gdzie:

A - ilość ml 0,1 n roztworu jodu

k - poprawka do miana jodu

B - naważka arsyny w gramach

0,000748 - ilość g arsenu odpowiadająca 1 ml 0,1n roztworu jodu.

4. Reakcja z azotanem srebrowym i rodankiem amonowym [4].

Naważkę ok. 0,2 g metylo etylodwuchlorozarsyny umieścić w kolbie Erlenmeyera, w której znajduje się 10 ml alkoholu etylowego i 10 ml 2 n wodorotlenku sodowego. Mieszaninę ogrzewać pod chłodnicą zwrotną przez 15 min. Po tym czasie do roztworu dodać 50 ml wody i zakwasić 20 ml 1 n kwasu azotowego, następnie dodać 10 ml 0,1 n roztworu azotanu srebrowego. Wydzielony osad chlorku srebrowego odsączyć i przemyć na sączku wodą z dodatkiem azotanu srebrowego /sprawdzić z kwasem solnym/. Przesącz z dodanymi porcjami przemytej osadu miareczkować 0,1 n roztworem rodanku amonowego z dodatkiem 1-2 ml alunu żelazowego jako wskaźnika.

Procentową zawartość chloru oblicza się ze wzoru:

$$\% Cl = \frac{(A - C) \cdot 0.003545 \cdot 100}{B}$$

gdzie:

A - ilość ml 0,1 n azotanu srebrowego

C - ilość ml 0,1 n rodanku amonowego

B - naważka substancji

0,003545 - ilość g chlorku odpowiadająca 1 ml 0,1 n roztworu rodanku amonowego.

FOSGEN - $COCl_2$ / nazwa francuska - Palite, Collongite, niemiecka - D- stoff/, w temp. 8,2°C pod normalnym ciśnieniem występuje w postaci gazowej. Jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, słabo rozpuszczalny w wodzie.

DWUFOSGEN - $COCl/OCCl_3$/ nazwa francuska - Surpalite Superpalite; niemiecka -Perstoff /, w normalnych warunkach jest bezbarwną cieczą o temp. wrzenia 128°C. Rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych, mało rozpuszcza się w wodzie.

Fizjologicznie fosgen i dwufosgen wykazują wybitne własności duszące działając przez drogi oddechowe. Stężenie niebezpieczne dla ludzi w przypadku dwufosgenu wynosi 0,075 mg/l.

Fosgen i jego analogi można wykryć przy pomocy:

1. papierków wskaźnikowych
2. kredek wskaźnikowych
3. rurek wskaźnikowych
4. odczynników chemicznych.

Obecność fosgenu i dwufosgenu w atmosferze zatrutej można stwierdzić przy pomocy powonienia lub posługując się testowami rozpoznania chemicznego. Charakterystyczny zapach fosgenu- zeltałego siana lub zgniłych jabłek - wyczuwalny jest już przy stężeniu 0,004 mg/l powietrza. Stężenie 3,2 mg/l w czasie ekspozycji 2 min jest śmiertelne. Nieprzyjemny smak papierosa lub zupełny brak smaku świadczą także o obecności fosgenu. Przy stanie falowym obłok fosgenu jest dobrze widoczny dzięki hydrolizującemu działaniu pary wodnej zawartej w powietrzu.

Nie jest to jednak widok charakterystyczny ponieważ inne ST tworzą podobne obłoki.

P a p i e r k i wskaźnikowe.

T A B E L K A 20

L.p.	Rodzaj odczynnika	Zabarwienie przed	Zabarwienie po reakcji	Czułość
1.	p-dwumetyloamino-benzaldehyd i dwu-fenyloamina,	niebieskie	żółto-pomarańcz.	0.001mg/l
2.	1,3,6-nitrozodwu-metyloaminofenol i m-dwumetyloamino-fenol.		zielone	
3.	p-dwumetyloamino-benzaldehyd i N-etylo-N-2 hydroksyetylo-anilina.	białe	j.niebieskie	0,00lmg/l

Omówienie reakcji papierkowych wykrywanie fosgenu i analogów

1. Reakcja z papierkiem p-dwumetyloaminobenzaldehydowym 5,6,7/.
Papierkiem wskaźnikowym na fosgen jest tzw. papierek angielski będący skrawkiem bibuły nasyconej roztworem p-dwumetyloaminobenzaldehydu i dwufenyloaminy. Papierek ten pod wpływem fosgenu zółknie a przy dużych stężeniach staje się pomarańczowy. Pozwala on wykryć 0.001-0.009 mg/l powietrza.
2. Reakcja z papierkiem nasyconym nitrozodwumetyloaminofenolem i m-dwumetyloaminofenolem 2/.
Skrawek bibuły nasycony mieszaniną podanych wyżej roztworów w obecności śladów fosgenu przybiera barwę zieloną. Reakcja nie jest specyficzna gdyż zmiana barwy papierka zachodzi także w obecności chloru.
3. Reakcja z papierkiem p-dwumetyloaminobenzaldehydowym w obecności -N - etylo N-2 hydroksyetyloaniliny 60/.
Bibuła nasycona roztworem podanych wyżej odczynników w obecności fosgenu zmienia zabarwienie z białej na niebieską już przy stężeniach 0.001mg/l. Papierek jest specyficznym testem fosgen.

K r e d k i wskaźnikowe.

Znane i stosowane w USA są kredki kolorowe będące mieszaniną 4/p-nitrobenzylo/-pirydyny, N-fenylobenzyloaminy i węglanu sodowego oraz siarczanu baru wego 11/. W obecności fosgenu żółte barwa kredki przechodzi w czerwoną. Kredki

pozwalają wykryć w ciągu minuty 0,00003 mg gazu w litrze powietrza. Kredka jest trwała przez 1 rok.

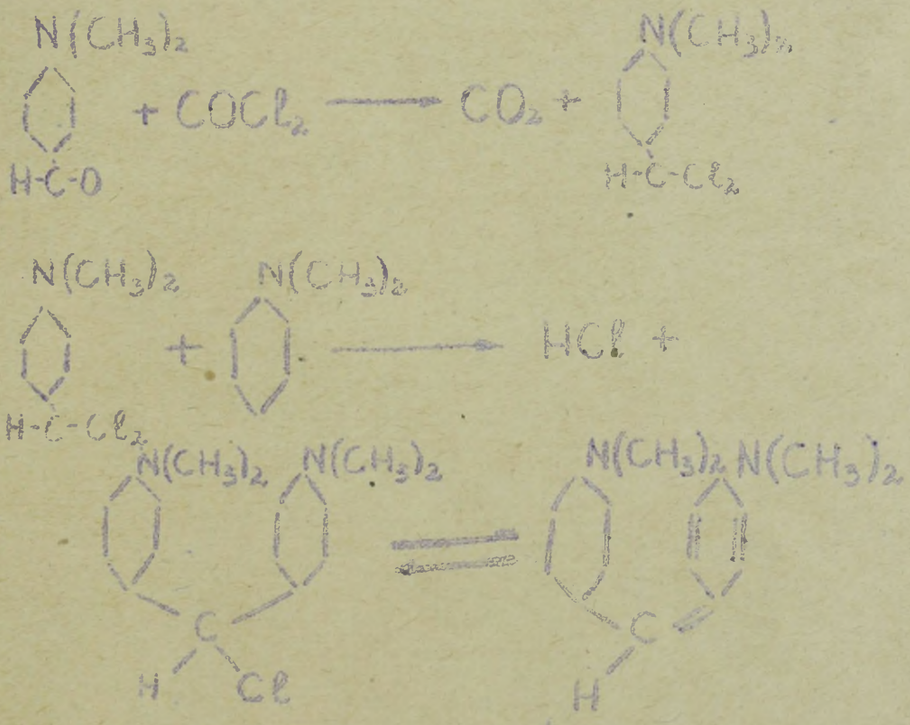
Innego rodzaju kredką jest reagująca specyficznie z fosgenem lecz mająca mniejszą czułość sprasowana mieszanina węglanu sapninowego, 2-amino-4, 4-bis /dwuetyloaminobenzoilo-nu 4, 4'-bis/dwuetyloaminobenzoilenu/ i N-fenylo-1-naftylo-aminy. Czułość kredek 0,0005 mg/l[11].

R u r k i wskaźnikowe.

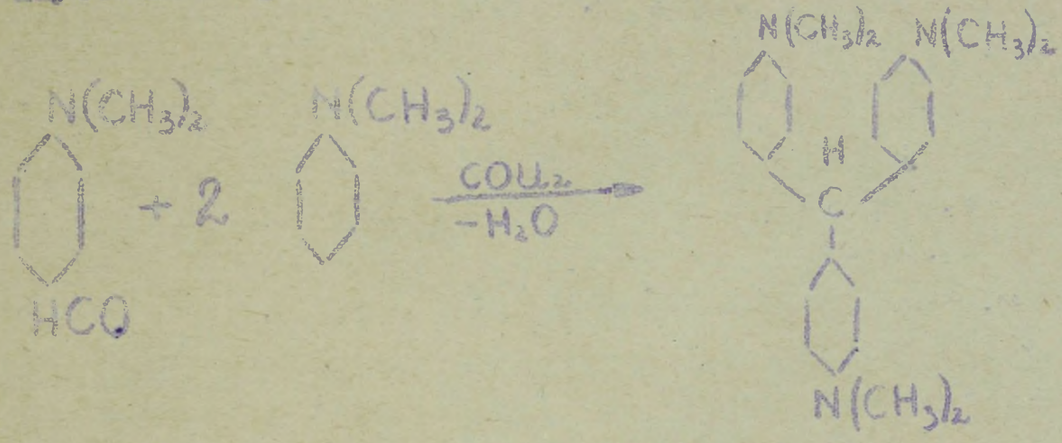
Czułym indykatorem par fosgenu i analogów jest rurka wskaźnikowa. PChR, PChR i AL znajdują się rurka nr 25 wypełniona 1 zielonym paskiem, przeznaczona do wykrywania fosgenu i difosgenu. Odczynnikiem reagującym jest p-dwuetyloaminobenzaldehyd i difenyloamina dająca z ST niebieskozielone zabarwienie. Czułość rurki Nr 25 wynosi 0,005 mg/l.

Reakcja zachodząca w rurce prawdopodobnie przebiega w dwóch procesach.

a/ powstanie chloru p-dwuetyloaminobenzaldehydu z reakcji działania fosgenu i difosgenu na p-dwuetyloaminobenzaldehyd pożądane w kondensacji tego ostatniego z difenyloaminą na barwnik difenylometanowy o niebiesko-zielonym odcieniu

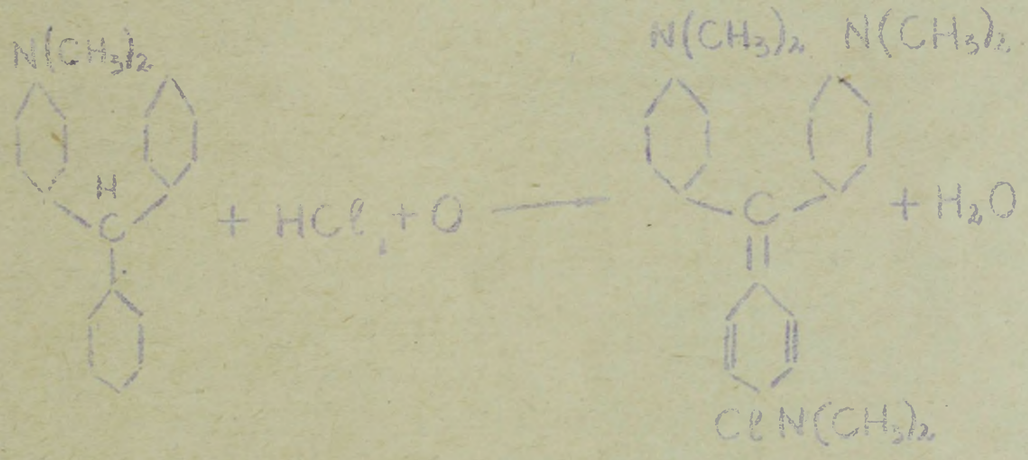


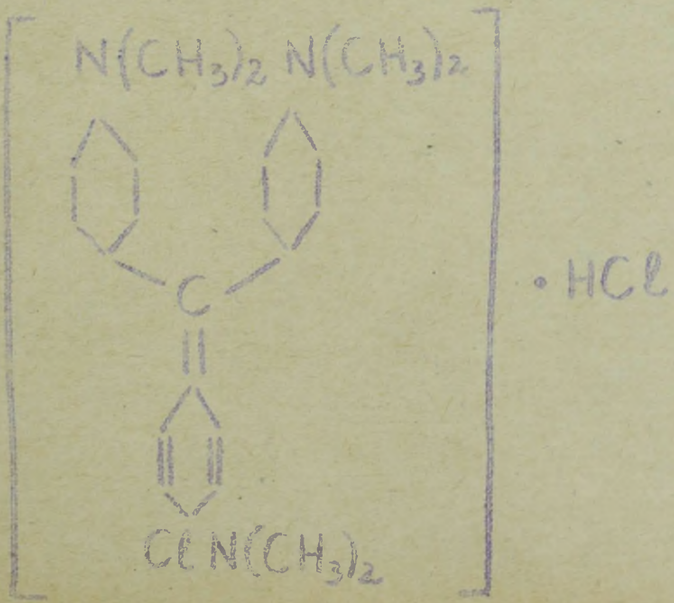
b/ Kondensacja - p-dwumetyloaminobenzaldehydu z dwumetylo-anilin, pod działaniem par fosgenu w leukozasadę filetu krystalicznego.



która utleniona tlenem powietrza w kwaśnym środowisku daje barwnik fiolet krystaliczny w postaci soli

$COCl_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,HCl$





O d c z y n n i k i chemiczne do wykrywania i oznaczania fosgenu i dwufosgenu.

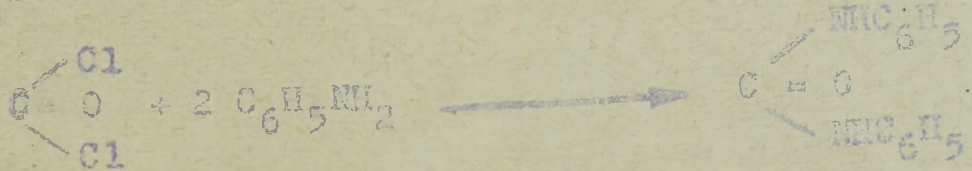
T A B E L K A -21

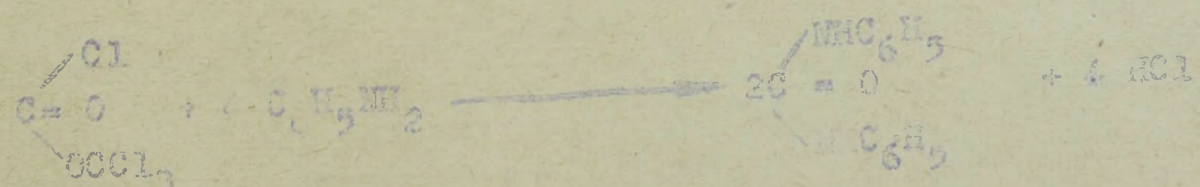
Lp.	O d c z y n n i k	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	Anilina	osad biały	0,2 %
2.	dwumetyloaminobenzaldehyd	żółte	0,001 mg/l
3.	1,3,6-nitrodwuetyloamino -fenol	zielone	
4.	wodorotlenek sodowy	nierozpuszczalna	

Omówienie reakcji wykrywania fosgenu i dwufosgenu odczynnikami podanymi w tabelce.

1. Reakcja z aniliną [1,54].

Do probówki nalać 5-10 ml nasyconego wodnego roztworu aniliny, dodać kilka kropel badanej substancji lub ekstraktu i dobrze wymieszać. Wytrącanie się igłastych kryształów difenylomocznika jest potwierdzeniem obecności fosgenu i dwufosgenu. Reakcja jest specyficzna dla fosgenu i analogów i przebiega wg równania:





2. Reakcja z dwumetyloaminobenzaldehydem 4,5/.

Do roztworu alkoholowego dwumetyloaminobenzaldehydu i dwufenyloaminy /20 ml alkoholu i po 1g dwumetyloaminobenzaldehydu i dwufenyloaminy / dodajemy kilka kropel alkoholowego roztworu fosgenu. Powstanie żółtego zabarwienia świadczy o obecności tych ST. Reakcja nie specyficzna dają ją kwasy chlorowcowodorowe i bezwodniki niektórych kwasów chlorowcowych.

3. Reakcja z 1,3,6-nitrodwu etyloaminofenolem i dwumetyloaminofenolem.

Do 100 ml benzenu dodać 0,3 g nitrozodwuetyloaminofenolu i 0,25 g dwumetyloaminofenolu. W obecności fosgenu roztwór zmienia barwę z żółto brązowej w zielonąs. Reakcję tę daje również i dwufosgen w postaci par.

Oznaczanie ilościowe fosgenu i dwufosgenu

1. Reakcja powstawania węglanu 54/.

Do zabelenej ampułki zasypsamy ok. 0,2 g fosgenu i zatapiamy. Ampułkę z fosgenem należy przenieść do cylindra z korkiem na szlif o pojemności 150 -200 ml i dodać 25 ml 1 n wodorotlenku sodowego. Energicznie wstrząsać rozbijając ampułkę. Roztwór pozostawić na 2-3 godziny w spokoju. Po tym czasie zawartość cylindra przenieść do kolby miarowej na 100 ml. Fosgen oznaczyć miareczkowo jako węglan powstały przy hydrolizie. Miareczkowanie przeprowadzić w następujący sposób: do 25 ml otrzymanego roztworu dodać kilka kropel fenoloftaleiny i miareczkować kwasem solnym. W pierwszej kolejności ozn oszan się ług sodowy i połowę węglanów. Po odbarwieniu się fenoloftaleiny dodać kilka kropel metyloranżu i odmiareczkować drugą połowę węglanów do uzyskania oranżowej barwy wskaźnika. Procentową zawartość fosgenu wyliczyć ze wzoru:

$$\% \text{ fosgenu} = \frac{A \cdot K \cdot 98 \cdot 92 \cdot 100}{B}$$

gdzie:

A - ilość ml 0,1 n kwasu solnego zużyte o no miareczkowanie drugiej połowy węglanów.

k - poprawka do miana kwasu

98,92 - ciężar cząsteczkowy fosgenu

B - naważka fosgenu w gramach

2. Reakcja tworzenia się dwufenylomocznika 54/.

Ampułkę z zawartością 0,2 g fosgenu umieścić w cylindrze z korkiem szlifowanym, w którym znajduje się 75-100 ml 3% roztworu aniliny w wodzie / woda nasycona aniliną/. W czasie silnego wstrząsania rozbić ampułkę a powstały osad przesączyć po 2 godz. przez tygiel Gooch'a, przemyć wodą i wysuszyć do stałej wagi w 80°C. Procentową ilość fosgenu w próbce badanej obliczyć ze wzoru:

$$\% \text{ fosgenu} = \frac{A \cdot 98,92 \cdot 100}{B \cdot 212,11}$$

gdzie:

A - waga otrzymanego dwufenylomocznika w g 98,92 - ciężar cząsteczkowy fosgenu.

