



umb UNIVERZITA
MATEJA BELA
V BANSKEJ BYSTRICI

Ján Kurucz

Teoretické základy analýzy otravných a priemyselných škodlivých látok

 **ELIANUM**

2016

Teoretické základy analýzy otravných a priemyselných škodlivých látok

Ján Kurucz



2016

TEORETICKÉ ZÁKLADY ANALÝZY OTRAVNÝCH A PRIEMYSELNÝCH ŠKODLIVÝCH LÁTOK

© Autor : prof. Ing. Ján Kurucz, PhD.

Recenzovali:

doc. Ing. Pavol Glončák, CSc.

Ing. Jaroslav Durdiak, PhD.

Anotácia:

Vysokoškolské skriptá objasňujú teoretické možnosti a východiská určovania a identifikácie otravných a priemyselných škodlivých látok a prístupy k nožnej analýze týchto látok súčasnými prostriedkami, ktoré sú prístupné v komerčnej praxi. Vysokoškolské skriptá sú určené študentom chemických študijných programov, ale i záujemcom o problematiku detekcie a analýzy chemických toxických látok.

Vydavateľ: © Belianum. Vydavateľstvo Univerzity Mateja Bela v B. Bystrici

Edícia: Fakulta prírodných vied

ISBN 978-80-557-1114-0

Obsah

Úvod	7
1. Základné pojmy	8
2. Všeobecné zásady odberu a úpravy vzoriek	14
2.1 Zásady odberu vzoriek vzduchu	19
2.2 Zásady odberu kvapalných vzoriek	21
2.3 Zásady odberu pevných vzoriek	22
2.4 Zásady odoberania vzoriek potravín	24
2.5 Zásady odoberania vzoriek z odevov a obuvi	24
2.6 Odoberanie vzoriek z kovových, drevených povrchov a muriva	25
2.7 Zásady bezpečnosti práce pri odbere vzoriek	25
2.8 Príprava vzorky na laboratórnu analýzu	26
3. Otravné látky a ich rozdelenie podľa účinkov	28
3.1 Nervovoparalytické látky (NPL)	28
3.2 Pľuzgierotvorné látky	32
3.3 Dusivé látky	34
3.4 Všeobecne jedovaté látky	35
3.5 Dráždivé látky	36
3.6 Psychoaktívne látky	37
4. Vybrané priemyselné chemické toxické látky	39
4.1 Amoniak - NH_3	40
4.2 Chlór Cl_2	42
4.3 Sírouhlík CS_2	44
4.4 Etylénoxid (oxirán)	44
4.5 Kyanovodík – HCN	46
4.6 Oxid siričitý - SO_2	47
4.7 Formaldehyd - HCHO	48
4.8 Oxid dusičitý – NO_2	49
4.9 Oxid uhoľnatý – CO	51
4.10 Oxid uhličitý	55
4.11 Sulfán	58
5. Prostriedky chemického prieskumu a analýzy	62
5.1 Detekčné a analytické prostriedky chemických toxických látok	63
5.2 Jednoduché detekčné prostriedky	73
5.2.1 Nasávače	73
5.2.2 Detekčné trubičky	75
5.2.3 Detekčný papier DP-3	79
5.2.4 Detehit	80
5.2.5 Chemický detektor CHP-71	81
5.2.6 Chemický detektor CHP-05 (ČR)	84
5.2.7 Detekčná súprava ORM-17. K (ČR)	85
5.2.8 Prenosné chemické laboratóriá	87

6.	Detektory a analyzátory chemických toxických látok	91
6.1	Detektor GDA-2	91
6.2	Mobilný spektrometer First Defender	97
6.3	Osobný detektor bojových otravných látok ICAD	106
6.4	Detektor RAID-1 (Rapid Alarm Identification Detector)	106
6.5	Automatický detektor otravných látok(ACADA) GID-3	109
6.6	Spoločný detektor bojových látok JCAD	109
6.7	Merací systém Dräger CMS	110
6.8	Fotoionizačný detektor DL 101	111
6.9	Analyzátor chemických toxických látok Gasmeter	112
7.	Spektrometre	114
7.1	Plynová chromatografia a jej využitie pre potreby analýz	114
7.1.1	Plynový chromatograf s hmotnostnou detekciou GC-MS Aigilent	123
8.	Metodický postup pri analýzach otravných látok	125
8.1	Stanovenie fosforu	126
8.2	Stanovenie síry, arzenu, fosforu , dusíka a halogénov	126
8.3	Dôkaz fenylovej skupiny	129
8.4	Dôkaz etylénovej skupiny	130
8.5	Dôkaz jednotlivých OL v pôvodnej vzorke	130
8.5.1	Dôkaz fosgénu a difosgénu	130
8.5.2	Dôkaz chlórkyánu a iných halogénkyánov	131
8.5.3	Dôkaz kyanidu a kyanovodíka	131
8.6	Dôkaz jednotlivých látok v upravenej vzorke	132
8.6.1	Dôkaz chlórpicrínu	132
8.6.2	Dôkaz S- yperitov a N- yperitov	132
8.6.3	Dôkaz 1,2 –bis(2 chlóretyltio)etánu	133
8.6.4	Dôkaz dusíkatých yperitov(N-yperitov)	133
8.6.5	Dôkaz lewisitu	134
8.6.6	Stanovenie metyl a etyldichlórarzínu, difenylchlórarzínu a difenylkyánarzínu	134
8.6.7	Stanovenie adamsitu	135
8.6.8	Stanovenie chlóracetofenónu a brómbenzylkyanidu	135
8.6.9	Dôkaz organofosforových otravných látok	135
9.	Biosenzory a možnosti ich využitia	138
9.1	Biosenzory pre zisťovanie nervovoparalytických látok	138
9.2	Biosenzory pre zisťovanie pľuzgierotvorných látok	139
9.3	Budúcnosť biosenzorov pre detekciu otravných látok	140
10.	Odporúčaná súprava pre výjazd na vykonanie chemického prieskumu v mieste havárie	141
	Záver	142
	Literatúra	143

Úvod

Požiadavky na rýchlu a presnú detekciu sa začali vyvíjať spočiatku s rastúcim chemickým priemyslom, kedy sa začali objavovať nežiaduce prejavy jednotlivých chemických látok.

Avšak rovnako dôležitá ako detekcia je i dodržiavanie bezpečnosti práce na rizikových pracoviskách, aby sme sa mohli vyhnúť prípadným nehodám spojenými s únikom nebezpečných chemických látok.

S týmto rozvojom tiež stúpa i miera rizika vzniku rôznych havárií a nehôd, ktoré riešia jednotlivé zložky IZS.(Integrovaný záchranný systém).

Nebezpečenstvo nehrozí len pri únikoch nebezpečných chemických látok pri haváriách, v poslednom období tiež vzrástla reálna hrozba teroristických útokov za použitia chemických bojových látok.

Na túto hrozbu preto musia byť pripravené i zložky IZS, menovite jeho protichemické jednotky, ktoré na detekciu rôznych bojových chemických látok kladú veľký dôraz.

Cieľom VŠ skript je poskytnúť študentom, ale i záujemcom základné informácie o súčasných moderných spôsoboch rýchlej detekcie a analýzy chemických toxických látok prístrojmi a zariadeniami dostupnými na komerčnej báze, ktoré sú využiteľné v podmienkach Slovenskej republiky.

Vysokoškolské skriptá sú určené študentom chemických študijných programov, ale i záujemcom o problematiku detekcie a analýzy chemických toxických látok a tiež sa môžu využiť k zdokonaleniu znalostí a odbornej pripravenosti zložiek IZS.

Autor

1. Základné pojmy

Charakterizácia - približné určenie chemickej toxickéj látky a jej zaradenie do určitej skupiny podľa daných kritérií,

Identifikácia a stanovenie - presné určenie druhu chemickej toxickéj látky.

Chemický prieskum - zahŕňa detekciu, charakterizáciu, identifikáciu a stanovenie chemickej toxickéj látky.

Medza detekcie (Limit of detection LOD) - Medza detekcie daného analytického postupu je daná najmenším množstvom analyzovanej chemickej toxickéj látky vo vzorke, ktoré môže byť detegované.

Medza detekcie závisí od pomeru signál / šum. Je stanovovaná opätovnou analýzou alikvótného podielu slepého pokusu a je to taká koncentrácia analytu, ktorého odozva je ekvivalentná priemernej odozve slepého pokusu plus trojnásobok odhadu smerodajnej odchýlky.

Tab.1 Porovnanie klasickej a inštrumentálnej analýzy (1)

Klasická analýza	Inštrumentálna analýza
Pre stanovenie makro zložiek zmesí	Pre stanovenie mikro zložiek zmesí
Vysoká presnosť stanovenia až 0,1 % rel.	Nižšia presnosť stanovenia 5 -10 -20 % rel.
Stanoviteľnosť analytu do cca 0,1 %	Stanoviteľnosť analytu do 10^{-4} - 10^{-10} %, ale tiež ešte nižšia
Založená na základnom chemizme	Založená na fyzikálno-chemických, ale častejšie na fyzikálnych dejoch
Vážková a odmerná analýza	Elektroanalytické, optické, separačné inštrumentálne metódy

Veličina (Quantity) - Vlastnosť javu, telesa alebo látky, ktorú možno kvalitatívne rozlíšiť a kvantitatívne určiť.

Kardinálna veličina (Cardinal quantity) - Veličina, ktorej veľkosť možno vyjadriť číselnou hodnotou a referenciou. Referenciou môže byť meracia jednotka, referenčný materiál alebo ich kombinácia. Takáto veličina súvisí s kvantitatívnou analýzou.

Nominálna veličina (Nominal quantity) - Označuje sa menom, vzorcom, symbolom a charakterizuje pozorovaný objekt, ale nemôže byť usporiadaná v poradí ani podľa numerickej hodnoty.

Príklad: Výsledok kvalitatívnej analýzy priradí látke jej identitu.

Veličina množstva/aditívna veličina (veličina kvantity, extenzitná) - Jej veľkosť je daná súčtom príspevkov od častí meraného objektu, je aditívna, napr. hmotnosť, dĺžka, teplo.

Stavová veličina (veličina kvality, intenzitná) - Nemení sa s veľkosťou meraného objektu, nie je aditívna, napr. koncentrácia, tlak, teplota.

Druh veličiny (Kind of quantity)- Abstraktný spoločný znak viacerých reálnych veličín.

Hodnota veličiny (Quantity value) - Číselná hodnota veličiny (kardinálnej) s príslušnou jednotkou vyjadrujúca veľkosť vlastnosti. (Číselnú hodnotu veličiny určuje pomer tejto veličiny k jej jednotke.)

Skutočná hodnota veličiny (True quantity value) - Hodnota, ktorú veličina má, ale ktorá nie je známa a nie je poznateľná. Meraním sa snažíme čo najviac priblížiť ku skutočnej hodnote. Rozdiel medzi skutočnou hodnotou veličiny a nameranou hodnotou je chyba merania.

Konvenčná hodnota veličiny (Conventional quantity value)- Hodnota priradená veličine dohodou (konvenciou). Alternatívne je to prijatá referenčná hodnota.

Meraná veličina (Measurand) - Veličina, ktorá je predmetom daného merania. Poznámka: V analytickej chémii sa pre meranú veličinu nesprávne používajú pojmy “analyt” alebo pomenovanie látky či zlúčeniny. Toto je chybné nakoľko tieto pojmy nepredstavujú kvantitu. Prípustným je použitie koncentrácie analytu ako meranej veličiny.