B - naważka fosgenu w gramach

212,11 - ciężar cząsteczkowy dwufenylomocznika

OKSYCHLOREK FOSGENU - Cl_2CO NOH jest stałym krystalicznym ciałem o temperaturze topnienia 19°C i temp. wrzenia 129°C przy normalnym ciśnieniu. Rozpuszczalny jest w rozpuszczalnikach organicznych. Woda nie hydrolizuje go, daje z nią krystaliczne hydraty. Fizjologiczne działa jako środek duszący - parzący.

Oparem fosgenu w celu wykrycia nerki Nr. 26 z dwoma zielonymi pasami przemoczonemi w chlorowcotoxynie, przy czym zachodzi analogiczna reakcja barwna.

Odczynniki do wykrywania oparu fosgenu.

TABELKA 22

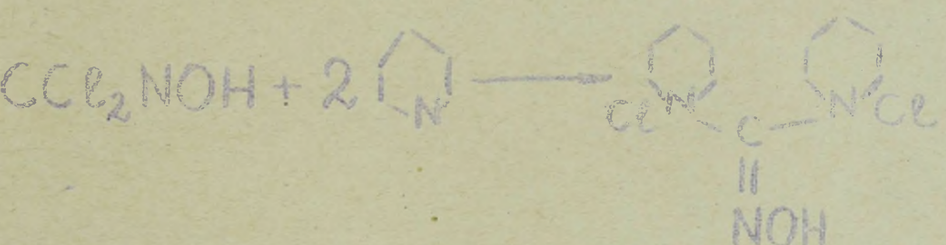
Lp.	Nazwa odczynnika	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	p-toluidyna i pirydyna	pomarańcz.	$5 \cdot 10^{-5}$ mg/ml
2.	siarczan metylotolueno-2-metylobenzotiazol	niebieskie	
3.	bezwodnik kwasu octowego i chlorek żelazowy	czerwone	0,01 mg/ml

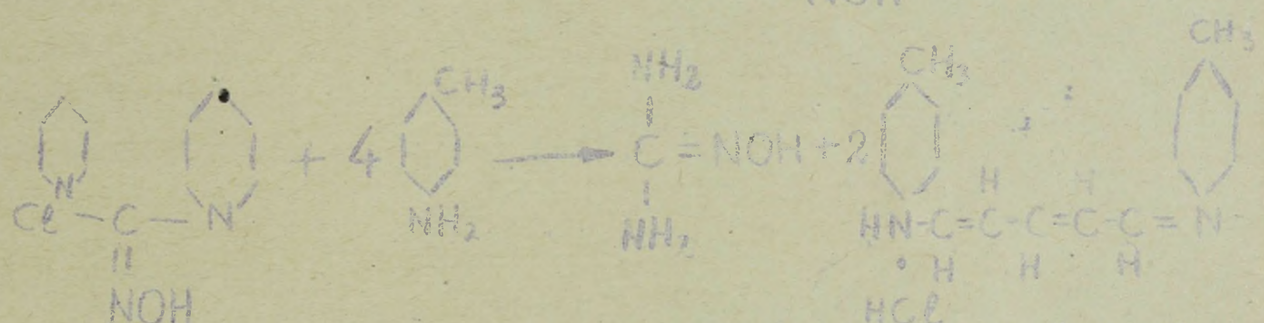
Omówienie reakcji wykrywania oksymu fosgenu

1. Reakcja z p-toluidyną 1/.

Do probówki nalać 1 ml badanej substancji i dodać 0.5 ml odczynnika na oksym fosgenu/odczynnik ten pod nazwą - odczynnik Nr.3 znajduje się na wyposażeniu PChL i AL/. Pojawienie się pomarańczowego lub czerwonego zabarwienie świadczy o obecności oksymu fosgenu. Czułość reakcji 0,005 mg/ml. Reakcje nie specyficzne dają ją chlorowcowcjany Odczynnik na oksym fosgenu przygotowuje się następująco: 2 g p-toluidyny rozpuszcza się w 40 ml alkoholu etylowego i dodaje 2 ml świeżej pirydyny.

Reakcja oparta jest na powstawaniu barwnika polimetynowego /pochodna toluenowe aldehydu glutakonowego /.

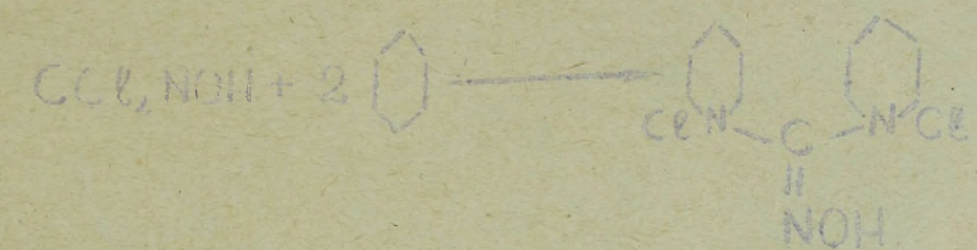


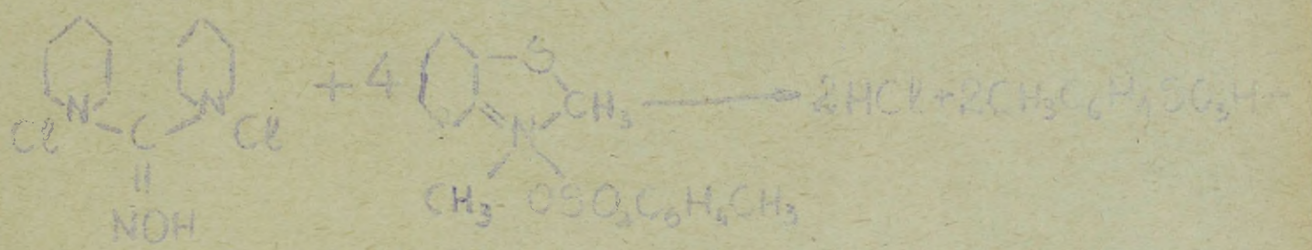


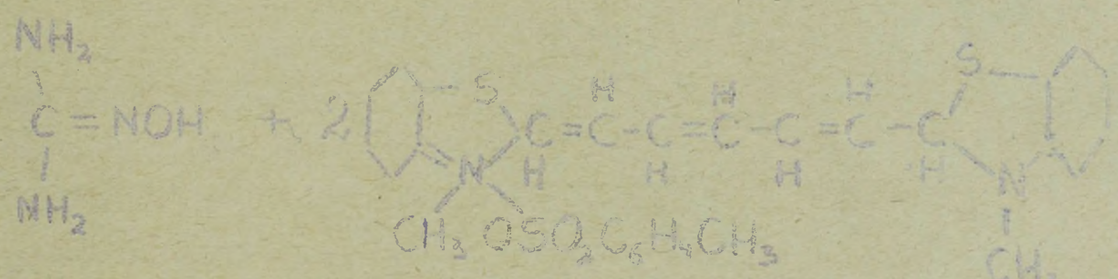
Analogiczną reakcję z oksymem fosgenu daje benzydyna w pirydynie.

2. Reakcja z siarczanem metylotolueno 2-metylobenztiazolem

Do czystej probówki nalać 1 ml badanego alkoholowego roztworu dodać 0,5 ml 1% alkoholowego roztworu siarczanu metylotolueno -2 - metylobenztiazolu i 1 ml pirydyny. Całość ogrzać na łaźni wodnej. Zabarwienie się roztworu na niebiesko świadczy o obecności oksymu fosgenu. Reakcja przebiega wg równania następująco: z pirydyny i oksymu fosgenu powstaje formolsyn N- chlorku - dwupirydy nowego, który z reakcji z siarczanem metylotolueno -2 - metylo- benztiazolu daje niebieski barwnik.







3. Reakcja z bezwodnikiem kwasu octowego .

1 ml badanego wodnego roztworu oksymu fosgenu ogrzać z 2-ma kroplami kwasu octowego w celu zhydrolizowania, ochłodzić, po czym dodać 1-2 krople bezwodnika kwasu octowego i ponownie ogrzać na łaźni wodnej przez 1 min.
Do ochłodzonego roztworu dodać 1 kroplę rozcieńczonego kwasu solnego i 1 kroplę 0,5 % chlorku żelazowego.
W obecności oksymu fosgenu roztwór zabarwia się na czerwono.
Reakcja oparta jest na powstawaniu soli kwasochromowej kwasu hydroksamowego w myśl równania:

$$CCl_2NO^{-} + 2H_2O \xrightarrow{CH_3COOH} NH_2OH + 2HCl + CO_2$$

$$NH_2OH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3\,CO/NH/OH$$

$$3\,CH_3\,CO\,/NH/OH + FeCl_3 \longrightarrow 3HCl + Fe\,/CH_3CO/NH/O/_3$$

Czułość reakcji 0,01 mg ST w ml.

5. WYKRYWANIE I OZNACZANIE BST O DZIAŁANIU ŁZAWIĄCYM I DRAŻNIĄCYM.

Chemia organiczna posiada w swoim arsenale oprócz wspomnianych wyżej związków jeszcze substancje działające na organizm żywy podrażniająco - tzw. sternity oraz łzawiąco - tzw. lakrymatory. Niektóre z nich były stosowane już podczas I-szej wojny światowej. Z wielkiej liczby tych substancji należy wymienić:

a grupy lakrymatorów:

1. chloroacetofenon,
2. bromocyjanek benzylenu,
3. chloropikryna,
4. bromoaceton.

a grupy sternitów:

1. adamsyt,
2. difenylochloroarsyna,
3. difenylocyjanoarsyna.

CHLOROACETOFENON - WYKRYWANIE

Chloroacetofenon - $C_6H_5COCH_2Cl$ /nazwa amerykańska CN-Gas/ jest ciałem stałym, w stanie czystym tworzy bezbarwne kryształy o temp. topienia 59°C. Jest on jednym z najbardziej silnych lakrymatorów. Najmniejsze stężenie wywołujące łzawienie wynosi 0,0003 mg/l, natomiast, stężenie niebezpieczne 0,002 mg/l.

Chloroacetofenon posiada zapach kwitnącej jabłoni, dający się wykryć powonieniem już przy stężeniach 0,0001 mg/l, tym nie mniej stężenie 0,0003 mg/l wywołujące łzawienie może świadczyć o obecności lakrymatora.

Chloroacetofenon można wykryć przy pomocy rurki wskaźnikowej oraz odczynnikami chemicznymi. Na wyposażeniu zestawów rozpoznania znajduje się rurka wskaźnikowa Nr 30 oznaczona jednym białym paskiem, zawierająca jako odczynnik m-dwunitrobenzen osadzony na żelu, natomiast w ampułkach znajduje się wodorotlenek potasowy. W obecności lakrymatora - chloroacetofenonu rurka przybiera barwę malinową. Stężenie wykrywalne wynosi 0,0001 mg/l ST.

Jako odczynniki chemiczne do wykrywania i oznaczania chloroacetofenonu mogą służyć:

TABELKA 21

Lp.	Nazwa odczynnika	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	p-dwumetyloaminobenzaldehyd z amoniakiem	czerwone	
2.	woda utleniona z amoniakiem	niebieskie	
3.	azotan srebra z amoniakiem	ciemnienie	0,01 %
4.	m-dwunitrobenzen	czerwone	0,008 mg/l

Omówienie reakcji wykrywania chloroacetofenonu

1. Reakcja z p-dwumetyloaminobenzaldehydem[3]

Alkoholowy roztwór amoniaku, przez który przepuszczono pary chloroacetofenonu, zadany roztworem p-dwumetyloaminobenzaldehydu i zakwaszony przybiera czerwone zabarwienie świadczące o obecności ST.

2. Reakcja z wodą utlenioną w amoniaku.[3]

Pary chloroacetofenonu przepuszczane przez odczynnik - wodę utlenioną i alkoholowy roztwór amoniaku - ulegają utlenieniu poprzez indol do indygu dając niebieskie zabarwienie.

3. Reakcja z azotanem srebrowym w amoniaku[23]

Pary chloroacetofenonu zaadsorbowane na żelu krzemionkowym powodują wydzielenie z 5 % roztworu azotanu srebrowego z alkalizowanego 10 % amoniakiem metalicznego srebra. Żel ciemnieje. Stężenie możliwe do wykrycia 0,01 %. Reakcje niespecyficzne dają lukayt, bromocyjanek benzylu, bromoaceton.

4. Reakcja z m-dwunitrobenzenem[14]

2 ml ekstraktu chloroacetofenonowego zmieszać z 0,5 ml 1 % roztworu alkoholowego m-dwunitrobenzenu i 3 kroplami 30 % wodorotlenku potasowego. Pojawienie się po 5 min. czerwono-wiśniowego zabarwienia świadczy o obecności chloroacetofenonu. Czułość 0,002 mg/ml. Analogiczną reakcję dają aceton przy stężeniu powyżej 0,01 mg/ml. Reakcja nadaje się do oznaczeń ilościowych.

BROMOCYJANEK BENZYLENU - WYKRYWANIE I OZNACZENIE

Bromocyjanek benzylenu - /$C_6H_5CHBrCN$/ /nazwa francuska - Kasite, amerykańska BBC-Gas/, jest ciałem stałym o temp. topnienia 25,6 ^{0}C posiadającym zapach ługrymogennych związków. Średnie stężenie wywołujące łzawienie wynosi 0,00012 mg/l.

Bromocyjanek benzylenu można zidentyfikować rurką wskaźnikową Nr 30 oznaczoną i białym paskiem z przereagowaną chloroacetofenon, przy czym już przy stężeniu 0,001 mg/l biały ząl przybiera zabarwienie malinowe.

Wśród odczynników chemicznych dających reakcje z bromocyjankiem benzylenu należy wymienić:

TABELKA 24

Lp.	Nazwa odczynnika	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	Stężony kwas siarkowy	czerwone	
2.	Wodorotlenek potasowy w alkoh.	żółty osad	
3.	Azotan srebrowy	zanik papieru	
4.	azotan srebrowy w amoniaku	ciemnienie	0,01 %
5.	dwusiarczek amonowy	czerwone	0,01 %
6.	Odczynnik Nasslera	żółte	0,01 mg/ml
7.	m-dwunitrobenzen	wiśniowe	0,01 mg/ml

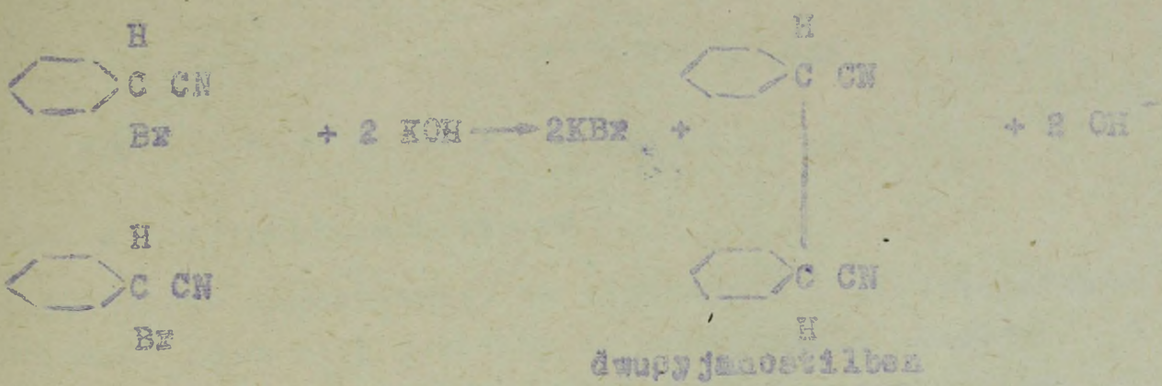
Omówienie reakcji bromocyjanku benzylenu

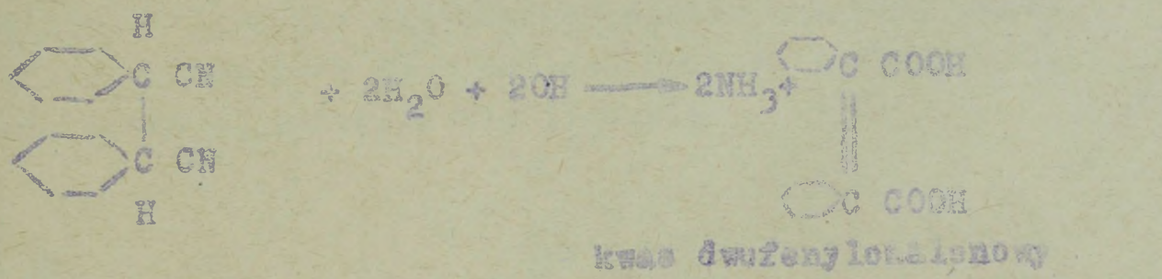
1. Reakcja ze stężonym kwasem siarkowym[3]

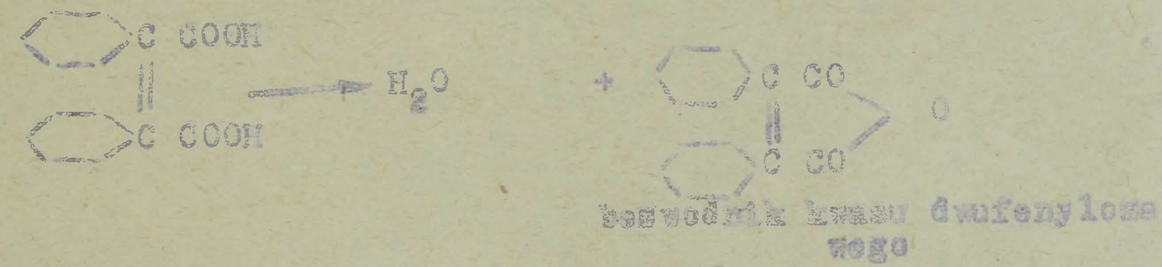
Bromocyjanek benzylenu ogrzewany ze stężonym kwasem siarkowym zabarwia się na kolor czerwony.

2. Reakcja z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego[3]

Pary bromocyjanku benzylenu w reakcji z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego ulegają hydrolizie z wydzieleniem bromku potasowego i dwucyjanostilbenu. Roztwór z dwucyjanostilbenem poddany ogrzewaniu wydziela amoniak a po oziębieniu i nakwaszeniu daje żółty osad bezwodnika kwasu ftalenylomaleinowego o temp. topnienia 156 ^{0}C.







3. Reakcja z azotanem srebrowym.[25]

Żel krzemionkowy nasycony 10 % roztworem azotanu srebrowego gotowany w obecności bromocyjanku benzylenu powoduje jego rozkład do benzaldehydu, który poznajemy po zapachu.

4. Reakcja z amoniakalnym roztworem azotanu srebrowego.[25]

Bromocyjanek benzylenu zaadsorbowany na żelu w obecności 5 % azotanu srebrowego zalkalizowany następnie 10 % amoniakiem, powoduje wydzielenie metalicznego srebra. Roztwór i żel ciemnieją. Reakcje te dają chloroacetofenon, luizyt i bromoaceton.

5. Reakcja z dwuazorkiem amonowym.[1,25]

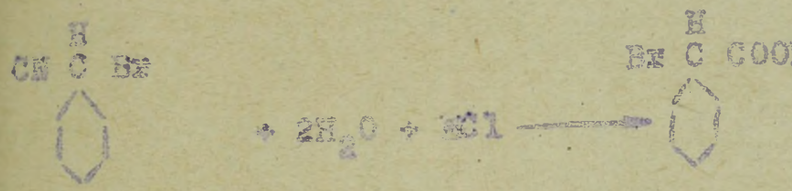
Pary bromocyjanku benzylenu przepuszczone przez roztwór dwuazorku amonowego, następnie odparowane do sucha i zakwaszone kilkoma kroplami kwasu octowego w obecności 1 % chlorku żelazowego dają czerwone zabarwienie roztworu w wyniku powstawania związku żelazowego. Reakcje nie specyficzne dają je wszystkie związki cyjanowe.

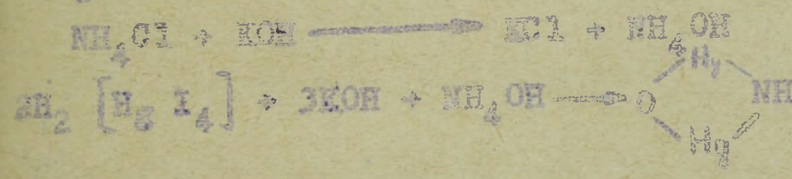
$C_6H_5CHBrCN + (NH_4)_2S \longrightarrow NH_4CNS$

$NH_4CNS + FeCl_3 \longrightarrow Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl$

6. Reakcja z odczynnikiem Nesslera[1].

1 ml ekstraktu alkoholowego SF mieszamy z 1 ml rozcieńczonego kwasu solnego i gotujemy do odparowania. Następnie dodajemy kilka kropel wody i 1-2 krople odczynnika Nesslera. Pojawienie się żółtego zabarwienia lub osadu świadczy o obecności SF w próbce. Czułość reakcji 0,01 mg/ml. Reakcja przebiega w/g równania:





7. Reakcja z m-dwunitrobenzenem[1].

Do dwóch ml ekstraktu SF dodać 0,5 ml 1 % alkoholowego roztworu m-dwunitrobenzenu i 2 krople 10 % wodorotlenku potasowego. Zabarwienie się mieszaniny na fioletowo lub różowo świadczy o obecności SF. Czułość 0,01 mg/ml.

CHLOROPIKRYNA - WYKRYWANIE

Chloropikryna CCl_3NO_2 - nitrotrójchlorometan /nazwa niemiecka - Klop, amerykańska - PSO_m , francuska - Aquinite/, jest cieczą oleistą, bezbarwną, żółknącą na świetle od śladów powstających z jej rozkładów. Temperatura wrzenia chloropikryny w normalnych warunkach 112°C.

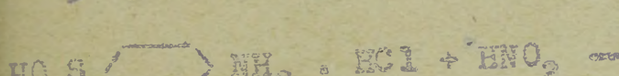
W odróżnieniu od innych SF chloropikryna nie posiada specyficznego zapachu pozwalającego wykryć ją powonieniem. Charakterystyczne natomiast jest jej działanie na oczy, które już przy stężeniu 0,002 mg/l zaczadzą łzami[5]. Stężenie 0,08 mg/l jest niebezpieczne, a 7 mg/l w ciągu chwili z nim jest śmiertelne. Na organizm chloropikryna działa ogólnotrująco i żrąco.

Chloropikrynę można wykryć przy pomocy rurki wskaźnikowej zawierającej azydek potasowy, pirydynę i floroglucynę.

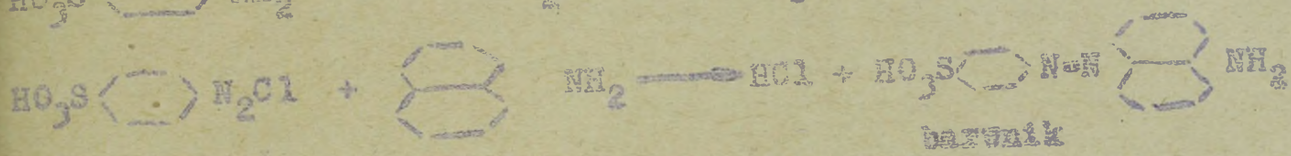
powstające różowo-malinowe zabarwienie kwasionki świadczy o obecności chloropikryny. Czułość reakcji 0,005 mg/l ST[1]/. Wspomniana rurka nie znajduje się na wyposażeniu zestawów rozpoznania chemicznego.

Ostatnio w USA udoskonalono rurkę do wykrywania chloropikryny stosując zamiast .fluoresceiny - diazodu - 1,1 - dwuetylo-3,3-sylchlorkoamidu. Nowy odczynnik pozwala wykryć 0,0004 mg/l ST[61]/. Innego rodzaju testem może być rurka reakcyjna wypełniona etylenem sodowym i kwasem sulfanilowym z d-naftylaminą, która w obecności chloropikryny barwi się na różowo.

$$CCl_3NO_2 + 4\ C_2H_5ONa \longrightarrow C(CC_2H_5)_4 + 3NaCl + NaNO_2$$



$$HO_3S\langle\bigcirc\rangle NH_2 \cdot HCl + HNO_2 \longrightarrow HO_3S\langle\bigcirc\rangle N_2Cl$$



$$HO_3S\langle\bigcirc\rangle N_2Cl + \langle\bigcirc\rangle NH_2 \longrightarrow HCl + HO_3S\langle\bigcirc\rangle N{=}N\langle\bigcirc\rangle NH_2$$

barwnik

Do odczynników reagujących z chloropikryną należą:

TABELKA 22

Lp.	Nazwa odczynnika lub reakcji	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	Jodek potasowy	niebieskie	
2.	Resorcyna	czerwone	
3.	Chlorofenol	biały osad	
4.	Tymol	żółte	
5.	Siarczek sodowy	zanik zapachu	
6.	Fluoresceina	niebieskie	0,2 %
7.	Dwuetyloanilina	niebieskie	
8.	Próba Beilsteina	różowo-czerwone	0,001 mg/ml
9.	Reakcja Cullasa		

Omówienie reakcji wykrywania chloropikryny

1. Reakcja z jodkiem potasowym[25,54]/.

Pary chloropikryny poddane pirolizie, a następnie pochłonięte w roztworze jodku potasowego powodują wydzielanie jodu, który w obecności skrobi zabarwia roztwór na niebiesko.

Reakcje bardzo ogólne lecz nie specyficzne. Dają je chlor i brom.

$$CCl_2NO_2 \longrightarrow COCl_2 + NOCl$$

chlorek nitrozylu

$$COCl_2 \longrightarrow CO + Cl_2$$

$$2NOCl \longrightarrow 2\,NO + Cl_2$$

$$Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$$

$$2CCl_3NO_2 + 6KI \longrightarrow 3I_2 + N_2 + 2CO_2 + 6KCl$$

2. Reakcje z resorcyną[3].
Pary chloropikryny pochłonięte w 5 % roztworze wodorotlenku potasowego z dodatkiem kilku kryształków resorcyny a następnie zakwaszone stężonym kwasem siarkowym, dają obfite zabarwienie na skutek powstania nitrozo-związku.

3. Reakcje z tiofenolem[54].
Pary chloropikryny przepuszczone przez alkaliczny roztwór tiofenolu dają w zależności od stężenia biały osad lub zmętnienie, na skutek powstawania trudnorozpuszczalnych dwusiarczków.

$$6\,C_6H_5SH + 2CCl_3NO_2 \longrightarrow 3C_6H_5-S-S-C_6H_5 + 2CO_2 + N_2 + 6HCl$$

4. Reakcja z tymolem[3].
Pary chloropikryny przepuszczane przez 5 % roztwór tymolanu potasowego z dodatkiem tymolu dają zabarwienie żółte.

5. Reakcje z siarczkiem sodowym[56].
Krople chloropikryny zadane 5 ml 20% roztworu siarczku sodowego rozkładają się w wyniku reakcji przy czym zanika ostry zapach ST.

$$2\,CCl_3NO_2 + 3Na_2S \longrightarrow 3S + N_2 + 2CO_2 + 6NaCl$$

6. Reakcje z fluoresceiną.
Alkaliczny roztwór fluoresceiny w obecności wody utlenionej lub innych utleniaczy daje charakterystyczną reakcję z chloropikryną. Chemizm reakcji nie jest znany.

7. Reakcja z difenyloaminą.
Krople ekstraktu ST nadane kilkoma kroplami stężonego kwasu siarkowego i kilkoma kryształkami difenyloaminy daje niebieskie zabarwienie. Reakcja nie specyficzna lecz ogólna dają ją chlor, chlorek cynowy, chlorek tytanowy

i związki z grupą nitrową. W celu odróżnienia tych związków od chloropikryny do roztworu SF z kwasem siarkowym dodaje się kilka kryształków chlorowodorku chininowego. Powstałe krwawe zabarwienie dwiadczy o obecności chloropikryny. Reakcja specyficzna na grupę nitrową lecz mniej czuła.

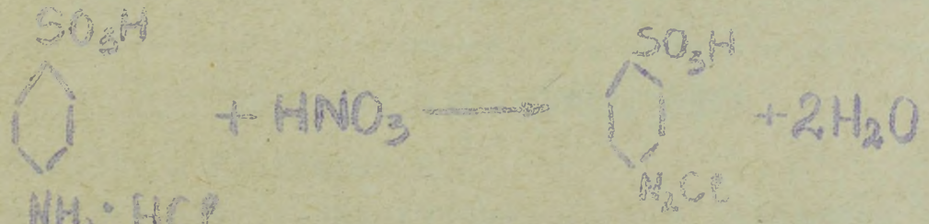
8. Reakcja Beilsteina.
Druty miedziane zanurzone do roztworu chloropikryny i prażone w niebieskawym płomieniu palnika Bunsena, barwi płomień na zielono. Reakcja bardzo czuła lecz nie specyficzna, dają ją wszystkie chlorowce.

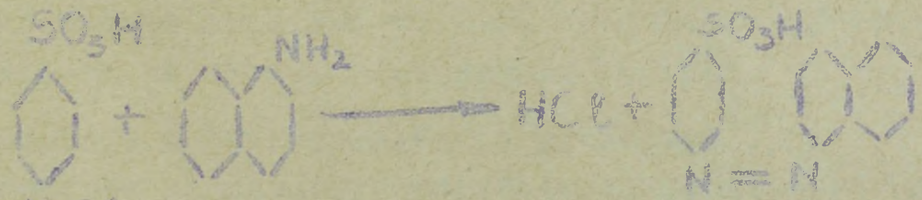
9. Reakcja Griessa
Roztwór alkoholowy chloropikryny poddaje się rozkładowi przy udziale sodu. Po zakończeniu reakcji roztwór podgrzewa się na łaźni wodnej przez 3 minuty, zakwasza kwasem octowym i dodaje 1 ml odczynnika Griessa składającego się z roztworu kwasu sulfanilowego a alfanaftyloaminy w stosunku 1 : 1. W obecności chloropikryny roztwór zabarwia się na różowo lub czerwono. Czułość reakcji 0,001 mg/ml. Metoda oparta jest na reakcjach:

$$CCl_3NO_2 + 4\ C_2H_3ONa \longrightarrow C(OC_2H_5)_4 + 3\ NaCl + NaNO_2$$

$$NaNO_2 + CH_3COOH \longrightarrow HNO_2 + CH_3COONa$$

Kwas azotawy reaguje z chlorowodorkiem kwasu sulfanilowego dając chlorek p-benzenosulfono-azowy, który z alfanaftyloaminą daje barwnik azowy o odcieniu różowym lub czerwonym.





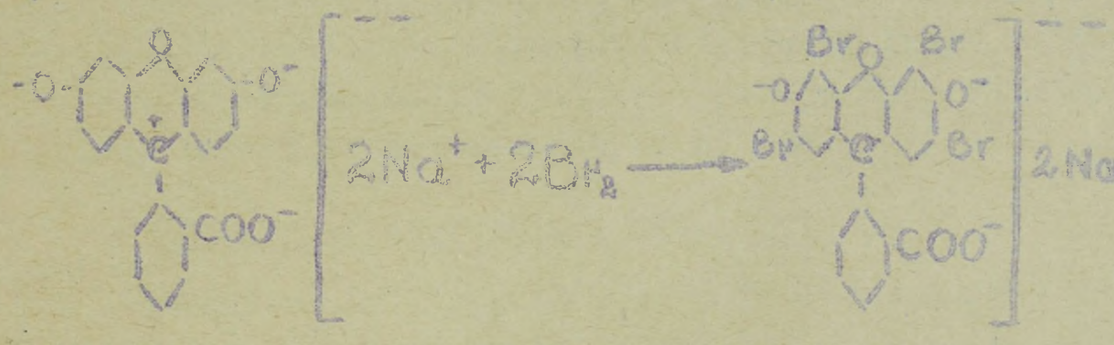
BROMOACETON - WYKRYWANIE

Bromoaceton - CH_3COCH_2Br /nazwa francuska - Blotite, Narvonite, niemiecka - B-stoff/, jest cieczą o temp.wrzenia 126,5°C. Należy do silnych lakrymatorów podobnie jak i jego analog chloroaceton.

Bromooctan można wykryć przy pomocy papierków wskaźnikowych nasyconych fluoresceiną i fuksyną.

P a p i e r e k fluoresceinowy[25].

Papierek fluoresceinowy w obecności wody utlenionej i wodorotlenku potasowego wykrywa bromooctan dając różowe zabarwienie. Reakcja oparta jest na wykrywaniu bromu, który z fluoresceiną daje eozynę według schematu:



P a p i e r e k fuksynowy[25].

Skrawek bibuły nasycony roztworem fuksyny /kwas fuksyno-siarkowy - produkt bezbarwny/ w obecności bromooctanu przybiera barwę fioletową.

Odczynniki reagujące z bromooctanem.

TABELKA 24

Lp.	Nazwa odczynnika	Reakcja lub zabarwienie
1.	Fluoresceina	różowe
2.	Nitroprusydek potasowy	czerwone
3.	O-nitrobenzaldehyd	niebieskie
4.	Azotan srebrowy w amoniaku	zielenienie

Omówienie reakcji bromooctanu

1. Reakcja z fluoresceiną[1].
   Roztwór alkaliczny fluoresceiny w obecności bromooctanu uprzednio rozłożonego wodą utlenioną, przybiera barwę różową na skutek powstawania eozyny.
2. Reakcje z nitroprusydkiem potasowym[3].
   Roztwór alkoholowy wodorotlenku potasowego zawierający pary bromooctanu w obecności nitroprusydku przybiera barwę czerwoną, która wzmacnia się przy dodatku kwasu octowego. Mechanizm reakcji oparty jest na tworzeniu się hydrazy-ketonu reagującego z nitroprusydkiem.

3. Reakcja z o-nitrobenzaldehydem[3]

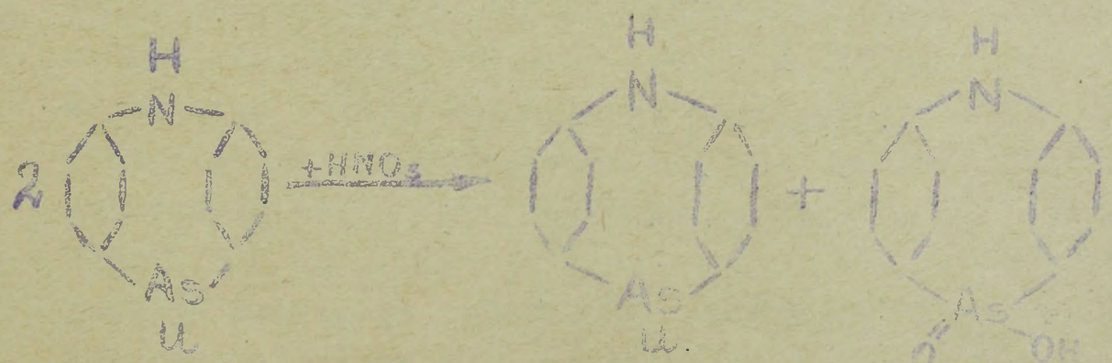
Alkoholowy roztwór o-nitrobenzaldehydu w obecności bezwodnego węglanu potasowego w wodorotlenku potasowego daje zabarwienie niebieskie na skutek powstawania indygo. Reakcja jest mniej czuła od poprzedniej.

4. Reakcja z amoniakalnym roztworem azotanu srebrowego[23]. Żel krzemionkowy nasycony parami bromooctanu etylu powoduje wytrącenie srebra metalicznego i amoniakalnego roztworu azotanu srebrowego. Analogiczną reakcję dają chlorooctofenon, lunapt i bromocyjanek benzylowy.

ADAMSYT - WYKRYWANIE I OZNACZANIE

Adamsyt - $HN(C_6H_4)_2AsCl$ - difenyloaminochloroarsyna /nazwa amerykańska - adamsyt, DM - C.A.S.C./ jest ciałem stałym o temp. topnienia 194,6°C. W stanie czystym tworzy żółte igły. Technikalny posiada zabarwienie zielone wywołane domieszkami difenyloaminy. Pod wpływem wody ulega szybkiej hydrolizie o ile znajduje się w postaci proszku. Średnie stężenie powodujące podrażnienie błon śluzowych/noso wynosi 0,00018 mg/l, stężenie 0,01 mg/l w czasie 2 min jest toksyczne.

Adamsyt można wykryć metodą wskaźnikową przy użyciu odczynników chromianowych. Na wyposażeniu zestawów rozpoznania chemicznego znajduje się rurka Nr 13 oznaczona symbolem 2 białe paski - dająca w reakcji z adamsytem zielone zabarwienie już przy stężeniach 0,0002 mg/l. Odczynnikiem reagującym w rurce z adamsytem jest wodorotlenek sodu, kwas azotowego i siarkowego. Reakcja jest specyficzna. W warunkach pomiaru prawdopodobnie zachodzi reakcja nitrowania i utlenienia adamsytu do nieznanego pochodnego chemicznego.