Meranie (Measurement) - Proces experimentálneho získavania jednej alebo viacerých hodnôt veličín porovnaním s inou veličinou rovnakého druhu, resp. s jednotkou danej veličiny.

Poznámka 1: Meranie sa najčastejšie uskutočňuje porovnávaním vlastnosti predmetu alebo javu s konvenčnou mierkou – etalónom/štandardom.

Poznámka 2: V analytickej chémii hovoríme o analytickom chemickom meraní. V prípade kvantitatívnej analýzy je meranou veličinou koncentrácia alebo množstvo analytu a hovoríme o stanovení (determination).

Meraný (analytický) signál, odozva (Signal, response) - (Údaj meradla, indikácia). Pozorovaná alebo meraná fyzikálna veličina, ktorej veľkosť sa dá zistiť vhodným prístrojom a ktorá sprostredkuje chemické vlastnosti objektu. Táto veličina sa väčšinou následne prevedie na elektrickú veličinu, analógovú alebo digitálnu.

Chemická analýza (Chemical analysis) - Proces, na vstupe ktorého je vzorka skúmaného objektu a výstupom je informácia o zložení objektu. V tomto procese sa pôsobením činidla (napríklad látky, energie) mení niektorá vlastnosť vzorky a táto zmena sa pozoruje a meria.

Vyhodnotením analytického merania sa získa:

- analytický výsledok: informácia o zložení vzorky,
- analytická informácia: informácia o zložení v čase a priestore v určitej časti materiálnej reality.

Cieľ chemickej analýzy - Získanie informácie o látkovom zložení hmotného systému. Táto informácia sa získava vytvorením a vyhodnotením analytických

signálov, ktoré ju nesú. Informácia sa získa znížením neistoty poznania daného objektu alebo procesu meraním.

Kvalitatívna chemická analýza (Qualitative chemical analysis) - Poskytuje informácie o tom, z akých zložiek (prvkov, iónov, molekúl) sa vzorka skladá. Meranie, pri ktorom sa zisťuje prítomnosť prvku alebo viacerých zložiek (prvkov, iónov alebo molekúl) vo vzorke sa nazýva dôkazom.

Poznámka: Nezamieňať s pojmom identifikácia.

Semikvantitatívna chemická analýza (Semiquantitative chemical analysis) - Poskytuje informácie o tom, ktoré prvky sa nachádzajú v analyzovanom materiáli a navyše aj o tom, aká je ich približná koncentrácia. Výsledok analýzy udáva, ktoré prvky sa nachádzajú vo vzorke, ktoré tvoria hlavné, vedľajšie a stopové zložky vzorky, prípadne zaradenie jednotlivých zložiek do koncentračných poriadkov.

Kvantitatívna chemická analýza (Quantitative chemical analysis) - Poskytuje informácie o množstve jednotlivých zložiek (prvkov, iónov, molekúl) vo vzorke alebo o ich vzájomnom pomere, t. j. o ich koncentrácii vo vzorke. Meranie, ktoré poskytuje kvantitatívny údaj o množstve stanovovanej zložky (prvku, iónu, molekuly) v danej vzorke alebo o jej koncentrácii sa nazýva stanovením.

Identifikácia (Identification) - Určenie (rozpoznanie) neznámej zložky vo vzorke, na rozdiel od kvalitatívnej analýzy, kde sa určuje prítomnosť/neprítomnosť známej zložky vo vzorke.

Objekt chemickej analýzy - Fyzikálne teleso, proces alebo jav, v ktorom sa meraním určuje jeho zloženie/resp. množstvo vybraného analytu.

Analyt (Analyte) - Zložka (látka, prvok, ión, funkčná skupina alebo ich kombinácia v analyzovanom objekte), ktorej prítomnosť alebo množstvo sa určuje metódami chemickej analýzy. Niekedy tento pojem zahŕňa aj deriváty, ktoré vznikajú v priebehu analýzy.

Analytický postup (metodika) - Je súhrn všetkých krokov a operácií, ktorými sa požadovaná analytická informácia získava s využitím určitej analytickej metódy merania. Má byť jednoznačne formulovaný a dostatočne podrobne dokumentovaný, aby umožnil kompetentnej osobe vykonať meranie. Rozdiel medzi meracou metódou a meracím postupom je v podrobnosti opisu potrebných operácií.

Selektivita (Selectivity) - Schopnosť meracieho systému alebo metódy postihnúť (dokázať, stanoviť) príslušný analyt aj v zložitej zmesi bez toho, aby iné zložky ovplyvňovali výsledok analýzy. Tento pojem sa týka mnohozložkovej analýzy.

Špecifita (Specificity) - Vlastnosť metódy vzťahovať sa výlučne na danú vlastnosť alebo analyt. Tento pojem sa teda týka jednozložkovej analýzy.

Citlivosť (Sensitivity) - Smernica kalibračnej krivky (závislosti analytického signálu od koncentrácie alebo množstva analytu). Hovorí sa, že metóda je citlivá, keď malá zmena koncentrácie (c) alebo množstva (q) analytu zapríčiní veľkú zmenu signálu (x); t. j. keď ide o veľkú hodnotu pomeru dx/dc alebo dx/dq .

Detekcia - Zisťovanie prítomnosti určitej látky v kontrolovanom priestore alebo vzorky; záverom detekcie je zistenie, či látka vo vzorke je alebo nie je prítomná minimálne v množstve väčšom, než je limit detekcie.

Medza detekcie (Detection limit) - Je najmenšia koncentrácia (množstvo) analytu, ktorej (ktorého) prítomnosť vo vzorke ešte možno danou metódou spoľahlivo dokázať (spoľahlivo odlíšiť od medze blanku). Bežne sa za medzu detekcie (LOD, LD) považuje koncentrácia prislúchajúca priemernej hodnote slepého pokusu zväčšenej o trojnásobok štandardnej odchýlky šumu.

Detekčné prostriedky - Prostriedky určené na vykonávanie detekcie chemických látok, bojových chemických látok, rádioaktívnych látok, zdrojov ionizujúceho žiarenia a prístroje na zisťovanie prítomnosti biologických látok.

Slepý pokus (Blank measurement) - Je to uskutočnenie merania úplne rovnako ako pri meraní vzorky, avšak bez prítomnostipodielu vzorky s analytom. Hodnota signálu slepého pokusu sa potom odčíta od hodnoty signálu pri meraní vzorky s analytom.

Validácia (Validation) - Experimentálne potvrdenie, že metóda (merací prístroj alebo výpočtová technika) zodpovedajú určenému použitiu.

Všeobecné kritériá na výber analytických metód

Uprednostňujú sa oficiálne analytické metódy vypracované medzinárodnými organizáciami, ktoré sa zaoberajú danými objektmi analýz (potraviny, životné prostredie, odpadové vody, jadrové technológie, otravné látky a pod.).

Prednosť majú analytické metódy, ktorých spoľahlivosť bola definovaná z hľadiska nasledujúcich kritérií:

- špecifičnosť,
- správnosť,
- presnosť,
- vnútro laboratórna opakovateľnosť (v rámci daného laboratória),
- reprodukovateľnosť (v rámci daného laboratória a medzi jednotlivými laboratóriami),
- medze detekcie a stanovenia,
- citlivosť,
- praktickosť a aplikovateľnosť pri bežných laboratórnych podmienkach,
- iné kritériá podľa potreby.

Pri voľbe metódy treba ďalej:

a. Metódy voliť na báze praktickosti, pritom treba uprednostniť také, ktoré sa dajú používať rutinne.

b. Analytické metódy, ktoré sú vhodné na viaceré skupiny objektov, uprednostniť pred metódami vhodnými len na jednotlivé objekty.

Detektor (Detector) - Zariadenie alebo látka, ktoré indikujú signálom výskyt javu alebo látky, keď sa prekročí prahová hodnota príslušnej veličiny.

Príklad: plameňovo - ionizačný detektor (FID) v plynovej chromatografii, fotometrický detektor v kvapalinovej chromatografii, indikátorový lakmusový papierik.

Indikácia (Indication) - Hodnota veličiny poskytnutá meracím prístrojom/meradlom alebo meracím systémom.

Etalón (Measurement standard)- Realizácia definície danej veličiny so stanovenou hodnotou a príslušnou neistotou merania, ktorá sa používa ako referencia/referenčná hodnota. Meradlo určené na kalibráciu, zachovanie alebo reprodukciu určitej jednotky fyzikálnej veličiny vrátane neistoty merania.

Chemická látka - Chemický prvok a jeho zlúčeniny v prírodnom stave alebo získané akýmkoľvek výrobným procesom, vrátane všetkých prísad potrebných na udržanie ich stability a všetkých nečistôt pochádzajúcich z použitého postupu, ale s vylúčením všetkých rozpúšťadiel, ktoré možno oddeliť bez ovplyvnenia stability chemickej látky alebo zmeny jej zloženia.

Nebezpečnosť chemickej látky – je vlastnosť látky spôsobovať škodlivý účinok na zdravie človeka, alebo na životné prostredie. Je charakterizovaná klasifikáciou látky, t.j. priradením nebezpečnej vlastnosti vyjadrenej R–vetami (spôsob ohrozenia napr. nebezpečná pri nadýchaní) a pod.

Klasifikácia chemickej látky - Klasifikácia látky alebo zmesi je postup zisťovania nebezpečných fyzikálno-chemických vlastností, nebezpečných vlastností ovplyvňujúcich zdravie a nebezpečných vlastností ovplyvňujúcich životné prostredie látky alebo zmesi, hodnotenie zistených nebezpečných vlastností a následné zaradenie látky alebo zmesi do jednotlivých skupín nebezpečnosti látky alebo zmesi.

Laboratórna kontrola - Rozumie sa jej vykonávanie detekciou, charakterizáciou, identifikáciou a stanovením nebezpečných látok v podmienkach stacionárneho laboratória v prípade mimoriadnych udalostí a interpretácia nameraných údajov a ďalších zistených okolností orientovaných na odporúčanie k minimalizácii alebo odstráneniu následkov úniku.

Detekcia toxických chemických látok

Z hľadiska toxicity a výskytu nebezpečných toxických látok, predstavujú potenciálne najväčšie nebezpečenstvo nervovoparalytické a pľuzgierotvorné látky, ďalej chlór, amoniak, kyanovodík, fosgén a formaldehyd. Okrem vyššie menovaných toxických látok predstavujú v prípadoch úniku vážne nebezpečenstvo aj tieto látky: sulfán, sírouhlík, fluorovodík, chlorovodík, chlorid fosforitý, dusné plyny, etylén oxid, metylchloridu, oxid siričitý, kyselina dusičná a sírová.

Okamžitá detekcia nebezpečných látok v ovzduší má kľúčový význam pre včasnú a účinnú protichemickú ochranu osôb pohybujúcich sa v priestore, kde sa môžu dostať do styku s otravnou a chemickou toxickou látkou, predovšetkým cestou inhalácie vzduchu zamoreného nebezpečnou látkou.

Detekcia týchto zdraviu škodlivých látok limituje bezpečnosť ako zasahujúcich záchranných zborov, tak osôb postihnutým únikom škodlivé látky alebo tvorbou splodín v prípadoch ich horenia.

2. Všeobecné zásady odberu a úpravy vzoriek

Na ceste k výsledkom analýz je potrebné absolvovať niekoľko fáz, z nich medzi najdôležitejšie patria: odber a konzervovanie vzorky, prevoz vzorky a jej vlastná analýza.