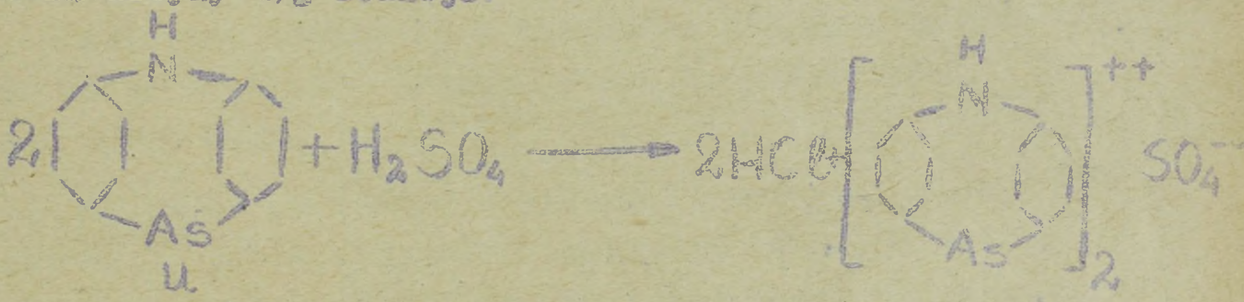
Do odczynników chemicznych mających zastosowanie przy identyfikacji adamsytu należą:

TABELKA 27

Lp.	Nazwa odczynnika	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	Stężony kwas siarkowy	wiśniowe	
2.	Azotan srebrowy	żółte	
3.	Kwas azotowy i wodorotlenek sodowy	czerwone	0,002 mg/pr
4.	Azotan rtęciowy, kwas azotowy, kwas siarkowy	błękitno-zielone	0,006 mg/l
5.	Kwas siarkowy, azotyn sodowy	błękitno-zielone	

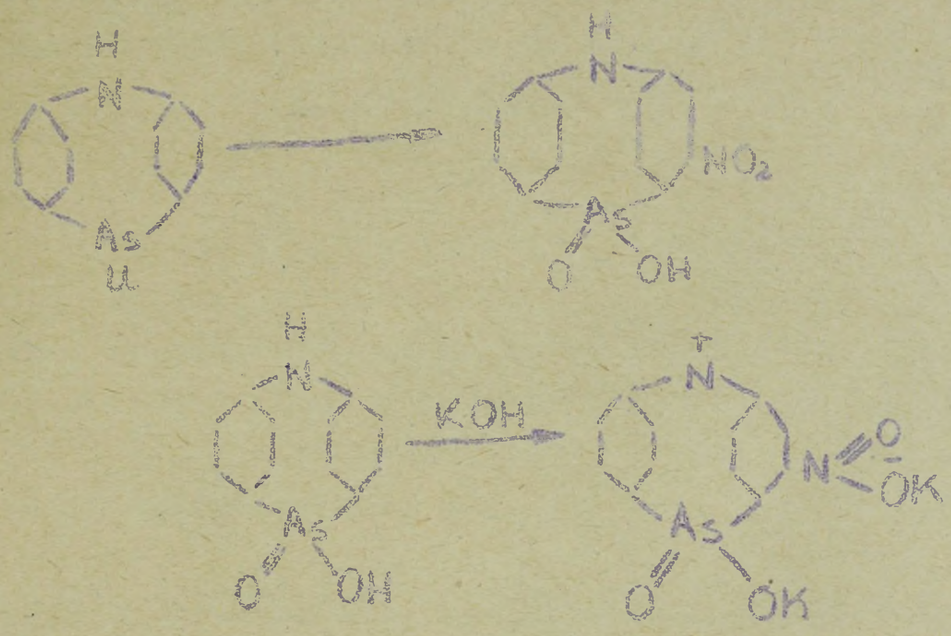
Omówienie reakcji wykrywania adamsytu

1. Reakcja ze stężonym kwasem siarkowym[54]
Skrawek filtra przeciwdymnego z pochłoniętym adamsytem zwilżony stężonym kwasem siarkowym przybiera wiśniowe zabarwienie na skutek powstawania siarczanu difenyloaminoarsyny w/g reakcji:



2. Reakcja z azotanem srebrowym.
Alkoholowy ekstrakt adamsytu odparowany do sucha i zadany 10 % roztworem azotanu srebrowego w lodowatym kwasie octowym, ogrzany przez 10 min daje żółte zabarwienie.

3. Reakcja z kwasem azotowym i wodorotlenkiem sodowym[1]
Stały adamsyt względnie odparowany do sucha ekstrakt zadaje się stężonym kwasem azotowym. Po kilku minutach mieszaniny zadaje się kilkoma kroplami roztworu wodorotlenku sodowego. Pojawienie się czerwonego zabarwienia świadczy o obecności adamsytu. Reakcja specyficzna. Czułość 0,002 mg/pr.
Reakcja polega na powstawaniu barwnej soli kwasu nitrofenyloarsenoaminowego w/g równania:



4. Reakcja z octanem rtęciawym i kwasem siarkowym[1]/
W 20 ml wody zakwaszonej 10 ml kwasu octowego o gęstości 1,4 rozpuszcza się 12 g octanu rtęciowego. Po czym dodaje się 1 ml stężonego kwasu siarkowego o gęstości 1,84. Tak przygotowany odczynnik w obecności adamsytu nabarwia się na kolor niebiesko-zielony. Reakcja specyficzna. Czułość 0,004 mg/l.

5. Reakcja ze stężonym kwasem siarkowym i octynem sodowym[25]/
Odparowany do sucha alkoholowy ekstrakt adamsytu nadaje się stężonym kwasem siarkowym. Powstałe czerwone zabarwienie po dodaniu roztworu octynu sodowego zmienia barwę na niebiesko-zieloną. Reakcja specyficzna.

ILOŚCIOWE OZNACZANIE ADAMSYTU

Dokładną naważkę badanego produktu w ilości 0,2-0,3 g umieszcza się w kolbie Kjeldahla o pojemności 250 ml, dodaje 10 ml stężonego kwasu siarkowego i miesza do całkowitego rozpuszczenia się ST, następnie dodaje 1,5 g octanu potasowego i ogrzewa do odpędzenia bezwodnych dymów. Kolbę ochładza się i ponownie dodaje 0,5 g octanu potasowego i podgrzewa do usunięcia bezwodnych dymów. Czynność tę powtarza się do zupełnego odbarwienia czerwonego roztworu. Po ochłodzeniu dodaje się 0,5 g siarczanu amonowego i ogrzewa ponownie przez 15 min. Po tym czasie całość przenosi do kolby miarowej na 500 ml dodaje 1 g jodku potasowego i gotuje pod szkiełkiem zegarkowym do zaniku żółtego zabarwienia. Po ochłodzeniu dodaje się kilka kropel 0,1 n-tiosiarczanu sodowego do zaniku

żółtego zabarwienia, neutralizuje nadmiarem węglanu sodowego i miareczkuje 0,1 n roztworem jodu wobec skrobi. Procentową zawartość arsenu wylicza się ze wzoru:

$$\% As = \frac{A \cdot k \cdot 0,003748 \cdot 100}{B}$$

gdzie:

A - ilość ml 0,1 n roztworu jodu zużyta do miareczkowania.

k - współczynnik na poprawkę miana jodu

0,003748 - ilość g arsenu odpowiadająca 1 ml 0,1 n roztworu jodu

B - naważka związku w g.

DWUFENYLOCHLOROARSYNA - WYKRYWANIE I OZNACZENIE

Dwufenylochloroarsyna $(C_6H_5)_2AsCl$ /nazwa niemiecka - Klark I, amerykańska - DA/, w stanie czystym jest ciałem stałym występującym w postaci bezbarwnych kryształów o temp. topnienia ok. 34°C. Według danych amerykańskich podrażnienie błon śluzowych następuje już przy stężeniach 0,0005 mg/l. Stężenie śmiertelne przy ekspozycji 1 min wynosi 15 mg/l. Dwufenylochloroarsyna pod wpływem wody ulega hydrolizie z wydzieleniem tlenku dwufenyloarsyny w postaci białych kryształków.

$$2(C_6H_5)_2AsCl + H_2O \longrightarrow 2HCl + [(C_6H_5)_2As]_2O$$

Dwufenylochloroarsynę można wykryć następującymi odczynnikami

TABELKA 27

Lp.	Nazwa odczynnika	Reakcja lub zabarwienie	Czułość
1.	Odczynnik Grignarda	osad	1-2 mg/l
2.	Roztwór jodu	odbarwienie	
3.	Azotan srebrowy	żółte	0,01%

Omówienie reakcji wykrywania dwufenylochloroarsyny

1. Reakcja z odczynnikiem Grignarda[23,37]:
Dwufenylochloroarsyna z odczynnikiem Grignarda /jodkiem fenylomagnezowym/, daje bezpostaciowy osad, który odbarwia się. Istnieje sposób mieszany. Reakcja nie specyficzna dają ją dwuchlorofenyloarsyna, lusyt i trójchlorek arsenowy.

2. Reakcje z roztworem jodu[3]!
Roztwór jodu w jodku potasowym utlenia dwufenylochloroarsynę do kwasu dwufenyloarsenowego, sam redukując się do jodowodoru. W wyniku reakcji następuje odbarwienie niebieskiego roztworu jodu.

3. Reakcje z octanem srebrowym /Reakcje Chatsella/[25]!
Ekstrakt dwufenylochloroarsyny zadaje się 4 ml kwasu siarkowego stężonego ogrzewa do wrzenia, chłodzi i dodaje kilka kawałków metalicznego cynku wolnego od arsenu. Wydzielający się arsenowodór kieruje się na papierek nasilony 30 % roztworem octanu srebrowego. Pojawienie się żółtej plamy świadczy o obecności arsenu a tym samym arsyny. Czułość 0,01 %. Reakcje dają wszystkie arsyny.

DWUFENYLOCYJANOARSYNA - WYKRYWANIE I OZNACZANIE

Dwufenylocyjanoarsyna $/C_6H_5/_2$ AsCN /nazwa niemiecka - Klark II, amerykańska - DC Tea/, jest białym krystalicznym 31,5°C posiadającym zapach cebulki. Należy do silnych związków. W/g amerykańskich danych stężenie 0,0001 mg/l powoduje podrażnienie błon śluzowych, a 10 mg/l w czasie 1 min. jest śmiertelne.

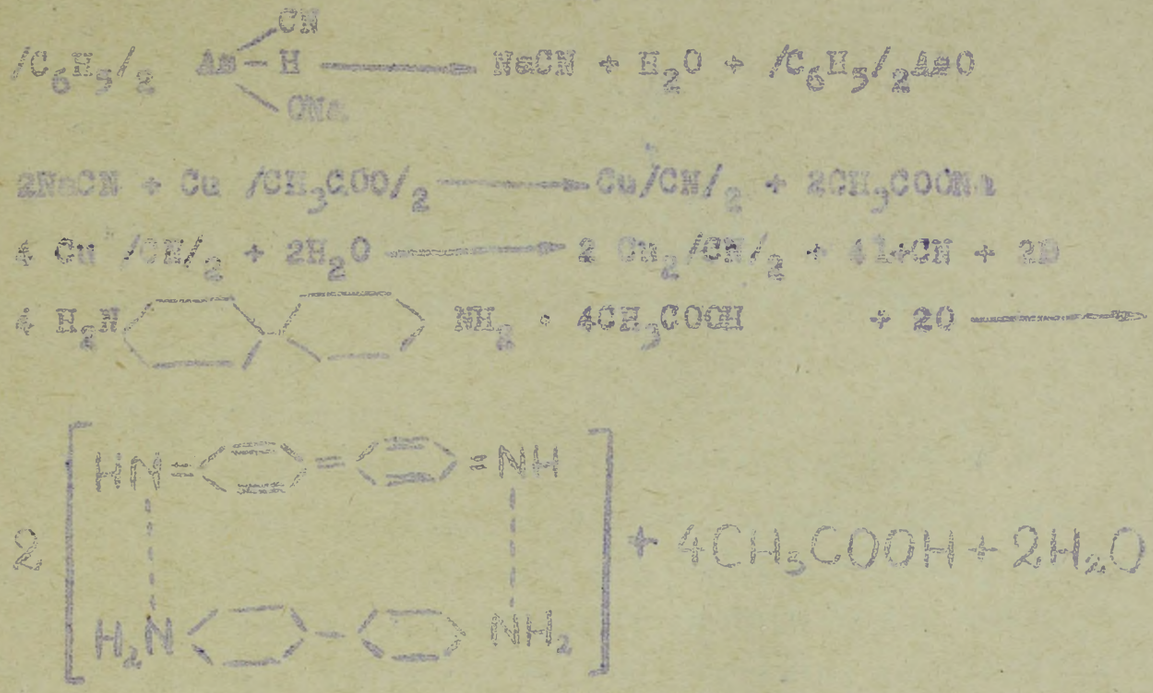
Dwufenylocyjanoarsynę można wykryć przy pomocy papierka nasyconego benzydyną i octanem miedziowym. Powstające niebieskie zabarwienie papierka świadczy o obecności grupy cyjanowej a tym samym i dwufenylocyjanoarsyny. Reakcja nie specyficzna - dają ją chlorowce, silne utleniacze i związki odszczepiające cyjanowodór.

Jako odczynników do wykrywania dwufenylocyjanoarsyny używa się:

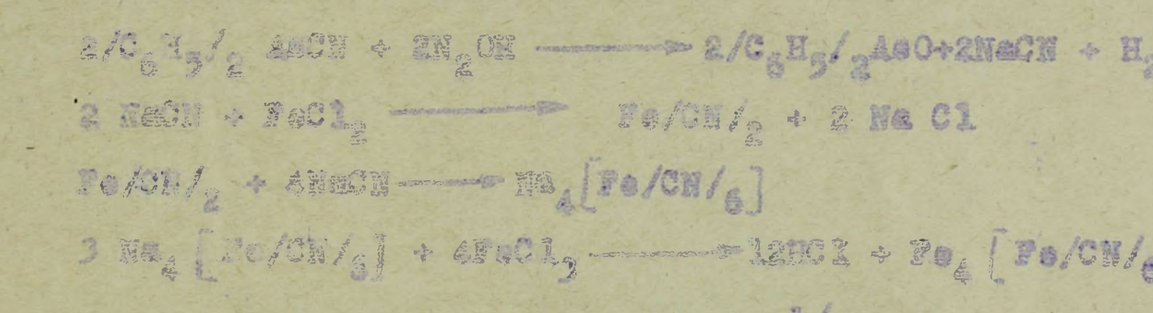
1. octan benzydyny i octan miedziowy,
2. sole żelaza,
3. monochlor-rumina B oraz pirydyna.

1. Reakcja z octanem benzydyny[1] octanem miedziowym[34]!
Wodny roztwór octanu benzydyny i octanu miedziowego nakwaszony kwasem octowym reaguje z produktem rozpadu dwufenylocyjanoarsyny dając niebieskie zabarwienie. Czułość reakcji 0,00025 mg ST. Reakcja przebiega w/g schematu:

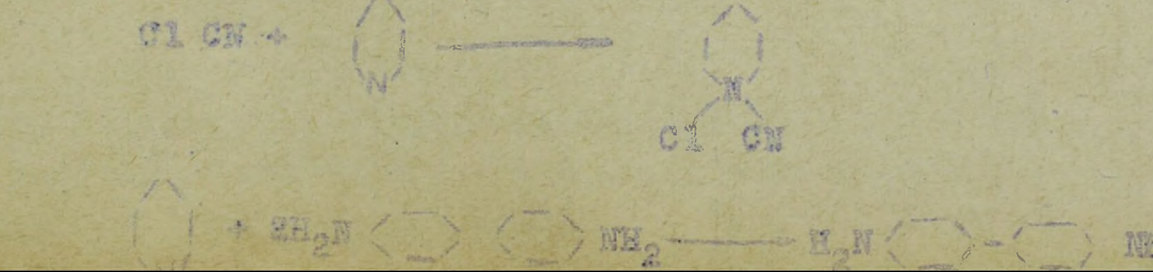
$$/C_6H_5/_2\,AsCN + NaOH \longrightarrow /C_6H_5/_2\,As\begin{matrix}CN\\H\\ONa\end{matrix}$$

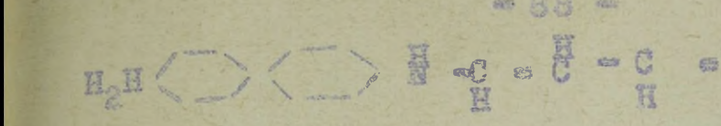


2. Reakcja z solami dolanu - reakcja na błękit berlińskiⁱ⁾!
Do wodnego ekstraktu dwufenylotrójaminowego dodaje się kryształek otrzymanej dolanowego i zagotowuje, a następnie po schłodzeniu kilkoma kroplami wody. Powstaje nie trwałe zabarwienie fioletowe z obecności jonów cyjanowych, a także i dwufenylotrójaminowych. Reakcję powyższą dają inne związki cyjanowe. Przebiega ona w/g schematu:



3. Reakcja z chlorkiem żelaza III i pirydyną[1]!
1 ml alkoholowego ekstraktu ST miesza się z 3 kroplami 20 % wodorotlenku potasowego powoduje zabarwienie się mocno intensywnie czerwonym kolorem roztworu. Do otrzymanego roztworu dodaje się 0,5 ml 1 % roztworu monochlorowaniny B i po upływie 2 min. 0,5 ml odczynnika na chlorowcocyjany. /pirydyna z benzydyną/. Zabarwienie zieleni na różowo lub czerwono fioletowe a obecności w próbie chlorowcocyjanu z natrem dwufenylotrójaminowym. Czułość reakcji 0,[illegible] mg/ml ST. Reakcja dają związki z grupą cyjanową.





ILOŚCIOWE OZNACZANIE AROMATYCZNYCH CHLORO I CYJANO ARSYN

/dwufenylochloroarseny, dwufenylocyjanoarsyny, fenylodwuchloroarsyny/.

1. Reakcja ilościowego oznaczania arsenu[54]

Do kolby Erlenmeyera odważyć w przybliżeniu około 0,3 - - 0,4 g. ST dodać 5-7 ml stężonego kwasu siarkowego i lekko ogrzewać. Po tym mieszając roztwór dodawać małymi porcjami 1 - 1,5 g dobrze sproszkowanego nadmanganianu potasowego. Po zakończeniu dodawania całość odstawić na 15 minut a następnie ogrzewać przez 40 - 60 min. na wrzącej łaźni wodnej. Po ogrzaniu kolbę ostudzić dodać 20 ml wody i 1 g kwasu szczawiowego. Po dodaniu kwasu szczawiowego roztwór winien się odbarwić. Ponownie zagotować roztwór dodać 25 ml wody i 2 gramy jodku potasowego. Całość odstawić w temp. pokojowej na 40 minut. Wydzielony jod odmiareczkować 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego. Procentową zawartość arsenu wyliczyć ze wzoru:

$$\% As = \frac{(A + k) \cdot 0,003748 \cdot 100}{B}$$

gdzie:

A - ilość ml 0,1 n roztworu tiosiarczanu sodowego

k - poprawka do miana tiosiarczanu.

0,003748 - ilość g arsenu odpowiadająca 1 ml 0,1 n tiosiarczanu sodowego

B - naważka ST w gramach.

W celu przeliczenia arsenu na adamsyt należy posłużyć się wzorem:

$$\% \text{ adamsytu} = \frac{Z \cdot 100}{27,02}$$

gdzie:

Z - procentowa zawartość arsenu w próbce

27,02 - teoretyczna procentowa ilość arsenu w adamsycie.

2. Reakcja oznaczania chlorowca[54]

Do kolby Erlenmeyera pobrać na wagę 0,14-0,2 g ST, dodać 1,5 g wodorotlenku sodowego w mieszaninie z 50 równych objętości alkoholu i wody i ogrzać pod chłodnicą zwrotną

tlenku sodowego a dla usunięcia alkoholu i nieprzereagowanego mydła gotować przez 0,5 godziny bez chłodnicy zwrotnej. Po tym czasie roztwór zakwasić 30 ml 2 n kwasu octowego i dodać 30 ml 0,1 n roztworu azotanu srebrowego. Wytrącony osad przenieść do zlewki jodu srebrowego wodą a filtraty dołączyć do pierwotnego roztworu, który następnie miareczkować 0,1 n roztworem rodanku amonowego w obecności 2 ml alunu żelazowego. Pojawienie się zółtego zabarwienia świadczy o zakończeniu miareczkowania. Procentową zawartość chloru wyliczyć ze wzoru:

$$\% Cl = \frac{(A-C) \cdot 0,003545 \cdot 100}{B}$$

gdzie:

A - ilość ml 0,1 n roztworu azotanu srebrowego

C - ilość ml 0,1 n roztworu rodanku amonowego

0,003545 - ilość g chloru odpowiadająca 1 ml 0,1 n azotanu srebrowego.

B - naważka środka tłuszczowego w g.

7. WOJSKOWE ŚRODKI ROZPOZNANIA CHEMICZNEGO ARMII OBCYCH

Wykrywanie i oznaczanie bojowych środków trujących należy również w armiach obcych do najważniejszych zadań Służb Chemicznych. W związku z tym posiadają one na swym wyposażeniu specjalne zestawy rozpoznania chemicznego służące do wykrywania i oznaczania BST. Zestawy te posługują się różnego rodzaju testami, z których najważniejsze są:

- papierki wskaźnikowe;
- proszki wskaźnikowe;
- kredki kolorowe;
- ołówki wskaźnikowe;
- odczynniki chemiczne.

W armii amerykańskiej, angielskiej a być może i w niemieckiej znajdują się następujące zestawy rozpoznania chemicznego:

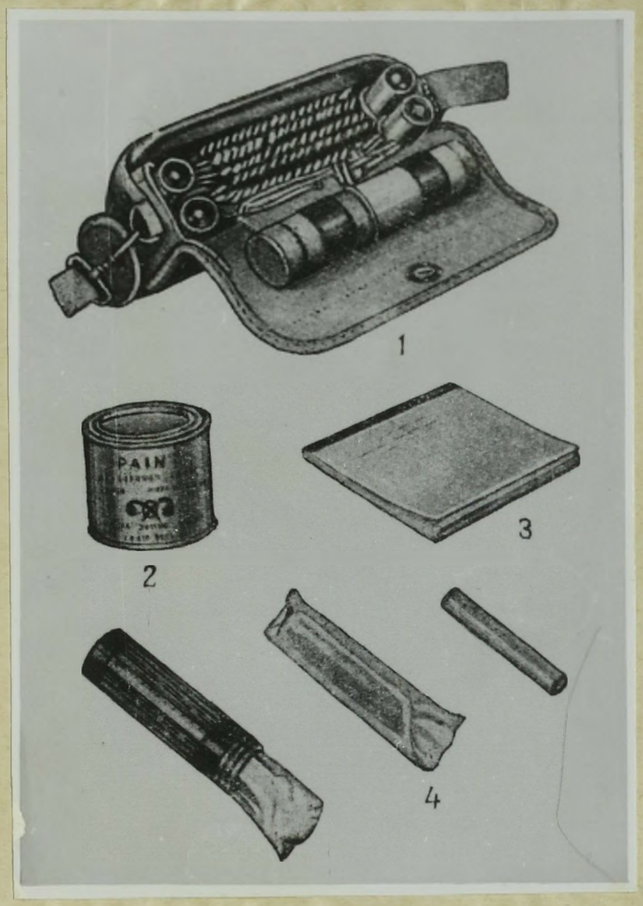
1. Gazoindykator typu M-9 lub M-9-A 2 fav. Kit Chemical Reagent Detector /8/

Gazoindykator M-9 i M-9-A jest to mały wygodny do przenoszenia zestaw /patrz fot. 1-2/, ważący 1,1 kg będący na jak ekwipunek bronetonowy o wymiarach 216 x 140 x 76 mm. I zwiadowca przy pomocy całego indykatora w czasie kilku minut może określić i zidentyfikować w atmosferze pary następujących SB:

- iperytu siarkowego;
- iperytu azotowego;
- lewizytu;
- fosgenu i difosgenu;
- chlorocyjanu;
- cyjanowodoru;
- tabunu, sarinu i somanu.

Reakcje chemiczne stosowane w tych zestawach są dostatecznie specyficzne.

Zestawy te są wyposażone w następujące przybory:



Fotografia nr 1 - 2.
Zaszyfrator typu K-9 i K-9-A2

1. szklane - rurki indykacyjne na następujące ST i w ilości:

a/ 20 szt. HW ostrożonych brązowym paskiem a przeznaczonych do wykrywania cyjanowodoru. Jako odczynnik zawierają: trójetylodwuaminodwufenylometan osadzony na krzemionce. Warstwa krzemionki na wierzchu przysypana jest mieszaniną węgla aktywowanego. Rurka wskaźnikowa zaindykowana parami cyjanowodoru zabarwia się na kolor niebieski.

b/ 20 szt. HW z krzemionką ostrożonych jednym zielonym paskiem a przeznaczonych do wykrywania fosgenu i analogów. Jako odczynnik służy mieszanina p-dwumetyloaminobenzaldehydu i fenylo-1-naftyloaminy. W obecności fosgenu rurka przybiera zabarwienie zielone.

c/ 36 HW indykacyjnych ostrożonych niebieskim paskiem. Rurki te przeznaczone są do wykrywania chloroorganicznych cyjanów, iperytu siarkowego i azotowego. Zawierają one krzemionkę nasyconą odczynnikiem o kryptonimie DB-3. Odczynnik ten daje charakterystyczne barwne reakcje z podanymi ST:
z iperytem w obecności wodorotlenku sodowego barwa biała rurki przechodzi w niebieską.
Stężenie wykrywalne iperytu 0,001 mg/l.
z iperytem azotowym w obecności wodorotlenku sodowego zachodzi analogiczna reakcja jak z iperytem siarkowym.
Czułość ta sama.
z chloroorganicznymi cyjanami bez obecności zasad powstaje żółto-pomarańczowe zabarwienie.
Stężenie wykrywalne chloroorganicznych 0,001 mg/l.
Analogiczną reakcję daje bromocyjanek benzylu.
z chloropikryną w obecności wodorotlenku sodowego biała barwa rurki przechodzi w brązową.
Czułość poniżej 0,001 mg/l ST.
z chlorometylofenylem w obecności wodorotlenku sodowego biała barwa rurki przechodzi w ciemno-fioletową.
Czułość poniżej 0,001 mg/l ST.

d/ 20 szt. HW ostrożonych jednym żółtym paskiem. Rurki te zawierają krzemionkę nasyconą molibdenianem amonowym i siarczanem cynkowym przeznaczone są do wykrywania par lusytu, metylodwuchloroarsyny, etylodwuchloroarsyny. Charakterystyczne zabarwienie w przypadku lusytu powstaje po zmieszaniu zaindykowanej

krzemionki wodorotlenkiem sodowym. Żółta barwa rurki przechodzi w niebieską.
Metylo- i etylochloroamidyny służą do wykrycia przy pomocy tej rurki bez stosowania roztworu sodowego przy czym pachodzi analogiczna zmiana barwy.
Czułość reakcji nieznana.

c/ 20 szt RW oznaczonych białym paskiem. Rurki zawierają czystą krzemionkę i służą do dwóch celów:
- dla potwierdzenia obecności iperytu siarkowego;
- dla pobierania prób nieznanych ST, które dalej poddawane są identyfikacji.

Obecność iperytu siarkowego potwierdzona jest przez zwilżenie zaindykowanej krzemionki odczynnikiem Dragendorfa, przy czym biała barwa krzemionki przechodzi w pomarańczowo-czerwoną.

2. Roztwory odczynników:

a/ Flakon z niebieską nakrętką zawierający 10 g wodorotlenku sodowego i 20 g nadchlorami sodowego w 100 ml wody. Wodorotlenek powoduje powstawanie barwy w rurkach z jednym niebieskim paskiem przy wykrywaniu iperytu siarkowego i azotowego oraz rurki z jednym żółtym paskiem przy wykrywaniu lewizytu.
Nadchloran przeznaczony jest do usuwania przeszkadzającej brunatnej barwy, która może pojawiać się przy nanoszeniu roztworu wodorotlenku sodowego na krzemionkę nasyconą odczynnikiem DB-3.

b/ Flakon ze srebrnym korkiem zawierający 30 g chlorku miedziowego w 70 ml wody, a przeznaczony jako jeden z odczynników do wytwarzania osłonki koniecznego dla przebiegu reakcji ST z odczynnikiem DB-3.

c/ Flakon oznaczony czerwonym korkiem zawierający odczynnik Dragendorfa, będący mieszaniną 3 g chlorochloru bizmutawego, 8,5 g kwasu sulfanilowego i 38,2 g jodku potasowego. 1 g tego odczynnika rozpuszcza się w 45 ml wody. Świeżo przygotowany odczynnik posiada jasnożółte zabarwienie. Pomarańczowe zaburzenie świadczy o nieprzydatności odczynnika.
Odczynnikiem tym nasyca się rurkę z białym paskiem w celu potwierdzenia obecności iperytu siarkowego.

d/ Flakon z białym korkiem zawierający odczynnik DB-3.

3. Zapasowe suche odczynniki

Zapasowe suche odczynniki znajdują się w ręcznej pompki ssącej w postaci pastylek, służących dla przygotowywania roztworów w omówionych wyżej flakonach.

4. Kredki wskaźnikowe na trwałe BT o działaniu parzącym[11].

W specjalnych aluminiowych futerałach znajdują się i kredki wskaźnikowe przeznaczone do wykrywania BT parzących. Zamiast kredek może występować także proszek wskaźnikowy.

Prawdopodobnie w skład kredek na iperyt siarkowy i azotowy wchodzą następujące składniki:

- sudan III	3 cz.
- sudan IV	1 cz.
- kreda	90 cz.
- gips	4 cz.

Kredka ta z iperytami daje niebiesko-zielone zabarwienie. Kredka na lusyt prawdopodobnie zawiera: 4,4'-bis /dwu-metyloaminą/ tiobenzofenon oraz siarczan baru. Biała barwa kredki pod wpływem lusytu przechodzi w zieloną.

W armii amerykańskiej oprócz opisanych kredek na trwałe środki trujące, znajdują się kredki na fosgen zawierające jako odczynnik : 4/p-nitrobenzylo)pirydynę, N-fenylo-benzyloaminę, węglan sodowy oraz siarczan baru. Kredka z tym składzie pod wpływem fosgenu zmienia barwę z żółtej na czerwoną. Kredka jest bardzo czuła i pozwala wykryć 0,0003 mg fosgenu w 1 powietrza. Inną kredką na fosgen jest sprzasowana mieszaniną związków: 2-amino-4, 4'-bis /dwumetyloaminę/ benzofenon, 4,4' - bis /dwumetyloaminą/ benzofenon, N-fenylo-α-metyloaminą i węglan wapniowy. Kredka jest o połowę mniej czuła od poprzedniej.

Kredka barwna przeznaczona do wykrywania cyjanowodoru jest sprzasowaną mieszaniną chlor-aminy T, Mallinck-rodtu i siarczanu barowego. Kredka przy zmianie barwy z żółtej na czerwono-niebieską pozwala wykryć 0,003 mg cyjanowodoru w 1 powietrza.

Zamiast kredek wskaźnikowych w armiach obcych używane bywają również proszki wskaźnikowe. I tak w armii amerykańskiej i brytyjskiej stosowane bywają trzy rodzaje proszków wskaźnikowych, a mianowicie:

1. sudan II
2. sudan IV

kreda lub talk.

Proszek ten pod wpływem iperytu^{H} i luizytu przyjmuje niebieskie zielone zabarwienie.

2.	czerwień sudanowa	1 cz.
	kreda	1000 cz.
	piasek morski	3000 cz.

Proszek ten w obecności iperytów i luizytu zabarwia się na czerwono, w obecności tabunu na żółto-pomarańczowo.

3.	sudan IV	1 cz.
	sudan III	3 cz.
	talk	90 cz.

Proszek ten zwany M-1 w obecności iperytów zabarwia się na czerwono, w obecności tabunu na żółto-pomarańczowo.

W armii niemieckiej stosowano proszek wskaźnikowy o składzie:

czerwień tłuszczowa	B lub C	1 cz.
kreda		99 cz.

Proszek ten z iperytami daje czerwone zabarwienie.

Literatura fachowa[2,4] podaje receptury szeregu proszków wskaźnikowych stosowanych w armiach - niemieckiej, francuskiej, szwedzkiej, duńskiej itp.

5. Pompka ssąca o wydajności około 100 ml powietrza przy jednym ruchu tłoka.

6. Latarka elektryczna z baterią wmontowaną w rączkę pompki.

7. Meldunki i blankiety raportowe.

8. Instrukcje posługiwania się zestawem i rurkami opakowane w torebki z tworzywa.

9. Ołówek.

Na wyposażeniu armii zachodnich znajdują się także papierki wskaźnikowe przeznaczone do wykrywania szeregu związków trujących, takich jak: luizyt, iperyt, fosgen, cyjanowodór, związki fosforoorganiczne itp. Odczynniki stosowane przy testach papierkowych są znane i ogłoszone były przy wykrywaniu środków trujących.

XI. Przyrząd do wykrywania i oznaczania ST /Polowe Laboratorium typ M-10/.

Zestaw ten będący przenośnym polowym laboratorium, skonstruowany jest w postaci walizki i służy do wykrywania i oznaczania przy pomocy rurek wskaźnikowych, papierków

i odczynników chemicznych następujących ŚT:

- iperytu siarkowego;
- iperytu azotowego;
- lewizytu;
- etylodwuchloroarsyny;
- metylodwuchloroarsyny;
- fenylodwuchloroarsyny;
- chlorowcocyjanów;
- cyjanowodoru;
- bromocyjanku benzylenu;
- tabunu, sarinu, somanu.

Laboratorium to składa się z 2 części:

1. Półki, na której umieszczone są fiolki z wkraplanymi zawierające roztwory odczynników, torebki z nuklem wskaźnikowymi, papierki wskaźnikowe, zestaw szkła laboratoryjnego oraz gruszka gumowa do pobierania próbek.
2. Szuflady, w której znajdują się małe odczynniki, zapałki, zapasowe papierki wskaźnikowe, pompka ssąca dla pobierania prób i gruszka gumowa.

Cały zestaw mieści się w metalowej skrzynce o rozmiarach 482 x 203 x 178 mm i wadze 11,3 kg.

Laboratorium jest obsługiwane przez specjalnie przeszkolonych chemików. Identyfikacji ŚT dokonuje się w przypadku niemożności ich wykrycia przy pomocy gazoindykatora.

III. Zestaw do pobierania próbek skażonych.

Zestaw do pobierania próbek skażonych materiałów /fot. 3/ składa się z dwóch części:

1. Dużego pomieszczenia na słoiki z zakrętkami, szufelki, szczypce, tamponów z watą, małego bębenka z przekładką wskaźnikową, sekatu i innych drobnych detali.
2. Małego pomieszczenia, w którym znajdują się rękawice zabezpieczające, wziernika do pobierania wypukłych materiałów i inne.

Przy pomocy zestawu dokonuje się pobierania próbek skażonych w celu dostarczenia ich do analizy do polowego laboratorium.

Fotografia nr 3.

Zestaw do pobierania próbek skażonych.

Zestaw opakowany jest w aluminiową skrzynkę o wymiarach: 380 x 380 x 220 mm i wadze 19,5 kg.

IV. Ruchome laboratorium chemiczne.

Ruchome laboratorium chemiczne przeznaczone jest do wykonywania następujących zadań:

- prowadzenia identyfikacji związków organicznych;
- wykonywania jakościowych i półilościowych analiz;
- badania środków obrony przeciwchemicznej.

Laboratorium to składa się z kilku kompleksów, z których każdy ma określone przeznaczenie. W skład kompleksu chemicznego wchodzą m. innymi odczynniki chemiczne, specjalne zestawy laboratoryjne, podręczna biblioteczka. Laboratorium takie może być rozwijane w jednym miejscu. Podczas transportu umieszczone jest w 83 skrzynkach o ogólnej wadze 1500 kg. Całkowita pojemność skrzyń wynosi 3,5 m^3. Całość może być przewożona 2,5 tonowym samochodem. Laboratorium takie obsługiwane jest przez specjalny oddział i przydzielane bywa dla oddzielnych grup operacyjnych.

V. Bazowe laboratorium Chemiczne.

Bazowe Laboratorium Chemiczne jest to samodzielne polowe laboratorium przeznaczone do:

- określania rodzaju środków chemicznych przeciwnika;
- opracowywania dostępnych metod odkażania sprzętu umundurowania, terenu itp, a także obrony wojsk własnych;
- określania stopnia przydatności środków obrony przeciwchemicznej własnych i przeciwnika.

W skład takiego laboratorium wchodzą: zestawy laboratoryjne, odczynniki chemiczne, specjalne i pomocnicze urządzenia, biblioteka itd. Laboratorium takie rozwijane jest na powierzchni nie mniejszej niż 80 m^2. Skompletowane jest w 42 skrzyniach o ogólnej wadze 9 tys. kg i pojemności 31 m^3. Laboratorium to obsługuje 8 oficerów i 38 żołnierzy.

Omówione sposoby, reakcje i metody wykrywania BWC oraz sposoby rozpoznania chemicznego nie wyczerpują całego arsenału środków stosowanych przez armie zachodnie. Szereg innych reakcji opisanych w części dotyczącej wykrywania i oznaczania BWC jest szeroko stosowanych we wszystkich laboratoriach tak specjalnych jak i polowych. Z tego też względu na wiadomość należałoby uważać ponowne ich opisywanie.

8. AUTOMATYZACJA METOD WYKRYWANIA OT.

Polepszenie i przyśpieszenie indykacji bojowych środków trujących oraz uzyskanie bardziej obiektywnych wyników, może być dokonane poprzez zastosowanie reakcji fizyko-chemicznych w automatycznych zestawach rozpoznawczych.

Stosowane powszechnie automatyczne urządzenie do oznaczania substancji szkodliwych w powietrzu podzielić można na dwie grupy:

- urządzenia stacjonarne /przemysłowe/ działające w sposób ciągły.
- urządzenie przenośne /polowe/ pracujące tylko w czasie pomia-ru.

Pierwszą grupę stanowią aparaty analityczne stosowane w procesach technologiczno-przemysłowych, przeznaczone do wykrywania i rejestrowania obecności szkodliwych gazów takich jak:
CO, SO_2 H_2S, Cl_2, CS_2 itp. Do drugiej grupy należą urządzenia automatyczne, polowo wykrywające i rejestrujące skażenia np: substancjami promieniotwórczymi, gazami nerwowymi itp.

Działanie wspomnianych aparatów polega na przeprowadzaniu różnych pomiarów fizyko-chemicznych np.:

1. absorpcji gazów
2. gęstości gazów i cieczy
3. lepkości
4. refrakcji
5. pomiarów konduktometrycznych
6. pomiarów termokonduktometrycznych
7. pomiarów potencjometrycznych
8. pomiarów kalorymetrycznych
9. pomia-rów spektrofotometrycznych
10. pomiarów kolorymetrycznych
11. pomiarów własności jonizacyjnych
12. pomiarów luminescencyjnych

15. pomiarów fluorescencyjnych itp.

Większość tych aparatów wyposażona jest w urządzenia samopiszące i alarmujące.