Každá z týchto fáz je vystavená určitým chybovým rizikám: pri odbere vzoriek sa najčastejšie vyskytujú kauzálne chyby, zatiaľ čo pri ostatných operáciách skôr dochádza k výskytu systematických chýb, sumár všetkých týchto chýb potom výrazne môže ovplyvniť celkový výsledok.

Odber vzoriek možno definovať ako činnosť, pri ktorej dochádza k odobratiu časti sledovanej látky v množstve, ktoré v rámci určitého stanoveného a akceptovaného limitu, umožní reprezentatívnosť meraných vlastností vzorky a bude zodpovedať pôvodným vlastnostiam masy.

Inými slovami, konečným cieľom odberu je zbieranie reprezentatívnych vzoriek pôvodnej matrice, ktorú chceme podrobiť analýze. Odber vzorky je teda prvou fázou každého rozboru na ceste k finálnym výsledkom. Kvalita týchto výsledkov úzko súvisí s kvalitou odobratej vzorky.

Ak dôjde k úniku nebezpečnej chemickej toxikkej látky do životného prostredia, je prvoradou úlohou chemického prieskumu: stanoviť čo najrýchlejšie prítomnosť sledovanej látky (druh a koncentráciu), na základe výsledkov prieskumu vymedziť hranice kontaminovaného priestoru a podieľať sa na návrhu postupu likvidačných prác.

Výsledky analýzy v mieste havárie získané jednoduchými terénnymi metódami a jednoduchými detekčnými prostriedkami je nutné vždy overiť a potvrdiť v stacionárnych laboratóriách.

V tejto situácii je nevyhnutným krokom odobratie príslušných vzoriek kontaminovaného životného prostredia. Spôsob odberu analytickej vzorky je neoddeliteľnou súčasťou správnej analýzy. Najpresnejšie konečné určenie nebezpečnej látky nemôže poskytnúť správny obraz vtedy, ak nebola odobratá pre túto analýzu správnym spôsobom vzorka. Preto sa tejto činnosti musí venovať náležitá pozornosť.

Od správneho odobrania vzorky závisí úspešné vykonanie vlastnej analýzy. Ak sa odoberie vzorka iba s malou koncentráciou otravnej látky alebo ak už došlo k rozkladu látky, budú výsledky analýzy nepresné alebo dokonca negatívne. Preto odoberaniu vzoriek a ich včasnej analýze treba venovať zvýšenú pozornosť.

Analytický - vzorkovací systém sa skladá z týchto činností:

1. Odberu vzorky
 2. Úpravy vzorky
 3. Merania – analýza
 4. Vyhodnotenia dát
- 
- analytická metóda

Všeobecné zásady odberu vzoriek

Cieľ odberu vzoriek

- kontrola kvality, zistenia sú využívané miestnou správou na rozhodovanie o krátkodobých nápravných opatreniach (kontrola jedného alebo viacerých ukazovateľov v rámci definovaných limitov),
- zisťovanie kvality v rámci výskumnej úlohy, dlhodobej kontroly a trendov - monitoring,
- identifikácia zdrojov znečistenia,
- prieskum rozsahu a ciest znečisťovania (stanovenie dopadu na vzorkovaný materiál, bilancia znečistenia),
- výstražný a ochranný systém vodných zdrojov.

Vymedzenie pojmu vzorka

Vzorka je určitý predmet alebo časť materiálu, ktorý je odobratý predpísaným alebo dohodnutým spôsobom. Vzorkou teda môže byť napr. zemina, voda, sneh, potraviny, krmivá, textilie, plasty, drevo, koža, nebezpečné toxické látky odobraté zo vzduchu a podobne.

Faktory ovplyvňujúce metódu odberu vzoriek

Metóda odberu vzoriek závisí na rade faktorov a okolností.

Všeobecne je možné konštatovať, že metóda odberu vzoriek je daná tromi možnými faktormi, ktorými sú:

- a) skupenstvo vzorky a to v plynnom, kvapalnom alebo pevnom skupenstve,
- b) cieľ a účel pripravovanej analýzy, ktorý podmieňuje osobité metódy v prospech potreby kontroly kontaminovaného prostredia, kontroly likvidačných, dekontaminačných a asanačných prác (napr. stanovenie zostatkovej kontaminácie) alebo analýzy látky uniknutej pri havárii či teroristickom použití,
- c) metóda vykonania vlastnej analýzy, ktorá určuje špecifické požiadavky na úpravu vzoriek podľa použitej inštrumentácie, ale i analytickej metódy.

Správny odber, zabezpečenie, uchovávanie a označovanie vzoriek pred ich analýzou je jednou z podmienok spoľahlivosti a vierohodnosti stanovenia koncentrácie látky v odobratej vzorke, ale i v správnej interpretácii nameraných hodnôt. Je preto nevyhnutné, aby vzorky odoberali skúsené a poučené osoby pri dodržaní nasledujúcich všeobecných zásad.

Pri odoberaní vzoriek sa musia dodržať tieto zásady:

Prvou zásadou je, že vzorka odobratá na laboratórne skúšky v rámci kontroly životného prostredia alebo kontroly dekontaminačných prác musí mať priemerné zloženie celého daného materiálu, z ktorého sa vzorka odoberala (tzv. reprezentatívna vzorka). Naopak po incidentoch spojených s únikom nebezpečných látok sa tam, kde je to evidentné, odoberá vzorka s najvyššou koncentráciou nebezpečné látky (v mieste jej najväčšieho výskytu). Ak sú k dispozícii čiastkové vzorky z väčšieho množstva materiálu, potom sa u homogénnych materiálov zmiešajú na základnú vzorku, ktorá sa spravidla zmenší na množstvo, ktoré je potrebné na vlastnú analýzu (tzv. skúšobná vzorka).

Druhou veľmi dôležitou zásadou je presná definícia odobratej vzorky. To okrem iného znamená, že vzorka musí byť jednoznačne kvantifikovaná. V prípade tuhých látok (látky kusové, práškové a pod.) sa vzorka odvažuje v laboratóriu, rovnako tak sa odmeriava presný objem kvapaliny. V niektorých prípadoch (textil, drevo) sa v laboratóriu odmeriava plocha vzorky. Ak je vzorka upravovaná počas chemického prieskumu, je nevyhnutné opísať vzorku kvantitatívne, t.j. napr. udať množstvo presávaného vzduchu, veľkosť zotretej plochy nenasiakavého pevného povrchu pri použití techniky sterov a pod.

Tretia zásada pojednáva o reprezentatívnosti vzorky. U kusových látok je potrebné odobrať reprezentatívny počet kusov podľa variability obsahu analyzovanej látky. Odobratá vzorka sa homogenizuje a pripraví sa priemerná základná vzorka. U materiálov dodávaných vo veľkých obaloch (vreciach) alebo voľne uložených sa vzorky odoberajú z niekoľkých miest a z rôznych hĺbok špeciálnym uzáverom. Z týchto čiastkových vzoriek sa pripraví opäť priemerná základná vzorka a z nich skúšobné vzorky. Obdobne sa postupuje pri odbere vzoriek v podobe sypkých pevných hmôt.

Pre správnu evidenciu vzoriek platí **zásada číslo štyri**. Všetky vzorky musia byť riadne označené (číslom vzorky, dátumom a miestom odberu, označením druhu materiálu, množstvo materiálu z ktorého bola odobratá vzorka).

Poslednou všeobecne platnou zásadou pri odbere vzoriek je spôsob manipulácie so vzorkami tak, aby sa počas ich odberu, prepravy a skladovania nedošlo k ich chemickým či fyzikálnym zmenám. Najlepšie sa vzorky prepravujú v rôzne veľkých kontajneroch (veľkosť kontajnera závisí na množstve odobratej vzorky) vysypaných aktívnym uhlím, silikagélom, sorpčným drvivom, prípadne jemne preosiatou škvárou.

Všetky nástroje a pomôcky používané pri odbere vzorky musia byť bezpodmienečne čisté. Takisto po vykonaní odberu musí byť všetok použitý materiál vhodne očistený, najprv pod tečúcou a následne pod destilovanou vodou. V prípade zistenia prítomnosti organických látok je možné použiť zmes vody a čistiacoho prostriedku, ktorý neobsahuje fosfáty; následne sa nástroje opláchnu tečúcou a destilovanou vodou. Aby sa zabránilo tzv. **“cross-contamination”**, je dôležité pri procese odberu vzorky starostlivo dekontaminovať všetky používané pomôcky.

Mimoriadnu pozornosť treba venovať materiálu, z ktorého sú používané nádoby a pomôcky, aby sa zabránilo kontaminácii vzorky zapríčinennej buď spôsobom odberu, alebo výberom nádoby určenej na zber vzoriek. Všetko toto by mohlo predstavovať zdroj pochybení, ktoré by sa mohli premietnuť do analytických údajov a spolu s náhodnými chybami by spochybnili cieľ kontroly.

K odberu rôznych druhov vzoriek možno použiť rozličné techniky a pomôcky. Je na mieste podotknúť, že tuzemský trh dnes ponúka celý rad špeciálnych kvalitných súprav, ktoré spĺňajú požiadavky pre spoľahlivý odber vzorky.

Vzorkovnice

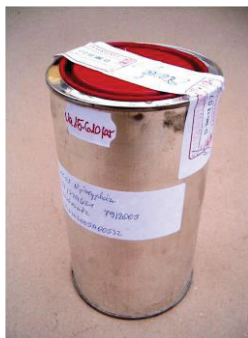
- sklenené vzorkovnice (sodno – vápenato - kremičité, ojedinele borokremičité sklo)
- základné fyzikálne chemické analýzy, farby, tuky a oleje, fenoly.



- plastové vzorkovnice (PE, PP, PTFE) pre zrážkové vody s nízkymi obsahmi stanovovaných látok, stanovenie Na, K, F, B a Si.



– kovový kanister



– plastové vrečko



Požiadavky na vzorkovnice

Typ vzorkovnice, ktorá by mala byť použitá na uchovanie a prepravu vzorky, je daný fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami tovaru a požiadavkami na uchovávanie a prepravu.

Vzorkovnice použité na balenie vzoriek musia spĺňať tieto požiadavky:

- musia byť odolné voči vzorke (to je dôležité najmä u vzoriek chemických látok, ropných výrobkov, rozpúšťadiel, potravín, ktoré môžu mať vysokú kyslosť, atď.),
- musia zabezpečiť zachovanie kvality (integrity) vzoriek – vzorkovnica nesmie vzorku poškodiť,
- musia byť konštruované a vyrobené tak, aby zabránili prípadným únikom a umožnili vzduchotesné uzavretie,
- musia byť dostatočne odolné na účely prepravy a uchovávaní (skladovania) vzorky,
- musia byť konštruované tak, aby zabezpečili riadne zapečatenie a na zabránenie neoprávneného zaobchádzania so vzorkou.

Uzávery a zátky použité na uzavretie vzorkovníc (fliaš / kontajnerov) musia zabezpečiť pevné uzatvorenie, ktoré zabraňuje úniku či odparovaniu vzorky. Materiál, z ktorého sú vzorkovnice a ich uzávery vyrobené, musí byť odolný voči chemickému pôsobeniu vzorky a nesmie s nimi reagovať či spôsobovať ich kontamináciu.

Na zabezpečenie lepšieho uzatvorenia sa môžu v závislosti od druhu odobratých vzoriek použiť rôzne korkové zátky, korunkové uzávery, plastové či kovové maticové uzávery. Ak sa použijú korkové zátky, mali by byť obalené pred uzavretím v polyetylénu. Zakazuje sa použitie kaučukových zátok.