Szczegółowe opisanie działania w większej części automatycznych analizatorów byłoby ze względu na szczupłość miejsce i podobieństwo działania niewskazane i kłopotliwe, ograniczono się przeto do podania ogólnej zasady działania. W przypadkach bardziej interesujących podano schemat budowy, działanie i inne charakterystyczne cechy. Głębsze szczegóły zainteresowani znajdą w literaturze, odnośniki której podano na końcu pracy.

Z aparatów pracujących na pomiarze refrakcji SF znany jest interferometr Lerouxa[65], W warunkach polowych przyrząd ten okazał się mało przydatnym ze względu na zakłócenia pomiarów wywołane zmianami ciśnienia, temperatury, i wilgotności powietrza.

Na zasadzie kolorymetrycznej pracuje toksymetr Guasco i aparat Racinea[65], W urządzeniach tych wykorzystywane jest ciepło spalania gazów na odpowiednich katalizatorach, a zwyżka temperatury powstała skutkiem utlenienia - proporcjonalna do stężenia gazu, jest odczytywana bezpośrednio na termometrze lub poprzez zestaw termoelementów na wyskalowanym elektrycznym urządzeniu samopiszącym. Aparat pracujący na tej zasadzie, pozwalający wykryć 0,001% obj. tlenku węgla, opracowała firma Drager[66].

W urządzeniu Mallsaleza[65] pod wpływem promieniotwórczego radu oznaczane gazy i pary ulegają jonizacji. Stopień jonizacji zależy od natury gazu lub mieszaniny. Powstający prąd jonizacji zostaje wzmocniony i przeniesiony na odpowiednio wyskalowany amperomierz. Mając wyznaczone eksperymentalnie wielkości prądów z jonizowanych par i gazów, można oznaczać nieznane SŁ.

Aparatem pracującym na zasadzie absorpcji i ogniwa stężeniowego jest tzw. "nos chemiczny" opracowany przez Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego. W urządzeniu tym zmiana natężenia prądu ogniwa stężeniowego wypełnionego żelem krzemionkowym lub tytanowym, nasyconym

absorpcji małych ilości substancji gazowych jest przeznaczona bezpośrednio na czuły galwanometr. Aparatura jest delikatna i precyzyjna i do celów polowych w tym wykonaniu nie nadaje się[67]. Wykrywa 0,001% obj.

Na zasadzie pomiaru potencjometrycznego pracują nowoczesne aparaty polarograficzne pozwalające wykrywać i oznaczać każdy związek chemiczny między innymi i BST. Oznaczano tą drogą iperyt siarkowy, lużyt, tabun etylowy i inne ST, w stężeniach: iperytu 0,003 mg/ml, lużytu 0,003 mg/ml, tabunu 0,004 mg/ml. Metodą tą można oznaczać stężenia wynoszące 0,00001 mg/ml ST[69].

W Związku Radzieckim ostatnio opracowano analityczne analizatory działające na zasadzie reakcji elektrochemicznej wzór EChG-2, termokonduktometrycznej - wzór TKG-4, i termochemicznej - wzór TChG-5. Czułość wspomnianych aparatów jest stosunkowo niewielka, rzędu 0,1% obj. Znalazły one szerokie zastosowanie w procesach przemysłowych[68].

Polowy Aparat produkcji radzieckiej do wykrywania BSt typu gazów nerwów był demonstrowany na Konferencji Członków Paktu Warszawskiego w Moskwie w 1957 roku. Aparat ten ostrzega dźwiękiem i sygnałem świetlnym o obecności szkodliwych stężeniach rzędu 0,001 mg/l w ciągu minuty po zetknięciu się ze skażonym powietrzem. Aparat przystosowany jest do noszenia na plecach, Waga aparatu ok.12 kg, z bateriami zasilającymi ok. 20 kg. Dokładna budowa i działanie nieznane.

Urządzenie polowe do wykrywania ST dający w wyniku hydrolizy reakcję kwaśną został opracowane w Rumuńskiej Republice Ludowej. Urządzenie to pracuje na następującej zasadzie[70] /patrz schemat 1/:
skażone powietrze zassane jest do komory /1/ przy pomocy wentylatorka /2/, skąd kierowane zostaje do kaset /3/, w których znajduje się taśma indykacyjna. Taśma w zetknięciu ze skażonym powietrzem zmienia zabarwienie. W części fotometrycznej urządzenia taśma poddawana przemianie wania. Dwa źródła światła /11/ wysyłają równolegle wiązki promieniowania, z których jedna po przejściu przez zaindykowaną taśmę pada na czułe fotoogniwo.

Druga wiązka promieniowania przechodzi przez układ porównawczy /10/ i również pada na drugie czułe fotoogniwo. Przed wykonaniem pomiaru układ optyczny doprowadza się przy pomocy mostku kompensacyjnego do stanu równowagi. Przy umieszczonej taśmy równowaga ta zostaje zaburzona, powstający prąd wielkość którego jest proporcjonalna do zasolenienia taśmy a tym samym do stężenia ST, ulega wzmocnieniu /6/ i po przejściu przez przekaźnik /7/ zostaje zarejestrowany na amperomierzu lub innym urządzeniu alarmującym. Aparat ten pozwala również przeprowadzać piktliżę /4/, związków nie dających bezpośrednio reakcji barwnej z odczynnikiem naniesionym na taśmie. Aparat pozwala także na przeprowadzanie regeneracji z użytej taśmy przez przepuszczanie nad nią par amoniaku wytwarzanych w specjalnym urządzeniu /12./.

Czułość urządzenia przy taśmie nasyconej mieszaniną p-dwuetyloaminobenzenu i chlorku rtęciowego w obecności pary kwasu chlorowo-dowego wynosi 0,002 mg/l powietrza. Aparat cały waży 8,5 kg /bez pisca do piktliży/. Waga jego może być zmniejszona przez odpowiednią zmianę w konstrukcji.

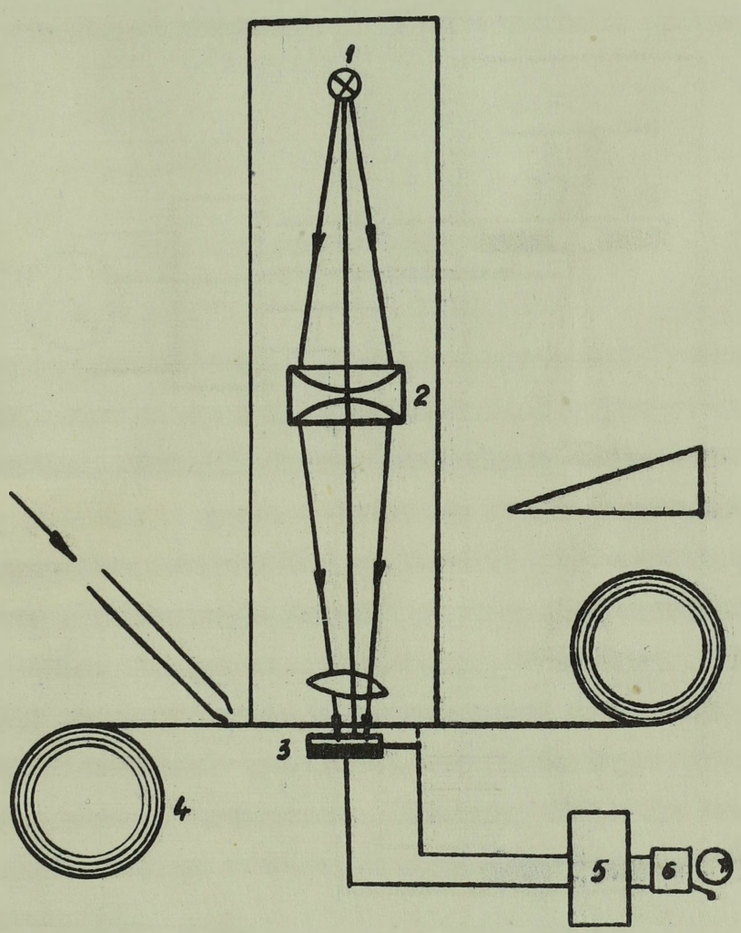
Podany w Analitycal Chemistry 40,41,55/, a opracowany przez Ośrodek Chemiczny Armii USA automatyczny aparat do wykrywania sarinu i tabunu w oparciu o metodę fotometryczną i reakcję Schonemanna z dwuanizydyną pozwala wykryć w ciągu 5 sek. stężenia rzędu 0,0001 mg/l ST. Aparat można nosić w ręku. Waga ok. 5 funtów /foto.4,5,6/. Aparat ten pracuje na zasadzie systemu jednowiązkowego.

Innym typem aparatu pracującym na zasadzie światła odbitego jest aparat przedstawiony na schemacie 2, przebieg pracy aparatu jest następujący.

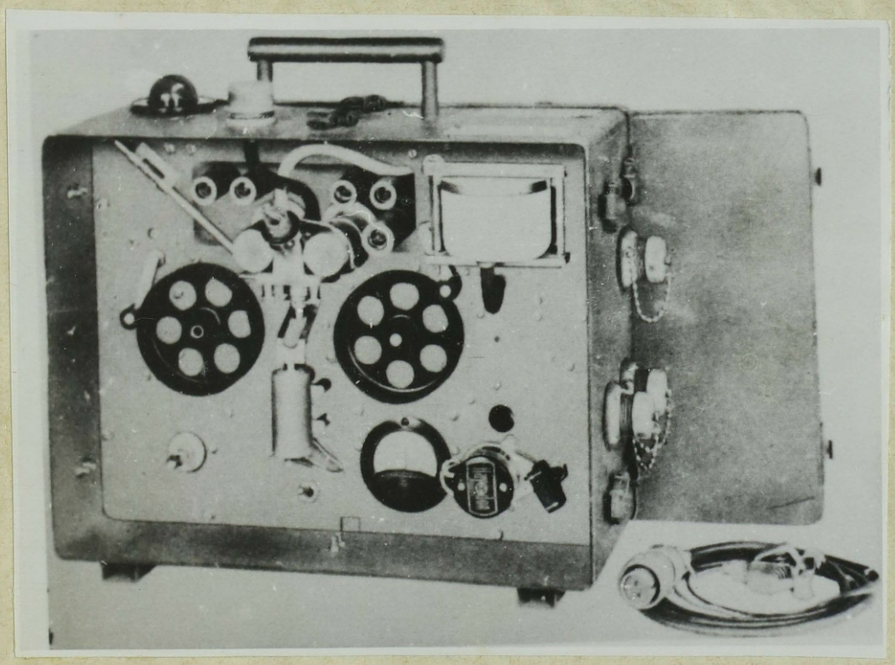
Skażone powietrze przez wentyl /1/, filtr /2/, wskaźnik przepływu /3/ dostaje się do kasety /4/, w której styka się z taśmą nasyconą indykatorem /5/, a następnie jest usuwane z przyrządu przy pomocy pompki /6/. Taśma /5/ w zetknięciu ze skażonym powietrzem zmienia zabarwienie intensywność którego jest proporcjonalna do stężenia ST. Taśma przesuwa się z określoną szybkością w zależności od czułości indykatora i szybkości przepływającego skażonego powietrza, poruszana odpowiednio dobranym motorkiem zegarowym /7/.

AUTOMATYCZNY GAZOSYGNALIZATOR

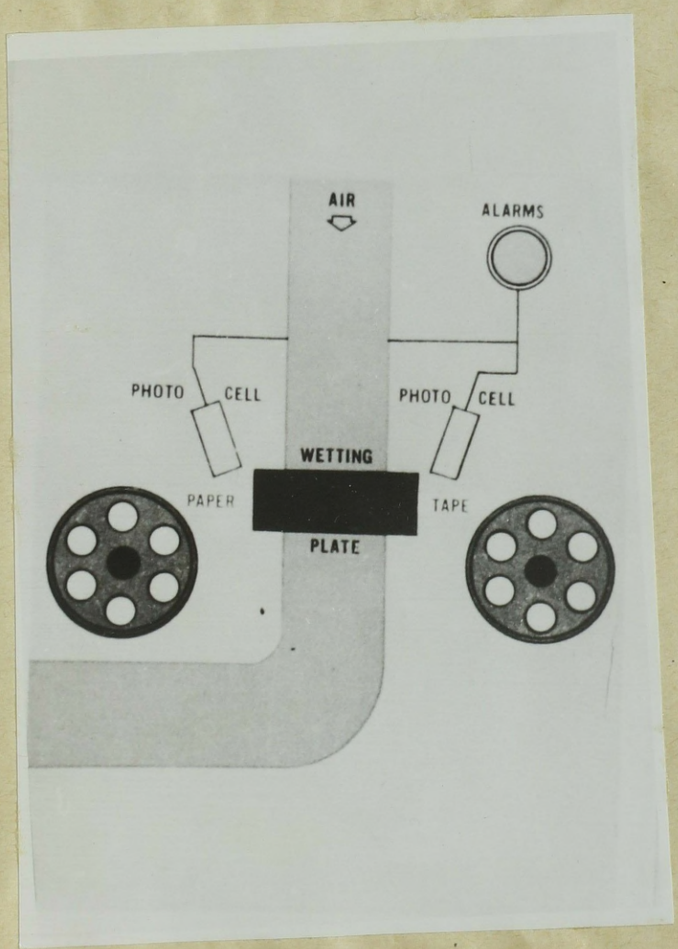
Schemat 3



1. Źródło promieniowania
2. Układ optyczny
3. Folwelement
4. Taśma indykacyjna
5. Wzmacniacz
6. Przekaźnik alarmowy



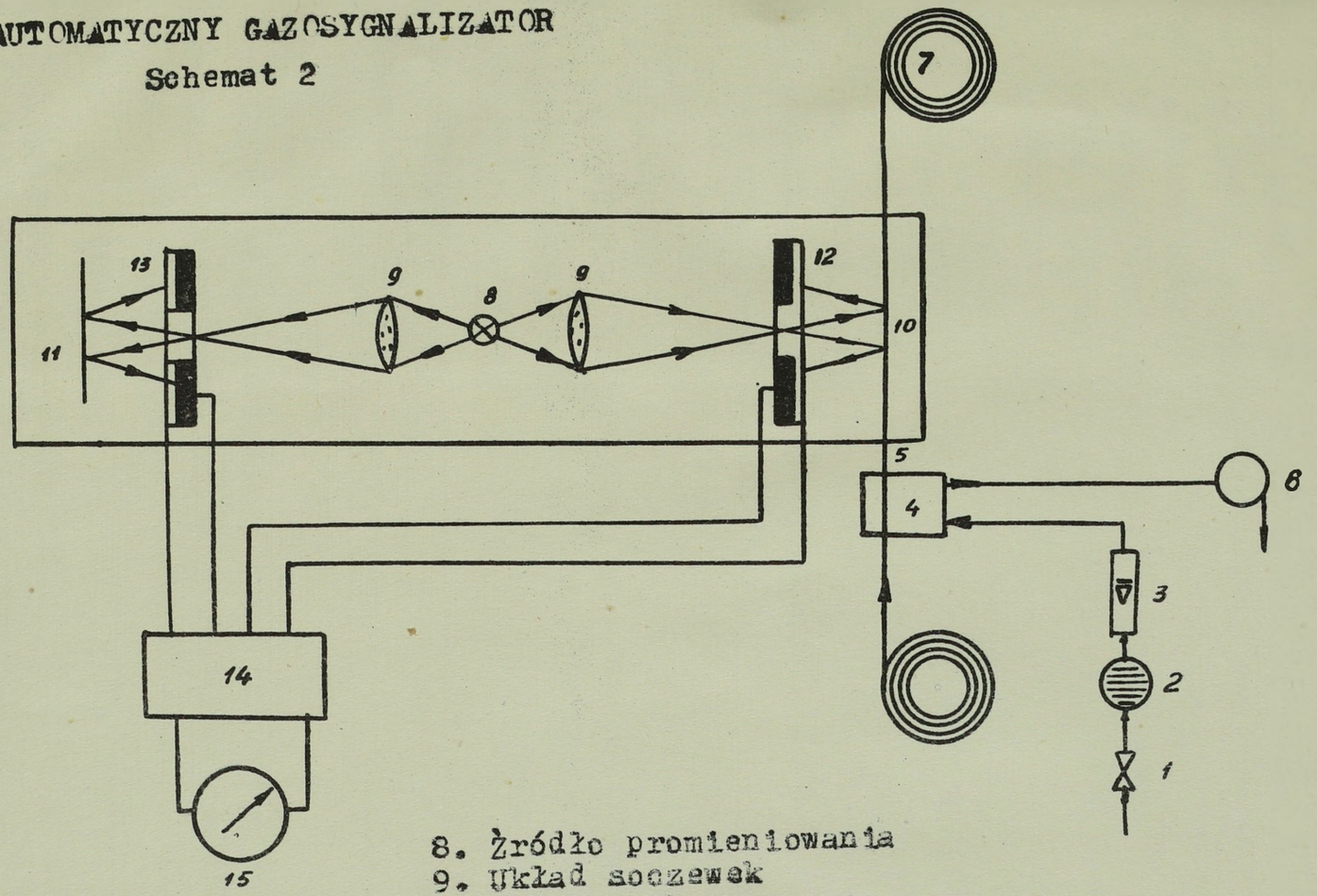
Fotografia 4 - 5
Gazosygnalizator amerykański



Fotografia nr 6
Schemat działania gazosygnalizatora

AUTOMATYCZNY GAZOSYGNALIZATOR

Schemat 2



1. Kran-wentyl
2. Filtr
3. Miernik przepływu
4. Kaseta
5. Taśma zaeksponowana
6. Pompka ssąca
7. Motorek elektryczny
8. Źródło promieniowania
9. Układ soczewek
10. Taśma zaeksponowana
11. Taśma wzorcowa
12. Fotoogniwo robocze
13. Fotoogniwo porównawcze
14. Wzmacniacz i przekaźnik
15. Urządzenie rejestrujące i alarmujące

W części fotometrycznej urządzenia taśma zostaje przeanalizowana. Źródło światła /8/ wysyła wiązki promieni, które po przejściu przez układ optyczny /9/ padają na taśmę ekspanowaną /10/ i wzorcową /11/. Ilość odbitego światła od taśmy ekspanowanej i wzorcowej zostaje skierowana na fotoogniwo-robocze /12/ i porównawcze /13/. Wytworzony prąd w fotoogniwach po uprzednim skompensowaniu zostaje wzmocniony /14/ i przekazany na urządzenie rejestrujące lub alarmujące /15/.

Nieco inne urządzenie analizujące zaeksponowaną taśmę pokazuje schemat 5. Promieniowanie ze źródła światła /1/ po przejściu przez układ optyczny /2/ i taśmę indykacyjną naeksponowaną, pada na czuły fotoelement /3/. Powstały impuls elektryczny wzmocniony przekazany jest do urządzenia rejestrującego lub alarmującego.