2.1 Zásady odberu vzoriek vzduchu

Najzložitejšou operáciou je odber vzoriek vzduchu. Na účely chemického prieskumu a laboratórnej kontroly pri incidentoch spojených s únikom nebezpečných látok je nevyhnutné vykonať identifikáciu a stanovenie (popr. charakterizáciu) látok v ovzduší. Látka pritom môže byť vo vzduchu prítomná vo forme plynu, pary, aerosólu alebo dokonca prachu.

Spôsoby odoberania nebezpečnej látky v ovzduší

Plyny a pary sa odoberajú špeciálnymi sondami alebo univerzálnym odberovým zariadením, ďalej pomocou sklenených nádob (valcov, myší) alebo vakov z nepriepustných fólií, ale tiež presávaním vzduchu premývačkou naplnenou rozpúšťadlom alebo kolónkou so sorbentom.

K odberu aerosólov slúžia už vyššie spomínané sklenené nádoby, vzorky aerosólov zo vzduchu možno tiež získať presávaním vzduchu premývačkou naplnenou rozpúšťadlom alebo presávaním vzduchu cez filter.

Rozptýlené prachové častice vo vzduchu možno odobrať tromi možnými spôsobmi, a to buď do sklenených nádob alebo presávaním vzduchu cez filter alebo pomocou špeciálnych premývačiek na prach tzv. impingerov.

Pri odbere plynov a pár do sklenených nádob sa využíva pomôcok (valce, myši), ktoré sú v podstate skleneným valcom na oboch koncoch zúžené a opatrené zabrúsenými kohútmi. Odber sa vykonáva takým spôsobom, že vývevou sa vyčerpá z valca vzduch a uzavru sa obaja kohúty. Na odberovom mieste sa otvorí kohút až do okamžiku vyrovnania tlaku. Po presávaní cez valec sa kohút uzatvorí a vzorka sa vo valci transportuje do laboratória. Pretože pritom nemožno valec úplne vyčerpať, určí sa objem odobratého kontaminovaného vzduchu prepočtom:

$$VS = V \cdot (P_2 - P_1) / P_2,$$

kde VS je objem odobratej vzorky vzduchu, V je objem odberového valca, $(P_2 - P_1)$ tlak vzduchu vo valci po evakuácii a P_2 atmosférický tlak.

Odber vzoriek plynov do vakov z nepriepustných fólií s ventilčekom sa vykonáva pomocou rôznych typov špeciálnych čerpadiel na odber vzduchu. Presávanie vzduchu mikropremývačkami plynov a rámčekmi so sorbentom, rovnako ako špeciálnymi premývačkami na prach (impingery), či cez filtre (sklené, textilné, papierové na zachytenie prachových a aerosólových častíc) vyžaduje nasávač alebo čerpadlo.

K tomuto účelu je možné použiť rôzne druhy nasávačov, ako sú detekčné pumpičky, univerzálne nasávače, špeciálne nasávače firiem vyrábajúcich detekčné trubičky napr. nasávač Accuro firmy Dräger. Ako čerpadlá možno s prehľadom

využiť chemický detektor CHP-71, ktorý je vybavený rotametrom. Zariadenia pre sorpciu nebezpečných látok, ktorými môžu byť premývačka plynov, kolónka so sorbentom, protidymový filter a pod. sa zaraďujú pomocou gumovej hadičky pred vstupný filter.

Presávanie vzduchu sa pri chemickom prieskume po chemických incidentoch vykonáva v miestach najväčšieho predpokladaného výskytu nebezpečnej látky, v prípadoch, kedy to nie je možné odhadnúť, tak 20 až 30 cm nad terénom. Presáva sa pritom okolo 20 litrov vzduchu.

Pre zachytávanie nebezpečnej látky do absorpčných kvapalín sa uplatňujú dva základné mechanizmy fyzikálny a chemický.

Fyzikálny spôsob záchytu nebezpečnej látky a jeho charakteristika

Fyzikálny spôsob je taký, kedy sa látka rozpúšťa v kvapaline, princíp je vhodný najmä pre rôzne organické látky. Ako rozpúšťadlo sa podľa druhu zachytenej látky môže použiť voda (pre látky rozpustné vo vode), etanol (pre polárne látky), benzín (pre nepochárne látky) a podobne, pri sorpcii neznámej látky je nevyhnutné postupne odobrať vzorky vzduchu do všetkých troch uvedených rozpúšťadiel.

Chemický spôsob záchytu nebezpečnej látky a jeho charakteristika

Ak reaguje zachytávaná látka s absorpčnou kvapalinou, v tom prípade sa hovorí o **chemickom mechanizme** záchytu látky.

Tu sa s výhodou využíva hlavne neutralizačná reakcia, napr. sorpcia amoniaku či iných bázičkých (zásaditých) látok do zriedenej kyseliny chlorovodíkovej alebo sírovej, sorpcia kyslých plynov a pár (ako sú napr. oxid siričitý, oxidy dusíka, chlorovodík, sulfán, kyanovodík a i.) v zriedenom roztoku hydroxidu sodného a pod.

Sú známe a využívané princípy, kedy sa vzduch presáva cez premývačku plynov naplnenú vhodným činidlom, ktoré reaguje so sorbovanou látkou za vzniku farebného produktu, po zmeraní absorbancie (farebnosti) roztoku na fotometri sa priamo určí obsah látky v ovzduší. Príkladom je zachytávanie vzduchu s oxidom siričitým v roztoku jódu so škrobovým mazom, pri ktorom oxid siričitý spôsobuje odfarbovanie modrého roztoku, iným príkladom je farebná reakcia pár aromatických uhlíkovodíkov s koncentrovanou kyselinou sírovou.

Zachytávanie nebezpečných látok na pevné sorbenty je vhodné hlavne pre nepolárne látky, ako sorbentov sa najviac používa aktívne uhlie či aktivovaný silikagél. Desorpcia látky zo sorbentu pomocou vhodného rozpúšťadla sa potom už vykonáva v laboratóriu.

K odberu aerosólu sa využíva najčastejšie chemická absorpcia. Prachové alebo aerosólové častice sa môžu zachytávať aj na papierových, textilných či sklenených filtroch (možno využiť napr. proti dymový filter zo súpravy chemického detektora CHP-71).

Do sklenených nádob sa aerosóly a prachové častice odoberajú hlavne dlhodobo pri monitorovaní stavu ovzdušia, a preto pre účely chemického prieskumu

nemajú prakticky veľký význam. Pevný spad sa dlhodobo nechá usadzovať v sklenených nádobách, odkiaľ sa po premiešaní odoberie tzv. priemerná vzorka.

2.2 Zásady odberu kvapalných vzoriek

Problematika odberu kvapalných vzoriek sa pri chemickom prieskume po incidentoch obmedzuje hlavne na odber vzoriek vody. Pre odber vzoriek vôd platí zásada, že vzorku si pokiaľ možno odoberá sám analytik, čím je mu daná možnosť urobiť patričné stanovenie ihneď na mieste odberu vzorky s prihliadnutím na okolie miesta odberu.

Vzorky sa odoberajú do riadne vyčistených a vypláchnutých sklenených vzorkovníč objemu minimálne jeden liter.

Pri odbere je potrebné zaznamenať všetky okolnosti, ktoré by mohli mať vplyv na chemické zloženie vzorky vody (blízkosť poľnohospodárskych usadlostí, geologický charakter okolia, počasie v čase odberu, charakter potoka, studne, vodovodu). Väčšina predbežných testov vzorky vody sa vykoná na mieste, a to najmä pach, priehľadnosť, farba, hodnota pH.

K odberu vzorky je možné využiť ako improvizovaného, tak i komerčne dodávané zariadenia. Improvizované zariadenie pre odber vzoriek vody z hĺbky alebo z dna sa pripraví z fľaše bežného typu, ku ktorej sa pripevní záťaž a povraz potrebnej dĺžky. Pred odberom vzorky sa fľaša ľahko uzavrie zátkou opatrenou ďalším povrazom. Po spustení fľaše do potrebnej hĺbky sa zátko z fľaše vytrhne a vzorkou naplnená fľaša sa zo zdroja vytiahne.

Vypúšťanie odobratej vzorky vody sa vykonáva pomocou jednoduchého vypúšťacieho zariadenia priamo do čistej sklenenej vzorkovnice.

Priemerná vzorka vody zo studne sa odoberá po rozvírení vody v studni. K tomu účelu sa do studne spustí vedro priviazané na povraze, rozvíri sa ním voda a vedro sa spustí na dno studne. Potom sa prudkým ťahom vyzdvihne na hladinu vody a znovu spustí na dno studne. Táto činnosť sa opakuje päť až šesťkrát. Ak sa vykonáva odber vody z rovnakého odberového miesta v rôznych hĺbkach, platí pravidlo odoberania vzorky od najmenších po najväčšie hĺbky, aby nedošlo k nežiaducemu premiešaniu jednotlivých vrstiev vody.

Pre odber povrchových vôd (riek, jazier, potokov a ďalších vodných zdrojov) platia popri všeobecných pravidlách odberu ďalšie zásady. Voda sa odoberá z prúdnic toku a z rôznych jeho hĺbok. Vzorky sa odoberajú vedrom alebo pomocou fliaš. Podobne sa odoberajú aj odpadové vody, pri ktorých platí zásada okamžitého spracovania ihneď po odbere.

Pri prieskume po nekontrolovaných únikoch nebezpečných látok do vody sa často odoberá vzorka z povrchu vodnej hladiny, a to najmä v prípadoch, keď látka je ľahšia ako voda (napr. ropné produkty). K tomuto účelu sa používajú bežné nádoby, valce a i.

Môžu nastať prípady, keď je nevyhnutné odobrať kaly zo dna studní či šácht. Klasický odber pomocou pomôcok na pevné vzorky pritom býva nebezpečný

z dôvodu vysokej potenciálnej koncentrácie ťažkých plynov a pár pri dne studne. Preto sa používa špeciálne zariadenie pre odber kalov, ktoré sa spúšťa ku dnu na povraze. Zariadenie je tvorené dvoma protilahlými lyžicami, ktoré mechanizmus zariadenia uvoľní po dopade na dno, čím sa naberie vzorka kalu.

2.3 Zásady odberu pevných vzoriek

Postup pri odbere pevných vzoriek závisí na druhu odoberaného materiálu a účelu odberu. Pri odbere zeminy pre analýzy v rámci kontroly životného prostredia či asanačných prác je nutné dodržiavať zásadu, že odoberatá vzorka zeminy musí mať v skúmanom úseku približne rovnaké chemické a fyzikálne vlastnosti (priemerné zloženie) ako ostatná pôda v skúmanej časti (pole, blok, ložisko).

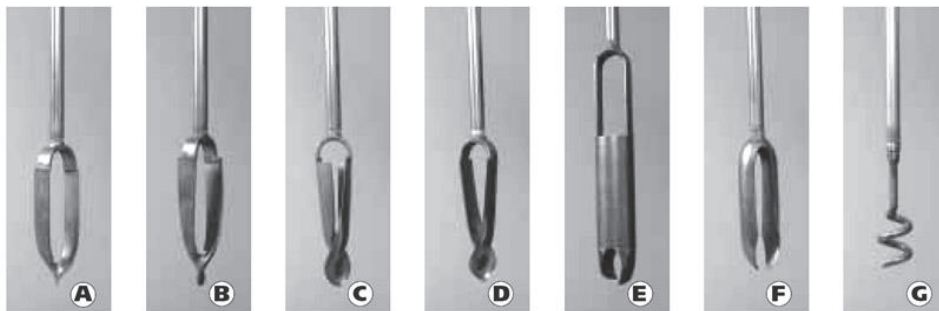
Po incidente sa opäť odoberá vzorka z miest najvyššej koncentrácie látky. Odoberanie sa rozlišuje na povrchové, pod povrchové, zásekové a brázdové. Vzorka bez predchádzajúcej úpravy (drvením) sa označuje ako základná vzorka.