Nowy rodzaj urządzenia automatycznego do wykrywania oznaczania BSŁ opracowany został przez Służbę Chemiczną Armii USA. Aparat ten nosi nazwę LOPAIR[71] /foto.7/ jest to precyzyjnie wykonany spektrofotometr na podczerwień przystosowany do badań polowych. Aparat składa się z dwóch części:

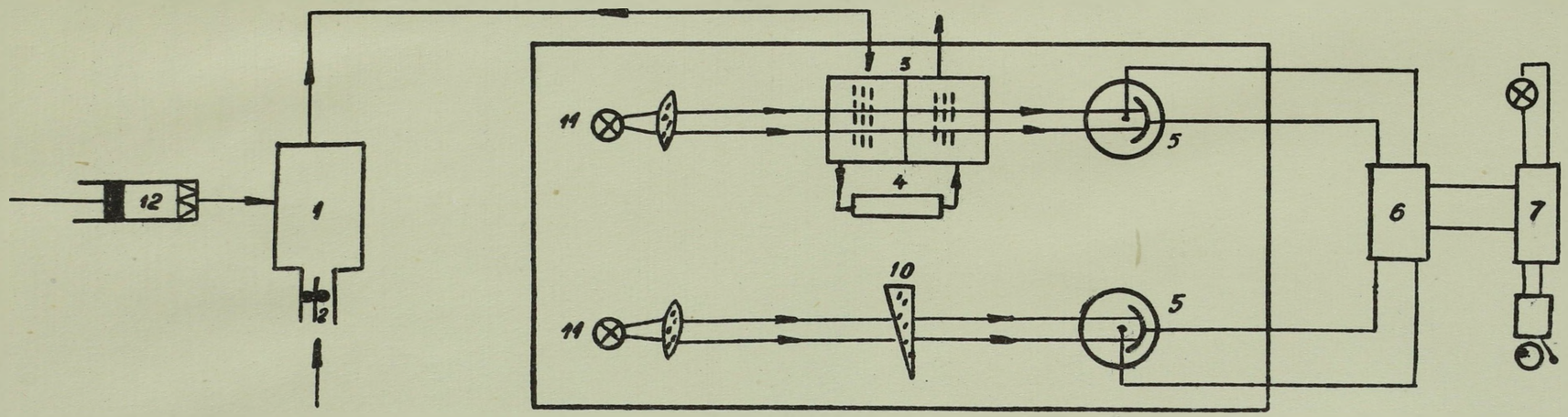
- detektora - będącego źródłem promieni podczerwonych zawierającego ponadto specjalny układ optyczny i analizujący
- lustra odbijającego i kierującego wiązkę promieni podczerwonych po przejściu przez warstwę skażonego powietrza do detektora.

Urządzenie waży ok. 25 kg i może być swobodnie przenoszone przez dwóch ludzi. Aparat pozwala w ciągu 5 min wykryć i oznaczyć każdą substancję na podstawie charakterystycznego dla niej widma podczerwieni. Szczególne znaczenie posiada Lopair przy wykrywaniu bezbarwnych i bezwonnych wysoce toksycznych związków fosforoorganicznych. Czułość aparatu jest bardzo wysoka.

Wszystkie wymienione automatyczne aparaty posiadają podobne zalety jak każde tego rodzaju urządzenie swoje wady. Szybkość oznaczeń, duża czułość, obiektywność stanowią dodatnią stronę opracowań.

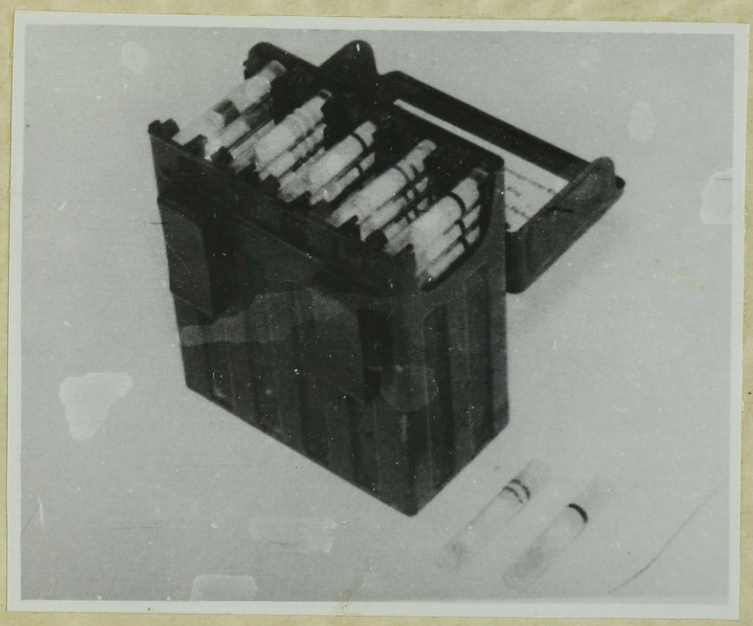
AUTOMATYCZNY GAZOSYGNALIZATOR

Schemat 1



1. Komora
2. Wentylatorek
3. Kasety z taśmą indykacyjną
4. Piec do pirolizy
5. Fotoogniwa
6. Urządzenie kompensacyjne i wzmacniające
7. Przekaźnik
10. Urządzenie porównawcze
11. Źródła promieniowania
12. Urządzenie regenerujące

Fotografia nr 7
Lopaln



Fotografia nr 13

Hitlerowski zestaw zapasowych wkładników

O wadach opisanych aparatów trudno jest mówić bez dokładnego poznania konstrukcji i schematów.
Tym niemniej aparaty takie jako urządzenia precyzyjne wymagają fachowej obsługi i odpowiedniego transportu.

Przedstawione wyżej sposoby i urządzenia automatyczne rejestrujące stężenia substancji niebezpiecznych, nie wyczerpują wszystkich możliwości w tej dziedzinie, pozwalają jednak na wyrobienie pewnego poglądu na temat problemów związanych z opracowaniem takich automatycznych analizatorów skażonego powietrza.

9. ZESTAWY ROZPOZNANIA CHEMICZNEGO
- PRZYRZĄD CHEMIKA ZWIADOWCY - PCHZ
- POLOWE LABORATORIUM CHEMICZNE - PLCh
- SAMOCHODOWE LABORATORIUM CHEMICZNE - AL.

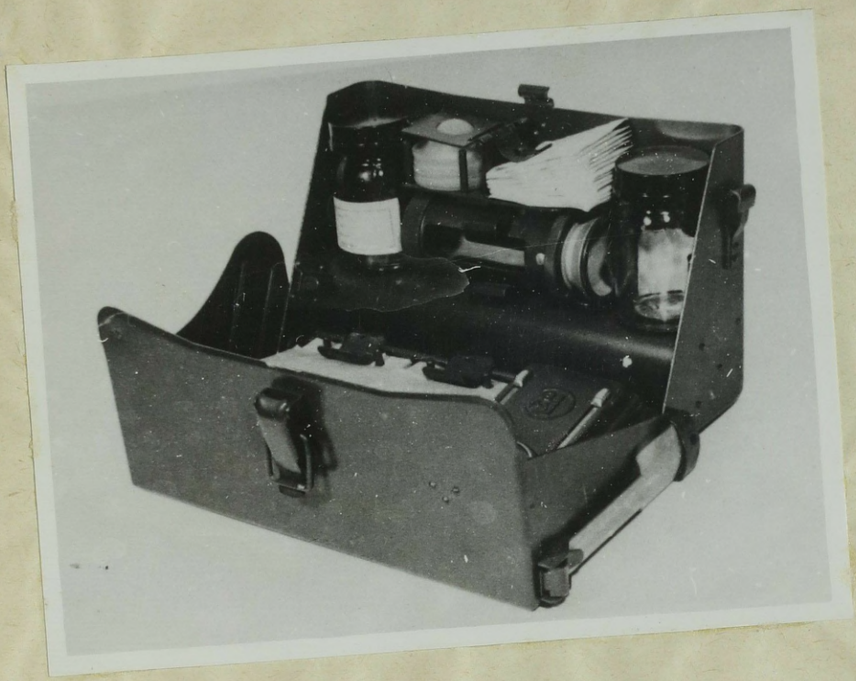
PRZYRZĄD CHEMIKA ZWIADOWCY PCHZ.

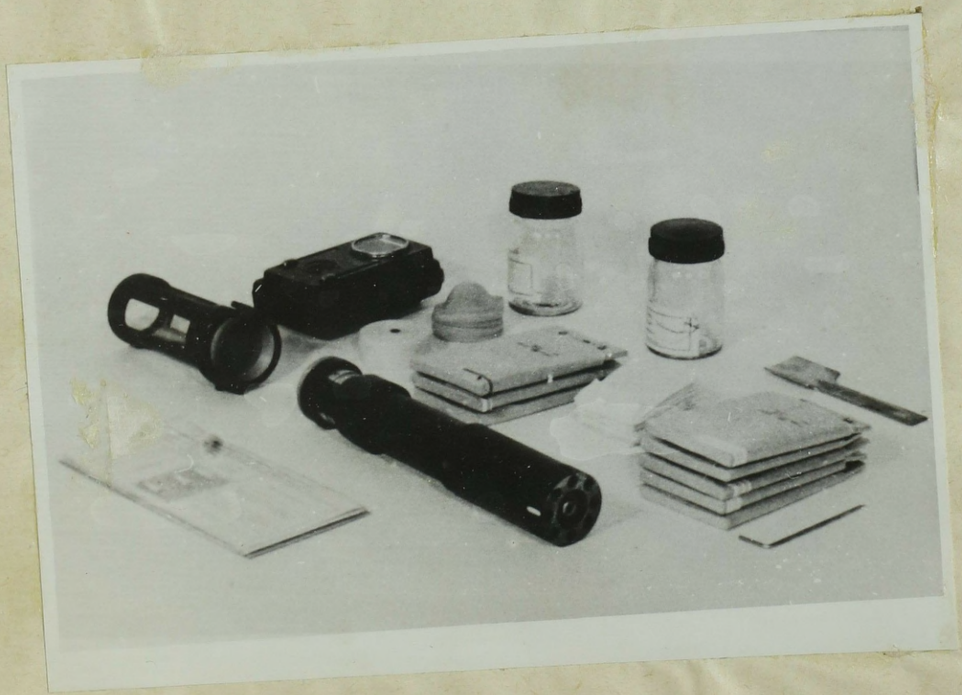
Przyrząd Chemika Zwiadowcy przeznaczony jest do wykrywania ST w powietrzu, terenie, na sprzęcie bojowym i wyposażeniu i innych przedmiotach. Oprócz tego przy pomocy przyrządu można pobierać próbki skażonej gleby, żywności furażu, śniegu i innych materiałów zwykłych oraz próbki dymów napalających o obojętnych jak również oznaczać odcinki terenów skażonych.

Przyrząd Chemika Zwiadowcy składa się ze skrzynki metalowej i umieszczonych w niej - pompki ręcznej, kaset papierowych z rurkami wskaźnikowymi, filtrów przeciwdymnych, słoików do pobierania prób, nasadki do pompki, kapturków ochronnych, latarki elektrycznej, łopatki do pobierania prób, taśmy do oznaczenia terenu skażonego oraz instrukcji i blankietów meldunkowych. Waga zestawu 8k. 8,8 kg. /Foto. 8,9/

Przy pomocy przyrządu Chemika Zwiadowcy można w czasie kilku minut określić i zidentyfikować w atmosferze pary następujących ST:
- iperytu siarkowego
- iperytu azotowego
- lewizytu
- fosgenu i difosgenu
- chlorowcocyjanów
- cyjanowodoru
- chlorooctanfenonu
- adamsytu
- tabunu, sarinu, somanu.

Wspomniane ST wykrywane są przy pomocy rurek wskaźnikowych, których numeracja, znakowanie oraz stosowane odczynniki zostały podane w częściach dotyczących wykrywania poszczególnych ST.





Fotografia nr 8 - 9
Zestaw od Chorążka Zwiadowcy ChR-5

Pompa ręczna tłokowa służąca do przepompowywania powietrza skażonego przez rurki wskaźnikowe pozwala dokonywać indykacji równocześnie pięcioma rurkami. Wydajność pompki przy 58-60 ruchach na minutę wynosi ok. 2 l powietrza. W ręczce pompki znajduje się przebijak do ampułek oraz odcinak do nadpiłowywania i obłamywania rurek. Pompka przechowywana jest w futerale metalowym wmontowanym w korpus przyrządu.

Kolektor pompki umożliwiający dokonywanie indykacji ST od 1-5RW składa się z bębenka w którym umieszczona jest płytka gumowa u gniazdkami na rurki. Wewnątrz bębenka znajduje się nabój ochronny chroniący dalsze części pompki przed parami ST.

W ręczce pomki znajduje się przybijak składający się z 8-miu stalowych igiic umieszczonych w gniazdach. Każda igliga przebijaka posiada barwne znakowanie odpowiadające znakowaniu rurki do rozbijania ampułek której jest przeznaczona.

Nasadka na pompkę przeznaczona jest do zwiększenia czułości oznaczeń TST znajdujących się w glebie, na uzbrojeniu i sprzęcie oraz do indykacji ST zawartych w dymach maskujących z zastosowaniem filtra przeciwdymnego.

Przyrząd Chemika Zwiadowcy może być prawidłowo i sprawnie wykorzystany tylko przez dostatecznie przygotowanego i doświadczonego zwiadowcę. Posługujący się nim winien dobrze znać właściwości rurek wskaźnikowych oraz posiadać niezbędne wiadomości o środkach trujących. Przy posługiwaniu się rurkami wskaźnikowymi należy bezwzględnie przestrzegać wskazówki zawartych w instrukcji oraz na wzorcach kaset.

Przygotowanie przyrządu do pracy i wykrywanie ST w powietrzu

Najbardziej charakterystycznymi oznakami zastosowanie ST przez nieprzyjaciela jest:

- pojawienie się charakterystycznego obłoku, dymu lub mgły w miejscach wybuchu bomb, min i pocisków

- pojawienie się obłoku, mgły lub dymu posuwającego się z wiatrem od strony nieprzyjaciela
- pojawienie się szybko znikającego obłoku lub ciemnej smugi za samolotem nieprzyjacielskim
- obecność oleistych kropel, plam i kałuż w terenie lub lejach po bombach
- więdnięcie i zmiana barwy roślinności
- podrażnienie dróg oddechowych, błon śluzowych oczu i nosa,
- obniżenie zdolności wzrokowej lub utrata wzroku
- specyficzny zapach.

Przy pojawieniu się tych oznak należy nałożyć maskę ppgaz i dokonywać indykacji powietrza rurkami zawartymi w zestawie. W tym celu:

- otworzyć przyrząd, wyjąć pompkę i badać powietrze rurką na sarin wykonując 60 ruchów tłokiem pompki, zabarwienie rurki porównać ze wzorcem.

- niezależność od wyników wykonać badanie z tymi rurkami na cyjanowodór, fosgen i chlorocyjan. W tym celu przestawić kolektor na cyfrę 3 wstawić wspomniane rurki i wykonać 30 ruchów tłokiem pompki, zabarwienia rurek po zaindykowaniu porównać z wzorcami

- wyjąć rurki na iperyt siarkowy, iperyt azotowy i lewizyt dokonać indykacji i barwę wyciekniecy porównać z wzorcami. Ilość ruchów tłokiem przy indykowaniu tymi rurkami wynosi 120.

- w celu stwierdzenia obecności chloroacetofenonu i adamsytu przedstawić kolektor pompki na cyfrę 2 wstawić rurki wskaźnikowe i wykonując 45 ruchów zaindykować ST. Po zbiciu ampułek barwę rurek porównać z wzorcami.

Pozytywne wskazania którejś z rurek wskazuje na obecność danego SP.

Szczegółowe dane odnośnie przyrządu Chemika Zwiadowcy, budowy, przeznaczenia oraz posługiwania się można znaleźć w instrukcji[1/].

POLOWE LABORATORIUM CHEMICZNE PChL

Polowe Laboratorium Chemiczne PChL przeznaczone jest do oznaczania ST w próbkach pobranych z różnych środków, jak również na sprzęcie, przedmiotach umundurowaniu, i wyposażeniu.

Przy pomocy Polowego Laboratorium Chemicznego można:

- oznaczać ST w powietrzu, terenie, na sprzęcie bojowym i wyposażeniu, w wodzie, w produktach żywnościowych itp.
- wykrywać ilościowo ST zawierające fosfor, arsen, ipery i inne w wodzie, w produktach żywnościowych, furażu itp.
- jakościowo oznaczać alkaloidy i sole metali ciężkich w wodzie, żywności, furażu itp.
- wykonywać elementarną analizę różnych substancji
- oznaczać całkowite odkażanie umundurowania
- oznaczać jakość środków odkażających zawierających chlor aktywny
- wykonywać badania laboratoryjne aktywności esterazy cholinowej w krwi osób podejrzanych o zatrucie gazami nerwów

- wykonywać ekspertyzę laboratoryjną materiału dowodowego osób, które zginęły na skutek zatrucia związkami fosforoorganicznymi.

Polowe laboratorium chemiczne jest to skrzynka drewniana wyposażona odczynnikami, rozpuszczalnikami oraz naczyniami i przyrządami laboratoryjnymi. Skrzynka składa się z korpusu, i połączonych dwu bocznych skrzydeł. Wewnątrz skrzynki znajduje się stolik laboratoryjny. Waga zestawu ok. 20 kG. /Foto. 10/.

- w korpusie skrzynki umieszczone są odczynniki, rozpuszczalniki, pałeczki wskaźnikowe oraz znaczna część szklanego naczynia

- w prawym skrzydle umieszczone są komparatory do ilościowego oznaczania SF sposobem kolorymetrycznym, aparatura laboratoryjna, odczynniki i odkażalniki

- w lewym skrzydle umieszczone są rurki wskaźnikowe z pompką, komplet odczynników do wykrywania SF fosforoorganicznych metodą enzymatyczną, waga analityczna, sprzęt laboratoryjny i inne niezbędne zestawy laboratoryjne

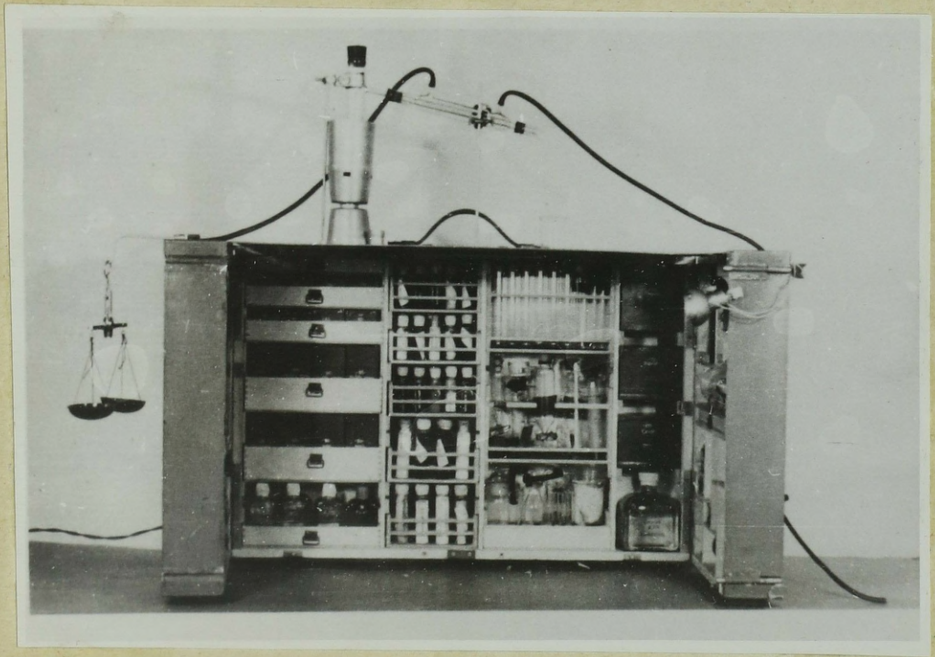
Do pracy w nocy lub w utrudnionych warunkach widoczności zestaw wyposażony jest w reflektor z żarówką zasilaną z akumulatora samochodowego.