U poľnohospodárskych pôd sa odoberá 0,5 až 1 kg základnej vzorky, ktorá sa najprv ručne alebo strojovo rozdrví (ak je to nutné) a dokonale premieša. Ďalej sa vzorka upravuje tzv. kvartáciou. Vysype sa na kužeľovitú hromadu, ktorej vrchol sa rozdelí vhodným nástrojom na štyri diely (tzv. kvarty). Dva protilahlé kvadranty sa berú ako vzorka.

V kvartácii sa pokračuje tak dlho, až sa dosiahne žiadanej váhy vzorky na chemickú analýzu. Pri odbere poľnohospodárskych obrábateľných pôd sa postupuje tak, že čistou lopatou sa odlúpne vrchná asi päťcentimetrová vrstva (so zvyškami strniska, vegetácie a pod.). A pod ňou sa vyryjú kusy ornice z hĺbky 10 až 15 cm u pôd hlbších a 5 až 10 cm u pôd plytších. Z ostatných terénnych nasiakavých povrchov sa odoberá vrstva do hĺbky 0,5 až 1,5 cm. Rovnako sa tiež odoberajú vzorky snehu. Vo všetkých týchto prípadoch záleží na tom, či zaujíma prieskum kontaminácie prevažne povrch či v hĺbke terénu.

V prípade, že sa neodoberajú vzorky priamo z povrchu pôdy, je nutné najprv otvor v zemi predvrtáť pomocou Edelmanovho vrtáka, požadovaná odberová hĺbka sa dosiahne pripevnením predlžovacie tyče a rukoväte. Jeden vzorkovací valec je možné použiť pre odber vzoriek pôdy z viac hĺbok či z rôznych odberových miest, čo možno dosiahnuť vložением tzv. izolačných doštičiek do tela trubice.

Pri odbere sypkých materiálov dodávaných vo veľkých obaloch (vreciach) alebo voľne uložených sa vzorky odoberajú z niekoľkých miest a z rôznych hĺbok špeciálnymi vzorkovačmi, v prípade prieskumu po incidente sa opäť odoberá vzorka z miesta najväčšej kontaminácie z plochy 100 až 200 cm² a odoberie sa tiež obal (odstrihnutím, odseknutím lopatkou a pod.). Z týchto čiastkových vzoriek sa pripraví priemerná základná vzorka a z nej skúšobné vzorky s hmotnosťou 50 až 500 gramov.



Obr.1 Edelmanové vrtné hlavy používané pre odbery pôd

Rastlinstvo a vegetácia sa odoberá väčšinou pomocou nožníc, ktorými si odstrihávame evidentne napadnuté časti popr. časti vystavené najviac účinkom nebezpečnej látky. Podobným spôsobom sa odoberajú vzorky ostatných materiálov, ktoré možno strihať, ako napr. textilie, vzorky fólií, plachtovín a i.

Pri odbere vzoriek zo striech, stien, drevených materiálov a stromov sa najčastejšie zoškrabne povrchová vrstva. Všetky uvedené pevné vzorky sa odoberajú do polyetylénových vreciek alebo sklenených fliaš (vzorkovníc) a riadne sa označia. V nich sa tiež potom transportujú do laboratória.

Odbery vzoriek pevných nenasiakavých povrchov (povrchy vozoviek, spevnených plôch, podláh, dopravných prostriedkov, techniky, náradia, dlažby, prostriedkov individuálnej ochrany a i.) sa vykonávajú technikou sterov.

Pritom sa najčastejšie postupuje tak, že sa určená - presne známa - plocha trikrát zotrie tampónmi alebo kúskami vaty. Prvý a druhý tampón sa namáča pred stieraním do vhodného rozpúšťadla, tretí ster sa vykonáva suchým tampónom.

Rozpúšťadlo sa volí podľa druhu nebezpečnej látky (voda, etanol, hexán, zriedená kyselina chlorovodíková a pod.). Tampóny sa prechovávajú a do laboratória, kde sa musia extrahovať rozpúšťadlom, transportujú vo fľašiach so zabrúsenou zátkou.

V prípade zisťovania kontaminácie rozľahlejších území sa odber vykonáva rovnako s tým, že sa postupuje danou plochou uhlopriečne a vzorky sa podľa veľkosti sledovaného územia odoberajú po 20 až 50 m.



Obr.2 Odber vzorky neznámej toxickkej chemickej látky

(Zdroj <http://www.economy.gov.sk/aktuality-vycvik-medzinarodnych-inspektorov-opcw/>)

2.4 Zásady odoberania vzoriek potravín

Otravné látky môžu kontaminovať potraviny pokvapkaním nechránených potravín alebo preniknutím cez obalové materiály (vrecia, papier a pod.). Kovové obaly alebo obaly z rozličných plastických látok ochránia potraviny pred vniknutím pár otravných látok k potravine aj proti postriekaniu kvapalnou otravnou látkou. Ale plastické látky nechránia ľubovoľne dlhý čas. Ak sú tieto obaly poškodené mechanicky, odoberáme vždy vzorky z každého balenia.

Vzorku kontaminovaných potravín skladovaných vo vreciach odoberieme z postriekaných miest a to osobitne obal, z ktorého vyrežeme plochu asi 1 dm² a vzorku potraviny (múku, obilniny, strukoviny a pod.) z hĺbky do 3 cm a inú vzorku z hĺbky 10 až 20 cm.

Priemernú vzorku získame po odstránení najviac kontaminovaných vrstiev potravín a po zmiešaní zvyšku.

Pre stanovenie nezávadnosti potravín platí to isté, čo bolo uvedené pre vzorku vody. Pri potravinách, ktoré sú kontaminované iba parami, vzhľadom na adsorpciu otravných látok sypkými potravinami (múka, krupica, chlieb, strukoviny a pod.), odoberieme vzorku iba do hĺbky 1 až 2 cm. Z ovocia a zeleniny odoberáme vzorky aj pri kontaminácii organofosforovými insekticídmi. Vzorky zasiahnutého mäsa berieme z postriekaných miest vyrezaním kontaminovaného miesta do hĺbky 2 až 3 cm.

Väčšina otravných látok sa v tukoch dobre rozpúšťa, preto spravidla pri dlhšom pôsobení bude kontaminovaný celý obsah tuku. Podľa uváženia odoberieme vrchnú vrstvu asi do hĺbky 5 cm. Pre účely kvantitatívneho stanovenia odoberieme asi 50 až 100 g vzorky do zabrusenej vzorkovnice.

2.5 Zásady odoberania vzoriek z odevov a obuvi

Vzorky z odevov alebo obuvi odoberieme z miest predpokladanej najväčšej kontaminácie dvojakým spôsobom. V prvom prípade postriekané miesto podložíme filtračným papierom o málo väčším ako je kontaminované miesto a škvrnu otierame tampónmi vaty namočenými acetónom, etylalkoholom alebo éterom.

Otravná látka sa rozpustí a zostane najviac obsiahnutá na filtračnom papieri, ktorý spolu s tampónmi vložíme do pripravenej vzorkovnice. Pokiaľ je to možné, obdobne postupujeme aj pri vzorke obuvi. Pri druhom spôsobe podozrivé miesta vystrihneme. V niektorých prípadoch nie je miesto na odevu viditeľné, preto celé súčiastky odevu (nohavice, kabát, čiapka a pod.) ponoríme do nevyhnutného množstva rozpúšťadla.

Rozpúšťadlo potom sčasti odparíme. Pre nájdenie kontaminovaných miest môžeme použiť aj niektoré detekčné prostriedky ako napríklad navlhčené pH papieriky.

2.6 Odoberanie vzoriek z kovových, drevených povrchov a muriva

Z kovových nelakovaných povrchov alebo predmetov odoberieme vzorku z miest viditeľne postriekaných otravnou látkou tak, že kvapky snímeme tampónmi vaty alebo pásikom filtračného papiera.

Pri lakovaných povrchoch môžeme po odobratí kvapiek z kontaminovaného miesta zoškrabať aj lak, najmä ak je narušený a väčšina otravnej látky je už vyparená. Vzorky z drevených predmetov odoberieme vyrezaním kontaminovaného miesta asi do hĺbky 0,5 až 1 cm. Použijeme na to dlátko a na lakovaných súčiastiach najskôr odstránime lak, ktorý tiež použijeme na analýzu. Získaný materiál uschováme vo vzorkovnici.

Kontaminované murivo osekáme do hĺbky 1 až 3 cm na ploche asi 1 dm². Pri čerstvej kontaminácii veľkých plôch odoberieme len vrchnú vrstvu z väčšej plochy (2 až 3 dm²). Pri staršej kontaminácii odoberieme vzorku z väčšej hĺbky muriva (2 až 4 cm).

2.7 Zásady bezpečnosti práce pri odbere vzoriek

Vzorkovacie práce nesmú byť začaté, pokiaľ nie sú zabezpečené podmienky bezpečnosti práce a ochrany zdravia, medzi ktoré patria najmä uvedené:

- a) vzorkovací tím musí byť tvorený vždy dvoma pracovníkmi,
- b) členovia vzorkovacieho tímu musia byť vybavení stanovenými osobnými ochrannými prostriedkami (stupeň ochrany musí zodpovedať stupňu ochrany pre prácu v nebezpečnej zóne pre danú látku stanovenom veliteľom zásahu); pri vzorkovaní látky neznámeho zloženia, bojovej chemické látky alebo biologickej

látky je nevyhnutné vybavenie nepriepustnými pretlakovými protichemickými ochrannými odevmi s izolačným vzduchovým dýchacím prístrojom,

c) vzorkovací tím vstupuje do miesta, z ktorého je potrebné odobrať vzorku, zásadne po smere vetra,

d) na odber vzoriek z uzavretých priestorov (šachty, jamy) sa pristupuje zásadne až po detekcii horľavých, výbušných a toxických plynov, pričom musí byť k dispozícii dostatočný počet osôb na zabezpečenie záchrany, pracovník odoberajúci vzorku musí byť istený lanom, podobne sa postupuje aj pri odbere vzoriek vody z brehu,

e) príprava vzorkovacieho zariadenia sa vykonáva mimo nebezpečnú zónu, kam sa prinášajú len pomôcky potrebné na odber daného typu vzorky,

f) po každom odbere neznámej látky musí nasledovať dekontaminácia členov vzorkovacieho tímu i vecných prostriedkov, ktoré sa nachádzali vo vzorkovacom priestore,

g) odberové nástroje a pomôcky sa dekontaminujú na mieste alebo sa ukladajú do nepriepustných a uzatvárateľných obalov k následnej dekontaminácii (ich obaly sa musia dekontaminovať na mieste),

h) vzorkovnice so vzorkami sa ukladajú do špeciálnych nepriepustných a uzatvárateľných obalov (kontajnerov), ktoré sa musia dekontaminovať na mieste, dno kontajnera je vhodné vysypať aktívnym uhlím, sorpčnou hlinkou alebo aspoň pieskom, ktoré slúži jednak ako lôžko pre vzorkovnice a jednak ako sorpčný materiál pre prípad rozbitia vzorkovnice.

2.8 Príprava vzorky na laboratórnu analýzu

Odobraná vzorka sa dopraví do laboratória na podrobnú chemickú analýzu. Pred prípravou na analýzu, vzorku vyšetríme iba subjektívne, a to zistíme vzhľad, farbu, prípadne zápach a skúsime, akú reakciu vzorka poskytne s navlhčeným indikátorovým papierikom. Všetky údaje o vzorke spolu s pripravenými správami o vzorke spracujeme ako zápis do protokolového zošitu.

Aby sme zabránili nožnej hydrolyze alebo vyprchaniu otravnej látky zo vzorky, analyzujeme vzorku okamžite po jej doručení. Najskôr v pôvodnej vzorke stanovíme prchavé, ľahko hydrolyzovateľné otravné látky ako je fosgén, difosgén a prchavé otravné látky ako kyanovodík a iné. Po predbežnom stanovení uvedených látok pristúpime k vlastnej príprave vzorky na analýzu.

Otravnú látku by sme ťažko stanovili tak, keby sme do skúmavky nasypali napr. trochu hliny a pridali potrebné činidlo.

Prípravou vzorky na analýzu rozumieme pracovný postup, ktorým možno zo vzorky získať otravnú látku do prostredia, ktoré vyhovuje na ďalšie stanovenie.

Vzorku vhodnú na chemickú analýzu otravnej látky môžeme pripraviť niekoľkými najpoužívanějšími spôsobmi :

- extrakciou otravnej látky vhodným rozpúšťadlom,

- extrakciou otravnej látky vzduchom a jej absorpciou rozpúšťadlom.

Príprava vzorky extrakciou rozpúšťadla

Pre tento spôsob prípravy sú vhodné kontaminované vzorky pôdy, odevu, muriva, dreva, tampóny vaty a filtračný papier s odobratými vzorkami otravnej látky z kovových alebo sklenených plôch, niektoré vzorky potravín a pod.

Nevhodné sú také vzorky, ktoré by mohli vzniknúť extrakt neželateľne sfarbiť.

Extrakciu zo vzorky robíme len nevyhnutným množstvom rozpúšťadla. Ako rozpúšťadlo použijeme alkohol, éter, benzén, izopropylalkohol a pod. Výhodné je použiť rozpúšťadlá, ktoré sa miešajú s vodou, nevhodné je použiť chlórované rozpúšťadlá, ktoré môžu rušiť niektoré analytické reakcie na stanovenie otravnej látky. Použitie acetónu je vhodné, ale ruší stanovenie chlóracetofenónu, pretože dáva rovnakú reakciu.

Na extrakciu použijeme podľa charakteru vzorky a hustoty kontaminácie množstvo 20 až 100 g látky. Uvedené množstvo vzorky dáme do kadičky a pridáme len toľko rozpúšťadla, koľko je nevyhnutné, aby hladina rozpúšťadla bola 3 až 5 mm nad vzorkou (po rozmiešaní a usadení vzorky). Po dôkladnom rozmiešaní vzorky rozpúšťadlo odsajeme na Buchnerovom lieviku.

Ak treba extrahovať väčším množstvom rozpúšťadla ako je 15 až 20 ml, použijeme na extrakciu éter, ktorý potom oddestilujeme asi na objem 1 ml a pridáme 5 až 15 ml etylalkoholu. Ak použijeme na extrakciu etylalkohol, oddestilujeme prebytočné množstvo rozpúšťadla vákuovo. Pred destiláciou treba rozpúšťadlo vysušiť malým množstvom bezvodého síranu sodného.

Väčšie množstvo je nevhodné, lebo môže adsorbovať značnú časť otravnej látky z roztoku. Zásadou tohto spôsobu je jeho správne použitie pre malé množstvo veľmi kontaminovanej vzorky s extrakciou do 15 ml rozpúšťadla bez ďalšej destilácie. Na extrakciu použijeme éter alebo petroléterovú frakciu s bodom varu do 50 °C. Extrakciu robíme len krátko 5 až 10 minút. Éter oddestilujeme asi na 1 ml a zvyšok zriedime 5 až 15 ml etylalkoholu podľa predpokladanej hustoty kontaminácie.

Získané alkoholické extrakty ihneď analyzujeme. Podobne extrahujeme aj iné vzorky. Na extrakciu je výhodné použiť menšie množstvo vzorky a extrahovať po čiastkach 3 až 5 ml asi 40 ° C teplým etylalkoholom dvakrát až trikrát.

Po ochladení treba ihneď pristúpiť k analýze.

3. Otravné látky a ich rozdelenie podľa účinkov

Vymedzenie pojmu otravné látky (OL)

Otravné látky sú všetky toxické chemické látky, ktorých použitie sa predpokladá vo vojnovom konflikte alebo teroristickom použití, ktoré sú svojimi účinkami priamo namierené proti živým organizmom alebo proti ich normálnym funkciám.

Môžu tiež spôsobiť zničenie alebo znehodnotenie potravín, hospodárskych plodín, poľných kultúr a znemožniť alebo sťažiť použitie kontaminovaného materiálu a techniky.

Mechanizmy pôsobenia OL sa dajú všeobecne charakterizovať ako interakcie látky s biologicky aktívnou makromolekulou – bielkovinou, nukleovou kyselinou, enzýmom a pod. Tým je narušená fyziologická funkcia makromolekuly a dochádza k poškodeniu riadnych funkcií organizmu.

Ďalej uvedená klasifikácia otravných látok je podľa vojenskej toxikológie.

3.1 Nervovoparalytické látky (NPL)

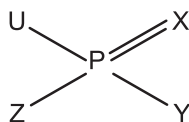
Až po skončení 2. svetovej vojny vyšlo najavo, že vývoj otravných látok (OL) sa v období rokov 1932 až 1945 vôbec nezastavil, ale naopak prekonal búrlivý rozmach objavom nových organických fosforových nervových jedov, ktoré pri svojej dostupnosti nemali, čo do toxicity zatiaľ obdobu.

V čase 2. svetovej vojny, ale aj po jej skončení sa vytvorila nová skupina otravných látok, ktorá vzhľadom na nesmiernu toxicitu a rýchly účinok jej predstaviteľov v súčasnosti tvorí hlavnú a najdôležitejšiu skupinu OL v celosvetovom meradle a zároveň predstavuje najväčšie nebezpečenstvo pri chemickom napadnutí, či už vo vojnových konfliktoch alebo pri teroristických útokoch.

Objavenie nových, veľmi extrémne toxických zlúčenín fosforu bolo prejavom prudkého rozvoja tohto odvetvia chémie v 30. a 40. rokoch minulého storočia v súvislosti s hľadaním vhodných a účinných prostriedkov na ochranu rastlín pred škodcami.

Organická chémie fosforu sa začala rozvíjať až na prelome 19. a 20. storočia. Najviac sa o to zaslúžili Leonor Michaelis a najmä Alexander Arbuzov.

Veľmi extrémne toxické zlúčeniny objavili až Lang a Krugerová, ktorí v roku 1932 syntetizovali dietylfluórfosfát pri vývoji nových insekticídov. V Nemecku sa začalo v tom čase pod vedením G. Schradera v laboratóriách firmy IG Farben so systematickým výskumom novej oblasti esterov, amidov a halogenidov kyselín fosforu všeobecného vzorca:



Kde:

X : = O , = S

Y : - F, - Cl, - OR₁ – O – PO (OR₂)

Z : - OR, - N(R)₂

U : - R, - OR, - N (R)₂

Nervovoparalytické látky (sarín, soman, IVA, VX, tabun) patria medzi najvýznamnejšiu a najnebezpečnejšiu skupinu bojových otravných látok. Ich účinok preniká do organizmu všetkými bránami vstupu (najmä však dýchacími orgánmi a pokožkou). Pôsobia na centrálnu nervovú sústavu, ich výroba je lacná a teroristami ľahko použiteľná. O tom svedčia aj príklady teroristického použitia z nedávnej minulosti.

Najrozsiahlejší teroristický chemický útok bol vykonaný 20. marca 1995 ráno v tokijskej podzemnej dráhe. Spôsob vykonania útoku bol jednoduchý: päť členov sekty O'm Šinrikjó, ktorým bolo vopred aplikované antidótum, umiestnilo do troch vlakových súprav metra celkom jedenásť plastických obalov s celkovým obsahom asi 7,5 litra 30 % sarínu a v rozmedzí niekoľkých minút v čase pred prejazdom najrušnejšou križovatkou Kasumigesaki, prepichlo obaly dáždnikmi so zaostreným hrotom.

Zomrelo 12 osôb a ďalších 5 500 bolo zasiahnutých, z toho značná časť mala príznaky ťažkej otravy. V apríli 1995 bol v USA vďaka úsiliu FBI zmarený útok sarínom v Disneylande v Kalifornii.

Zlúčeniny o rovnakej základnej štruktúre sa používajú v priemysle napr. ako zmäkčovadlá, hydraulické kvapaliny, látky pre nehorľavé úpravy. Najširšieho použitia dosiahli tieto látky v poľnohospodárstve ako insekticídy (látky pre hubenie hmyzu), ktoré sú bežne dostupné.

Základné rozdelenie nervovo paralytických látok a ich hlavní predstavitelia:

1. G- látky (s vysokou prchavosťou):

- Tabun (GA)
- Sarín (GB)
- Soman (GD)
- Cyklosín (GF)
- Etylsarín (GE)

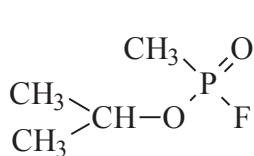
2. V- látky (s nízkou prchavosťou):

- VX
- VR (ruská VX)
- VE
- VG (Amiton)
- VM
- VS

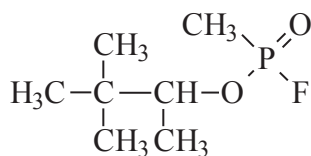
3. látky so strednou prchavosťou:

-IVA (GV)

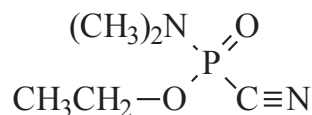
Ad 1) Charakteristika 1. skupiny: G látky – medzi ktoré patrí tabun (*O*-etyldimetylamidokyanofosfát), sarín (*O*-izopropylmetylfluórfosfonát), cyklosín (*O*-cyklohexylmetylfluórfosfonát) a soman (*O*-pinakolylmetylfluórfosfonát) - uvedené látky sú bezfarebné kvapaliny rozpustné vo vode aj v organických rozpúšťadlách bez výraznejšieho zápachu. Je pre ne charakteristická vysoká prchavosť, takže najpravdepodobnejšou bránou vstupu do organizmu sú dýchacie cesty. Ich stálosť v teréne je takmer bez straty toxicity 12 až 24 hodín.



sarín



soman



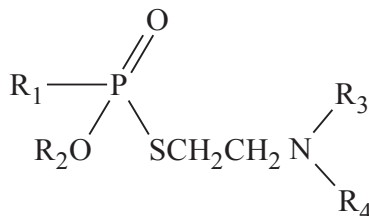
tabun

Tab.2 Porovnanie toxicity nervovo paralytických látok typu G a V(23)

CHEMICKÁ LÁTKA	BRÁNA VSTUPU DO ORGANIZMU	
	LC ₅₀ inhalačne [mg/min/m ³]	LD ₅₀ perkutánne pre 70 kg človeka [mg]
<i>Sarín</i>	150-1000	500-2000
<i>Soman</i>	70-500	500-1500
<i>VX</i>	15-40	10-60, otvorenou ranou 0,3

Ad 2) Charakteristika 2. Skupiny NPL:

Do skupiny nervovo paralytických látok patria i látky typu V, ktoré možno charakterizovať všeobecným štruktúrnym vzorcom:



Tab. 3 Zloženie vybraných NPL skupiny V(23)

KÓD NPL	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
VX	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂
R VX (R 33)	-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
VM	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
VE	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
VS	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂
VG	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅

V látky – látka VX *S*-(2-(diizopropylamino)etyl)-*O*-(etyl)metyltiofosfonát je v chemicky čistom stave bezfarebná kvapalina bez výraznejšieho zápachu. Je pre ňu charakteristická veľmi nízka prchavosť, takže vydrží v ovzduší, vo vode a v teréne veľmi dlhú dobu (týždne až mesiace). Vo vode je zle rozpustná, zato v organických rozpúšťadlách a tukoch je rozpustná veľmi dobre. Z literatúry je známa americká, ruská a čínska VX látka.