Zestaw może być przenoszony w ręku lub na plecach.

Przygotowanie przyrządu do pracy

i wykrywanie SF

Przyrząd należy ustawić możliwie na prostym i płaskim podłożu, otworzyć, ustawić stolik laboratoryjny w odpowiednim



Fotografia nr 10
Polowe Laboratorium Chemiczne PCh-54

pożużonu, wyjęć palnik, pompkę z rurkami wskaźnikowymi oraz w zależności od wykonywanych analiz przygotować odpowiednie odczynniki i szkło laboratoryjne.

Sposoby analizowania dostarczonych próbek mogą być dokonywane metodami analitycznymi podanymi przy opisywaniu wykrywania i oznaczania poszczególnych SO jak również przy pomocy instrukcji pracy [1].

SAMOCHODOWE LABORATORIUM CHEMICZNE AL-5

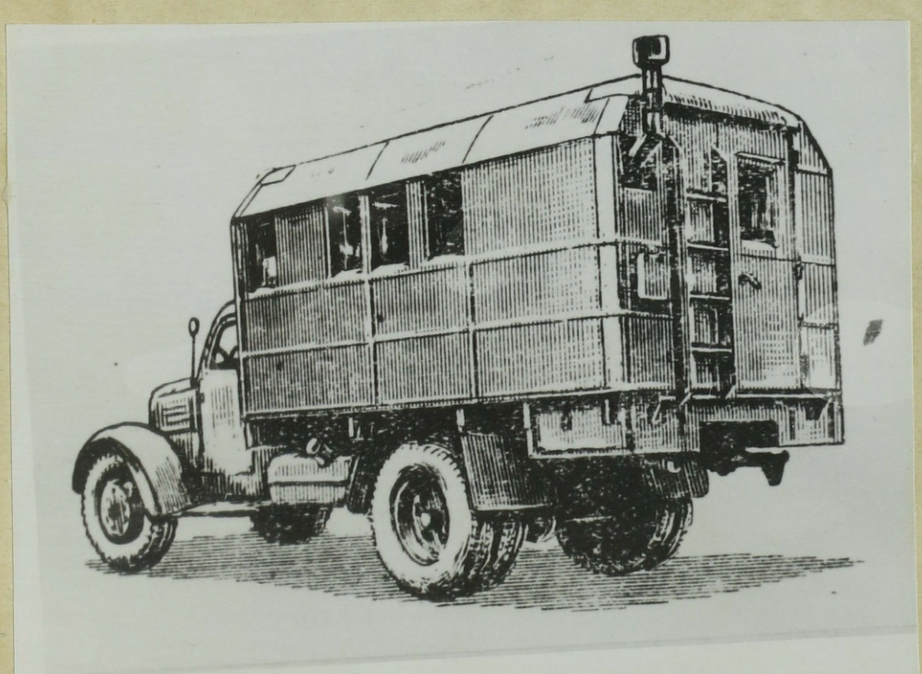
Samochodowe Laboratorium Chemiczne AL przeznaczone jest do wykonywania wszelkich polowych prac analitycznych.

Laboratorium to zmontowane jest na samochodzie marki ZIL-164 o łącznej wadze 7 tys. kg. Część laboratoryjna znajdująca się wewnątrz skrzyni samochodu składa się z następujących części: /Foto. 11,12/.

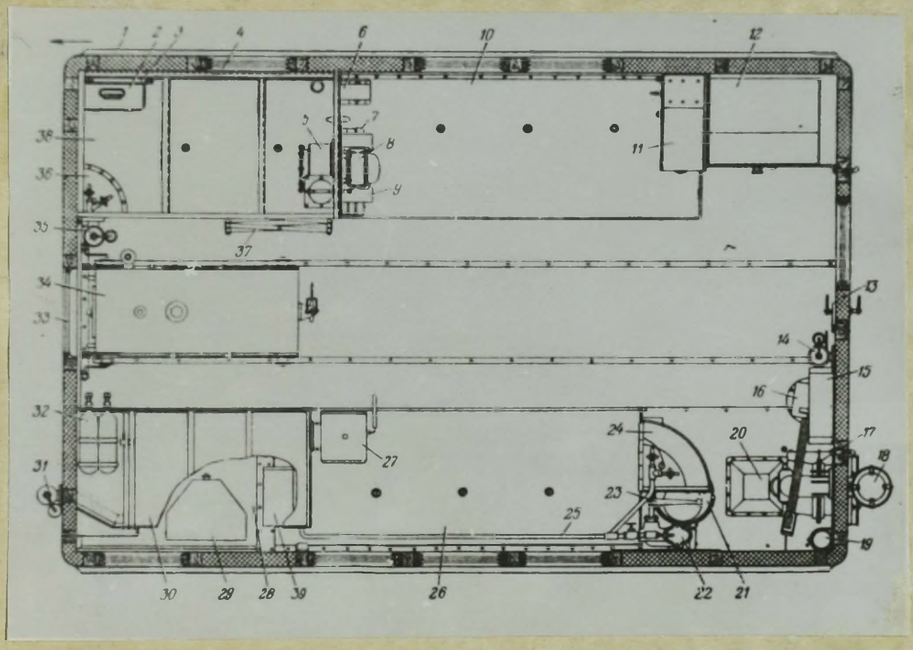
- z trzech stołów laboratoryjnych z 45 szufladami zawierającymi niezbędne odczynniki chemiczne, aparaturę szklaną i pomiarową
- wyciągu dygestoryum
- systemu elektryczno-oświetleniowego wraz z agregatem elektrycznym prądu zmiennego
- systemu wodno-kanalizacyjnego z bakiem na wodę, przewodów wodociągowych i misek zlewowych
- systemu próżniowego z pompą próżniową
- systemu ogrzewczego z wentylatorem nawiewnym.

Laboratorium obsługiwane jest przez 3 ludzi:

- inżyniera chemika, technika chemika i szofera elektryka.



Fotografia nr 11
Samochodowe Laboratorium Chemiczne AL-3



Fotografia nr 12

Wnętrze samochodowego Laboratorium Chemicznego AL-3

1 - obudowa skrzyni laboratorium, 2-3 - pomieszczenie na ST, 4,33 - okna, 5 - wentylator degontaryum, 6 - transformator, 7 - tablica rozdzielcza, 8 - silnik wentylatora, 9 - prostownik selenowy, 10,26,28 - stoły laboratoryjne, 11,12 - szafki, 13 - drzwi wejściowe, 14,31,35 - gaśnice, 15 - półki, 16 - dźwig 17,18,19,20 - piec z przewodami i wentylatorkiem nawiewnym, 21,36 - miski zlewowe, 22 - pompa ssąco-tłaczęca, 25 - przewody wodociągowe, 27 - suszarka, 29 - waga analityczna, 30 - pojemnik na wodę, 32 - butla z dwutlenkiem węgla, 34 - agregat elektryczny, 37 - stołki, 38 - degentorium, 39 - reometr.

Przygotowanie Samochodowego Laboratorium Chemicznego do Pracy

Przed przystąpieniem do pracy należy dokonać następujących czynności:

- wybrać odpowiedni, możliwie płaski i twardy odcinek terenu,
- ustawić laboratorium na wybranym placu, możliwie w pobliżu źródeł wody,
- agregat elektryczny przenieść na zewnątrz wozu na odległość 4-5 m od laboratorium i podłączyć go przewodami do sieci
- dokonać maskowania wozu
- dla odprowadzenia dołków wykopać rowki ściekowe, które połączyć z dołem-na dołki.

Po wykonaniu tych czynności można przystąpić do prac laboratoryjnych.

10. PYTANIA KONTROLNE

1. Wymienić i uzasadnić znane podziały BST.
2. Wymienić najważniejsze BST.
3. Wymienić znane zestawy Rozpoznania Chemicznego Krajów Demokracji.
4. Przy pomocy jakich testów wykrywa się BST.
5. Omówić przeznaczenie i zasadę działania znanych indykatorów BST.
6. Przeprowadzić porównania czułości znanych rurek wskaźnikowych z toksycznością BST.
   Wymienić rurki o dostatecznej i niedostatecznej czułości.
7. Które z rurek są specyficzne na BST.
8. Podać kolejność używania RW i uzasadnić.
9. Podać skład proszku wskaźnikowego, uzasadnić dlaczego wskazanie proszków należy sprawdzać przy pomocy rurek lub papierków.
10. Wymienić wszystkie papierki wskaźnikowe w zestawach rozpoznania, w jakiej kolejności stosuje się papierki wskaźnikowe.
11. Podać sposoby i metody wykrywania iperytu siarkowego
12. " " " " " azotowego
13. W jaki sposób można przy pomocy reakcji chemicznych odróżnić iperyt siarkowy od azotowego.
14. Podać sposoby i metody wykrywania lizytu.
15. Który z odczynników do wykrywania lizytu jest odczynnikiem specyficznym.

16. Co to takie są gazy nerwów, wymienić je i opisać ich działanie na organizm ludzki.

17. Który ze związków fosforoorganicznych jest najbardziej toksyczny.

18. Przy pomocy jakich testów możemy wykryć tabun, sarin, soman DFP.

19. Wymienić reakcje barwne papierków, proszków i rurki wskaźnikowej z ST fosforoorganicznymi.

20. Podać reakcję wykrywania tabunu przy pomocy benzydyny.

21. W jaki sposób można przy pomocy reakcji odróżnić poszczególne ST fosforo-organiczne, podać reakcje.

22. Opisać mechanizm reakcji biochemicznej wykrywania ST fosforoorganicznych - wymienić odczynniki.

23. Wymienić ST o działaniu duszącym i ogólnotrującym.

24. Podać reakcje wykrywania cyjanowodoru /błękit berlińskiej, rodankowa/.

25. W jaki sposób można stwierdzić obecność chlorowcocyjanów.

26. Omówić sposób wykrywania metylo, etylo i fenylodwuchloro-arsyny.

27. Podać reakcje wykrywania fosgenu i analogów.

28. W jakiej reakcji powstaje związek z difenylomocznik.

29. W jaki sposób można stwierdzić obecność oksymu fosgenu.

30. Co to są a cryty i lakrymatory, wymienić najważniejsze.

31. Jakimi sposobami można wykryć chloroacetofenon i bromo-cyjanek benzylenu.

32. Podać reakcje wykrywania chloropikryny przy pomocy jodku potasowego.

33. Co to jest bromoaceton, podać reakcję wykrywania.

34. Do jakich związków należy [illegible]mayt, co to są za związki.

35. W jakiej postaci bywają stosowane chloroacetofenon i adamsyt.

36. Wymienić reakcje wykrywania adamsytu, dwufenylochloroarsyny i dwufenylocyjanoarsyny.

37. Wymienić znane zestawy rozpoznania chemicznego armii obcych.

38. Podać przeznaczenie i najważniejsze dane o zestawach rozpoznania chemicznego armii obcych.

39. Z jakich powodów wprowadza się automatyzację metod wykrywania ST. Na jakie grupy można podzielić stosowane automatyczne urządzenia indykacyjne.

40. Na jakich pomiarach fizyko-chemicznych oparte są metody stosowane w automatycznych indykatorach.

41. Opisać jeden ze znanych schematów automatycznego gazosygnalizatora.

42. Opisać Przyrząd Chemika Związkowy PChR-54, podać przeznaczenie, budowę, sposób posługiwania itp.

43. Omówić budowę i przeznaczenie MChL, oraz podać zakres prac możliwych do wykonania.

44. Wymienić zasady pobierania próbek skażonych powietrza, wody, materiałów sypkich.

45. Podać w zarysie budowę, wyposażenie i dane taktyczno-techniczne Samochodowego Laboratorium Chemicznego AL-3.

46. Porównać zestawy i sprzęt Rozpoznania Chemicznego państw obcych z zestawami i sprzętem naszym.

47. Wymienić nazwy odczynników, papierków i zużek wskaźnikowych stosowanych w RChL i AL, podać przeznaczenie, charakterystyczne zmiany barw itp.

LITERATURA

1. [illegible] prace: PWN, Warszawa, AL. wyd. Szef. Kobiet. Chem. 1953

2. P.A.M.A. 156, #6 /1954/

3. L.B. JACOBS "The analitycal chemistry of industrial poisons, hazards and solvents" New York 1949

4. H. DAMMANN "Die Grundlagen der Kampfstoff-chemie" Berlin 1944

5. J. MEYER "Der Gaskampf und die chemischen kampfstoffe" Leipzig 1938

6. "Detection of toxic gases" Chem. A.C.E. #1, 1838, 725 /1954/

7. "Nojowe środki chemiczne" Podręcznik. Wyd. MON 1955

8. Z. CHILEN "Opracowanie specyficznego proszku wskaźnikowego na TNT" PWNChem. 0253. 1956.

9. I.MARKOWSKA, R.MALINOWSKA "Wykrywanie płon ST barwnymi proszkami" I.Ch.S. Odds. IV 1957.

10. "Grupowe indykatory GB" Wyd. MON CSR. 1958.

11. B.WITKOP, A.PATAI "Anal.Chem. 6, 885 /1957/

12. [illegible] w przygotowaniu PWNChem. 1959.

13. G.SWAINE, G.SCHOFIELD Gasschutz und Luftschutz 4, 16, 1954/

14. H.MAGLUND, L.SILLEN Svensk Kemisk Tidskrift 69, 442 /1957/

15. B.GEHAUF., J.EPSTEIN Anal.Chem. 29, 278 /1957/

16. B.GEHAUF., J.GOLDENSON Ibid. 29, 276 /1957/

17. J. GOLDENSON Ibid. 29, 877 /1957/

18. "Chemia wojskowa i bojowe środki chemiczne" Instrukcja Armii i Lotnictwa USA. Wyd. rus. Moskwa 1955.

19. KAMEN E J.N.C. Anal.d. 16, 255 /1944/.

20. ALSOPP Analyst. 75, 281 /1950/

21. RIEMAN J.E.C. Anal. Ed. 15, 421 /1943/.

22. YABLICK J.Am.Chem.Soc. 42, 266 /1920/

23. GRIGNARD Ann. Chim 15, 5 /1921/

24. J. BIELCA Notatka z pobytu w CSR CPSChem. 1955

25. R.MALINOWSKI I.MARSZYNSKA "Przegląd metod fotometrycznej ST" I.P.W. Zakład P.B. 1959.

26. W. LINDEMAN "Ipekryt" Wojskowy Instytut Naukowo-Wydawniczy, Warszawa 1929.

27. "Dymocynniki specjalne" Warunki techniczne BN, BW i BT. I.Ch.C. Odd.IV 1953.

28. C.C. PRICE J.Org.Chem. 12, 232 /1946/

29. RD/C-CS-3

30. J.Chem.Soc. 146, /1932/

31. M.W. ALEKSIEJEWA I.I.ANONOW i inni "Uprzedzenie wrzących włoszczeństw w powietrzu przeciwdziałanych pomieszczeń" Goschimizdat. Moskwa 1954.

32. J. EISTEIN — Anal.Chem. 29, 885 /1957/

33. J. YOE — Mikrochemie, 38, 492 /1952/

34. J. EISTEIN., M.DEMEK H. WOLFF. — Anal.Chem.29, 1050 /1957/

35. — Patent USA nr 2689519

36. J.YOUNG, J.PERSOUS H. REBBER — Anal.Chem.30, 1236 /1958/

37. R.W.ROSENTHAL,R.TROPER J. EISTEIN — J.Phys.Chem.60, 1596 /1956/

38. W. WIEK — "Wykrywanie trylonów metoda Schonemanne" I.F.O. Zakład F.B. /1958/.

39. — Chem.Eng. News, 34 4830 /1956/

40. KONRITZER — A.F.M.J. 7, 796 /1956/

41. — Anal.Chem. 29, 21A /1957/

42. J. FLIS — "Automatyczny gazowy analizator dla wykrywania fosforoorganicznych SK w powietrzu" I.F.O. Zakład F.B. 1958.

43. CERNY — Anal.Chem. 30, 1239 /1958/

44. Z. CELLER — Sprawozdanie MT-4/59 CIBChem. 1959.

45. J. MUTNER — Anal.Chem.Acta. 8, 351 /1953/

46. Z. JASIOBEDZKA — "Wykrywanie SK fosforowych lekami wobec kwasu nikotynohydroksamowego" I.F.O. Zakład F.B. 1958 r

47. F. FEIGL — Spot test in organic analysis 96 /1956/

48. C.M. WELCH,Ph.W.WEST — Anal.Chem. 29, 874 /1957/

49. D.GLICK, J.MODELL — J.Gen.Physiol. 21, 289 /193

50. R. AMMON — Pflugers Arch. Ges. Physiol. 235, 486 /1934/.

51. H.O.MICHEL — J.Lab.Clin.Med. 34, 1564 /1949/

52. S. HESTRIN — J.Biol. Chem. 180, 249 /1949/

53. D.N.KRAMER, R.M.GELSON — Anal.Chem. 30, 25 /1958/

54. L.Z.SOBORO..SKIJ, C.Ju.EPSTEIN — /Chimia i Tiechnologia Bojewych Chimiczeskich Wieszczestw" Moskwa 1958/

55. Z.MAKLES, Z.KULESZA — "Opracowanie nowych metod badań odzieży ochronnej na przebicie kwasowymi i zmydlonymi SK" CPSChem. 0302. 1957.

56. — USSR patent nr 66256 z 1946

57. MOVON — J.Pharm.Chim. 9, 54 /1942/

58. I.MARSZYNSKA, Z.PRZOSNEK — "Wykrywanie tabunu przez reakcje grupy cyjankowej" I.Ch.C. Zakład IV. 1958.

59. J. EISTEIN — Anal.Chem. 19, 272 /1947/

60. H.F. LIDDELL — Analyst. 82, 375 /1957/

61. — Z. Anal.Chem. 161, 1, 53 /1958/

62. L.LERSSON — Acta Chem. Scand. 7, 2 /1953/

63. H.C. DOWDEN — Biochem. J. 32, 455 /1938/

64. J. EPSTEIN — Ind.Eng.Chem, 19, 272 /1947/

65. H.HASSLMAN — "L..e Chemische Kampfstoffe" verl. E..ttlow u Sohn.. Berlin 1..8

66. — Ochrona Pracy 4, 26 /1958/.

67. J. CHOCHOWSKI — Notatka służbowa CLPSChem. 20 194 /1958/

68. — Przemysł chemiczny 37, 185 /1958/

59. Zb. AKL.S "Polarograficzne oznaczenie ST"
CBSChem. 0433 /1956/

70. Naukowo Doświadczalne prace wykonane w Rumunii w 1956 r.

71. A.F.Ch.J. 56, 32 /1958/

nano w 20 egz.
nr 1-20-bib.jawna
s. 105/WW.
20.4.60 r.