Látka so strednou prchavosťou označovaná ako GP (tiež ako látka IVA) alebo GV sa svojimi fyzikálne chemickými vlastnosťami príliš nelíši od ostatných NPL.

Svojim chemickým zložením sa pohybuje medzi G a V látkami (dimetylamido-*O*/2-dimetylaminoetyl-fluórfosfonát). V teréne vydrží dlhšie ako G látky (dni), ale nie je tak stála ako látka VX. Jej výparnosť je vyššia ako u VX látky, ale zase nižšia ako u G látok, ide o látku IVA.

Ad3) Látka IVA

Látka IVA je látka so strednou prchavosťou. Nebezpečenstvo teda predstavujú aj jej výpary, aj priamy kontakt s kvapalinou.

Jej výparnosť je vyššia než u VX látky, ale nižšia než u G- látok. Nebezpečné sú preto všetky brány vstupu. Stredná smrteľná dávka pri kontaminácii nechránenej pokožky sa pohybuje okolo 1,36 mg/kg hmotnosti exponovaného jedinca.

V americkej armáde jej bol priradený kód GP. V literatúre je tiež uvádzaná pod skratkou GV. Do výzbroje síce zavedená nebola, ale podľa svojich vlastností do skupiny NPL patrí.

Je potrebné uviesť, že zlúčeniny rovnakej základnej štruktúry, ako uvedené nervovo paralytické látky sa často používajú v priemysle a poľnohospodárstve a sú bežne dostupné. Ako insekticídy, určené k hubeniu hmyzu, sa používajú napríklad Metathion, Malathion, Actelic a iné.

Nervovo paralytické látky sú kvapalné chemické otravné látky, ktoré sa viažu na enzýmy udržiavajúce činnosť nervovej sústavy. Následkom je zvýšená tvorba zlúčenín, ktoré nekontrolovateľne dráždia nervové receptory a tým spôsobujú nervovú hyper aktivitu a následnú stratu kontroly organizmu nad činnosťou orgánov.

Sú preto toxickéjšie ako všetky ostatné bojové látky, do organizmu prenikajú všetkými bránami vstupu a ľahko prenikajú bežným odevom. Na ochranu pred nimi sú preto potrebné špeciálne odevy. Človek nie je na prítomnosť týchto látok upozornený žiadnym dráždivým pocitom, ktorý by ho varoval.

Za normálnych okolností sa nervové signály v organizme prenášajú medzi nervovými bunkami pomocnou látkou – neuromediátorom. Po prijatí signálu bunkou musí byť neuromediátor ihneď rozložený, aby sa prenosové miesto nervovej bunky uvoľnilo. Túto funkciu vykonáva špecifický enzým.

Nervovo paralytická látka sa po vstupe do organizmu začne viazať na enzým, čo spôsobí hromadenie neuromediátora v nervových bunkách a ich neustále dráždenie. Tým je narušený prenos nervového signálu a ochromená činnosť celej nervovej sústavy. Prvotnými príznakmi zasiahnutia (ktoré nastupujú už po niekoľkých sekundách) je bolesť hlavy a tlak v hrudi, opuch nosa a výtok, mióza (zúženie zorníc), zahmlené videnie, prekrvenie a bolesť očí, zvýšené potenie, sťažené dýchanie a kašeľ, nutkanie k zvracaniu a vyčerpanosť.

Ak je postihnutému poskytnutá prvá pomoc, liečenie trvá asi 5 až 7 dní. Ak bol postihnutý zasiahnutý väčšou dávkou, tieto príznaky sa postupne zhoršujú a pripája sa nepokoj, zmätenosť, stavy úzkosti a pocity tiesne.

3.2 Pľuzgierotvorné látky

Pľuzgierotvorné bojové otravné látky môžeme charakterizovať ako vysoko toxické látky, pre ktoré je typický devastujúci, zle sa hojaci efekt na tkanivá, založený na ich cytotoxicite. Pľuzgierotvorné látky patria medzi bojové otravné látky použité proti človeku už za prvej svetovej vojny a dodnes predstavujú z hľadiska ich možného použitia nielen proti príslušníkom armády pri vojnových konfliktoch, ale aj silami terorizmu proti civilnému obyvateľstvu vysoko rizikovú skupinu otravných látok.

V mieste vstupu zanechávajú pľuzgierotvorné OL charakteristické morfológické známky ako je opuch a pľuzgiere. Ich teroristické použitie je však limitované dobou latencie pred prejavmi akútnej intoxikácie.

Predstaviteľmi pľuzgierotvorných OL sú S - yperity a N - yperity a niektoré halogénarzíny. Ich účinok sa prejavuje, keď preniknú do organizmu všetkými bránami vstupu. V literatúre je k dispozícii rozsiahly experimentálny materiál o ich reakciách s biologicky významnými látkami.

Yperity: K ich predstaviteľom patria najmä sulfidický yperit (HD), oxolový yperit (T-yperit), zimná yperitová zmes obsahujúca sírny a oxolový yperit (HT), sesqui yperit (Q yperit), dusíkaté yperity (HN1, HN2 a HN3).

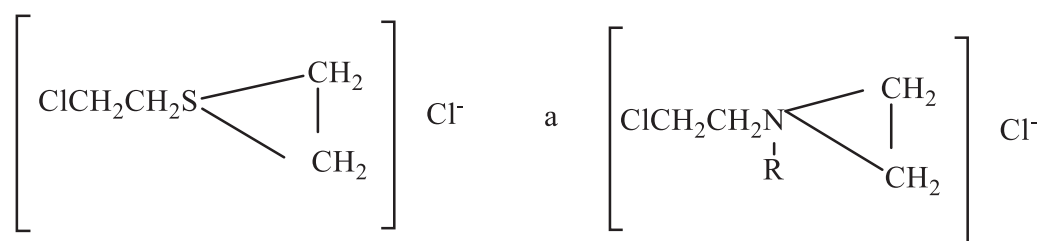
V čistom stave yperity pripomínajú bezfarebnú olejovitú kvapalinu (v technickom stave žltkastú až hnedočiernu) charakteristického zápachu (po horčici, chrenu, cibuli či spálenej gume).

Vo vode sú nepatrne rozpustné (napriek tomu schopné vytvoriť vo vode zdraviu nebezpečnú koncentráciu).

Dobre sú rozpustné naopak v organických rozpúšťadlách. Sú relatívne perzistentné. Yperity tiež vynikajú veľmi dobrou zmáčavosťou, ktorá im umožňuje dobre prenikať väčšinou tkanín a materiálov, najmä poréznych.

Lewisit vyzerá v čistom stave ako bezfarebná kvapalina bez zápachu (avšak technický produkt môže páchnuť po pelargónii). Je dobre rozpustný v organických rozpúšťadlách a je menej stály než yperity.

V literatúre bola popísaná podobnosť medzi účinkom rádioaktívneho žiarenia a vplyvom bis-(2-chlóretyl)amínov a bis-(2-chlóretyl)sulfidu a ich možných analógov na bunkové delenie. Veľkú reaktivnosť S -yperitov a N -yperitov možno vysvetliť z alkylačných schopností vznikajúcich etylénsulfóniových a etylénamóniových kationov s biologicky významnými substanciami buniek:



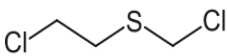
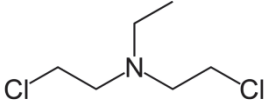
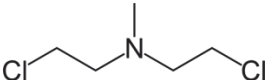
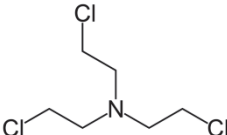
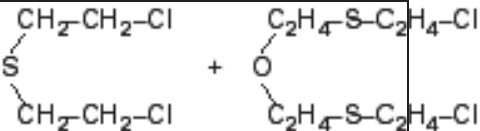
Ukazuje sa, že zrejme alkylačná schopnosť najmä v reakcii so sulfhydrylovými, amínovými a inými biologicky významnými skupinami látok a substrátov je jedným z dôležitých faktorov pôsobenia týchto látok na organizmus.

Majú devastujúci účinok na oči a tkanivo so zlým hojacim sa efektom. Spôsobujú tvorbu ťažko hojajúcich sa pľuzgierov na pokožke, v zažívacom trakte, v dýchacích orgánoch. V prípade prežitia vyradujú postihnutého z činnosti na pomerne dlhú dobu.

Poznámka

Vo februári 1996 zabavila nemecká polícia neofašistickej skupine kódované informácie o výrobe yperitu.

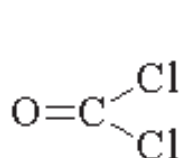
Tab.4 Druhy a štruktúrne vzorce yperitov(23)

Sulfidický yperit (HD)	
Dusíkatý yperit 1 (HN1)	
Dusíkatý yperit 2 (HN2)	
Dusíkatý yperit 3 (HN3)	
Sesqui -yperit (Q)	
Zmes sulfidického a oxolového yperitu (HT)	

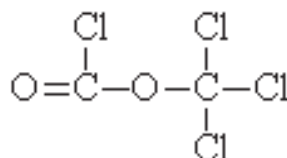
Príznaky použitia - účinok sa prejaví u ľahkých prípadov za 3 - 12 hodín ako ľahký zápal spojiviek a horných ciest dýchacích, so svetlo červenými škvrnami na koži. Ťažká otrava - po 4 hodinách koža sčervená, vytvorí sa pľuzgiere, ktoré sa spoja do jedného veľkého. Po zjedení sa otrava prejaví asi do 30 min.

3.3 Dusivé látky

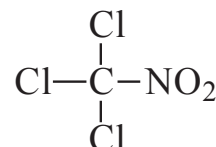
Do tela vstupujú vo forme plynu alebo aerosólu. Vyvolávajú ochorenie organizmu, predovšetkým v dýchacích orgánoch, sú známe pod všeobecným názvom dusivé látky (fosgén, difosgén, chlór a chlórpicrín). Už pri nízkych koncentráciách leptať pľúcne tkanivo a vzniká opuch pľúc - edém.



fosgén



difosgén



chlórpirín

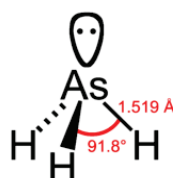
Z ostatných látok, ktoré za určitých okolností môžu vytvoriť nebezpečné koncentrácie a vyvolať toxický edém pľúc, to je perfluóroizobutylén (PFIB – toxický produkt pyrolýzy plastických hmôt na báze teflónu) a oxidy dusíka ako súčasť smogu.

V súčasnej dobe sa na celom svete vyrába a používa ročne niekoľko sto tisíc ton fosgénu alebo chlóru na priemyselné účely, a preto sa najčastejšie s touto otravou stretávame v chemickom priemysle.

Príznaky použitia - v prvom štádiu nízkej koncentrácie sa len podráždia oči so sliznicou, po opustení priestoru je doba latencie 3 – 6 hodín. Potom vznikne opuch pľúc. Bez liečby je smrť od 1 do 2 dní. Pri vysokej koncentrácii je už pri inhalácii prudké podráždenie dychových centier, šok a počas niekoľkých minút smrť udusením.

3.4 Všeobecne jedovaté látky

Všeobecne jedovaté látky (kyanovodík, arzán, chlórkyán) sú pre potenciálne možnosti teroristického zneužitia malé, tieto látky sa používajú predovšetkým v priemyselnej toxikológii.



arzán



kyanovodík



chlórkyán

Do organizmu prenikajú všeobecne jedovaté OL najmä dýchacími cestami. Patrí medzi ne kyanovodík, chlórkyán, brómkyán, arzénovodík, fluóroctany, oxid uhoľnatý. Zástupcovia tejto skupiny sú zväčša dôležití v priemyselnej toxikológii, toxikológii životného prostredia, prípadne aj v klinickej toxikológii.

Najväčšie nebezpečenstvo z hľadiska možného zneužitia na teroristické a vojenské účely predstavujú kyanovodík a kyanidy.

Kyanovodík (HCN) je bezfarebná, vysoko prchavá kvapalina s typickým horkomandľovým zápachom. V poľných podmienkach je nestály, terén zamoruje v lete asi na 5 minút, v zime na 10 minút, jeho toxicita je vysoká.

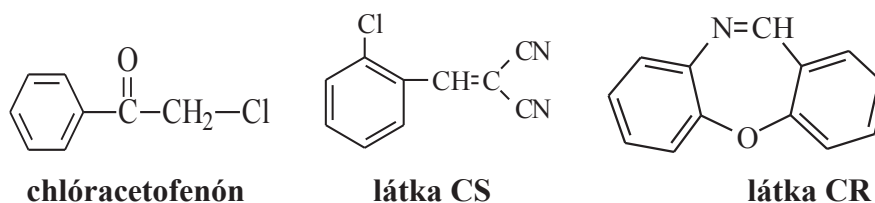
Letálna dávka HCN pri inhalačnom podaní sa udáva 2 000 až 5 000 mg/min/m³, pre soli je to u dospeljej osoby asi 300 mg. Organolepticky je HCN zistiteľný už od koncentrácií 1 mg/m³.

V prípade otravy kyanidom, kyanidmi a zlúčeninami s možnosťou metabolickej konverzie na kyanidy – napr. nitroprussidom sodným, acetonitrilom a pod. – je hlavným miestom v mechanizme účinku enzým cytochrómoxidázy s následným prerušením reakcií dýchacieho reťazca v mitochondriách, zatiaľ čo napr. tvorba kyanhemoglobínu je pre vlastný priebeh intoxikácie menej podstatná, naopak terapeuticky sa podporuje. Tiež u otravy sulfánom je hlavným toxikodynamickým účinkom sprostredkovaný inhibíciou cytochrómoxidázového systému, bez priamej súvislosti so samotnou tvorbou sulfhemoglobínu.

Príznaky použitia - po veľmi krátkej dobe sa prejaví škrabanie v krku, spomalenie tepu, zružovenie kože, strata vedomia. Vo vysokých koncentráciách spôsobia edém pľúc a rýchlu smrť.

3.5 Dráždivé látky

Látky (chlóracetofenón, látky CS a CR, CN, kapsaicín - sú lakrimátory) sú dráždivými látkami a pri použití celkovo oslabujú organizmus. Pôsobia dráždivo na oči, kožu, sliznicu dýchacieho a tráviaceho traktu. Niektoré dráždivé látky sa používajú k výcvikovým účelom, vrátane testovania tesnosti ochranných prostriedkov alebo aj pre policajné účely.



Slúžia tiež ako vysoko účinné prostriedky osobnej ochrany. Subjektívne príznaky expozície nastupujú prakticky okamžite a trvajú počas celého kontaktu s OL. Súčasny význam z hľadiska vojenského a policajného použitia majú látky typu CN, CS, CR a Adamsit. Všetky dráždivé otravné látky účinkujú na organizmus vo forme jemne rozptýlených častíc dymu, hmly alebo aerosólu.

Otrava môže vzniknúť po vdýchnutí, prienikom cez kožu a sliznice, požitím kontaminovanej vody a potravín. Pre policajné použitie sú tieto látky vo forme dymovnic, aerosólových generátorov, chemických "obuškov", ako puškové strelivo a ručné granáty. Sú dostupné aj ako spreje pre osobnú ochranu a často sú v tlači opísané ako prostriedky obsahujúce nervový plyn, čo pravda samozrejme nie je.

Chlóracetofenón (CN), (2-chlórbenzylidén)malóndinitril (CS) a dibenzo[b,f]-1,4-oxazepín (CR) patria charakterom účinku medzi slzotvorné OL (lakrimátory) a 10-chlór-5,10-dihydrofenarazín (DM, Adamsit),

difenylchlórarzín (DA, CLARK I) a difenylkyanarzín (DC, CLARK II) medzi látky dráždiace horné dýchacie cesty (sternity, arzíny).

Jedná sa vo všetkých prípadoch o kryštalickej látky s dráždivým účinkom už od koncentrácií 0,05 (CS) do 1 mg/m³, väčšinou zle rozpustné vo vode a dobre v organických rozpúšťadlách.

Mechanizmus účinku dráždivých otravných látok spočíva v selektívnom podráždení receptorov sensorických a senzitivných nervov v rohovke, v spojivkách, sliznici dýchacích ciest, zažívacieho traktu a koži. V prípade ťažkých intoxikácií sternitmi by mohlo vzhľadom k prítomnosti arzénu v molekule dôjsť i k intoxikácii arzénom.

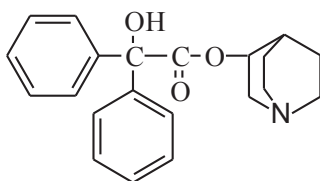
Príznaky použitia - dráždia horné cesty dýchacie (kašeľ), spôsobujú silné pálenie očí (slzenie), nevoľnosť, krvácanie z nosa, pri vyšších koncentráciách v uzavretých miestnostiach môže nastať aj smrť zadusením.

3.6 Psychoaktívne látky

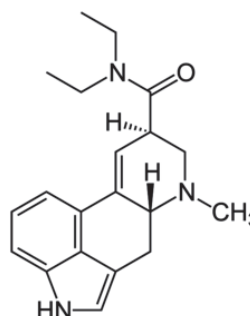
Psychoaktívne látky (látka BZ, drogy, LSD, a ďalšie) patria medzi zneschopňujúce látky pôsobiace na nervovú sústavu, vyvolávajú psychické poruchy a ovplyvňujú telesnú funkciu ľudí.

Cieľom použitia zneschopňujúcich látok je vyradenie ľudí z racionálnej činnosti na prechodnú dobu. Tieto látky nemajú dlhotrvajúce účinky, nespôsobujú trvalé poškodenie organizmu alebo jeho smrť. Sú určené na vojenské použitie i k použitiu proti civilnému obyvateľstvu.

Ich toxicita je pritom relatívne nízka - zneschopňujúce látky sa vyznačujú veľkým rozpätím medzi dávkami, ktoré už vyvolávajú ochromenie činnosti a dávkami, ktoré poškodzujú zdravie, popr. vyvolávajú smrť. Uvedená problematika sa rozvíjala od 60. rokov, v tejto dobe bol za hlavného reprezentanta tejto skupiny považovaný LSD-25.



látka BZ



LSD

K charakteristickým príznakom intoxikácie patrí prechodná akútna porucha myšlienkových procesov, prejavujúca sa urýchlením myšlienok až myšlienkovým tryskom. Len zriedkavo sa pozoruje spomalenie myslenia. Dochádza k poruchám reči, vyjadrovania, vyskytuje sa nemotivovaný smiech.

Častý je výskyt halucinácií, ktoré sa vyznačujú rýchlym, kaleidoskopickým sledom obrazov. Intoxikovaným osobám sa zdá, že vidia geometrické obrazce, figúry ľudí alebo zvierat. Tieto predstavy bývajú spojené s priestorovou deformáciou a zmenami vo vnímaní času, sú porušené aj sluchové vnemy.

K emocionálnym reakciám sa radí eufória alebo naopak depresie. Motorické poruchy majú charakter nekoordinovaných pohybov, sprevádzaných často záškľbmi lýtkových svalov, tváre a viečok. Inokedy je prítomný tremor, zriedkavo kŕče.

Látky fyzicky a psychicky zneschopňujúce sú chemické bojové látky, ktoré spôsobujú neschopnosť a nepoužiteľnosť zasiahnutých vzhľadom na vojenské účely. Sú výrazne menej toxické ako iné typy chemických bojových látok, spravidla nie sú smrteľné (s výnimkou vážneho poškodenia organizmu spôsobeného dávkou výrazne prevyšujúcu efektívnu dávku).

Delia sa na disregulátory (látky fyzicky zneschopňujúce) a psychotomimetiká (látky psychicky zneschopňujúce).

4. Vybrané priemyselné chemické toxické látky

Nebezpečné chemické látky niekedy nazývané priemyselné škodliviny, sú niektoré látky používané v chemickom priemysle, farmaceutickom priemysle, pri výrobe umelých hmôt a vlákien, pri výrobe umelých hnojív a prostriedkov na ochranu rastlín, v chladiarenských zariadeniach, vo vodárňach a pod., ktoré svojimi toxickými, výbušnými a horľavými vlastnosťami môžu ohroziť zdravie a životy ľudí, spôsobiť vážne poškodenie životného prostredia. Po zasiahnutí ľudského organizmu spôsobujú vážne zdravotné problémy najmä na dýchacích orgánoch a ich následky môžu viesť u postihnutých až k smrti.

Jedná sa o nebezpečné chemikálie a prípravky používané ako východiskové produkty, medziprodukty alebo konečné produkty rôznych výrobných či komerčných procesov v priemysle. Všeobecne sa uvádza, že v súčasnosti je vyrábané po celom svete viac ako 70 000 rozdielnych komerčných a priemyselných chemických látok. Z tohto množstva sú desiatky tisíc látky toxické, z ktorých približne 300 látok je zaradených v kategórii najviac nebezpečných.

K najvýznamnejším nebezpečným vlastnostiam priemyselných nebezpečných chemických látok a zmesí patrí toxicita, horľavosť a výbušnosť. Niektoré chemické látky sa dokonca vyznačujú tým, že majú všetky tri vyššie uvedené vlastnosti.

Toxické chemické látky

Toxické chemické látky sa používajú vo veľkom meradle k najrôznejším účelom. Mnoho týchto látok je skladované na rôznych miestach SR alebo prepravované po komunikačnej sieti v zásobníkoch a cisternách s obsahom desiatok až stoviek ton.

Medzi najviac priemyselne používané chemické látky patrí amoniak, ktorý vedľa použitia pri mnohých chemických výrobách (napr. umelé hnojivá) nachádza široké uplatnenie ako chladiace médium (zimné štadióny, potravinárske prevádzky, a i.). Medzi ďalšie vysoko toxické látky pomerne hojne skladované a používané patrí napr. chlór, sírouhlík, formaldehyd, kyanovodík, sulfán, fosgén, fluorovodík, chlorovodík a mnoho ďalších látok. Významné nebezpečenstvo predstavujú aj sklady agrochemikálií. Pri požari alebo vyplavení takéhoto skladu dochádza k ohrozeniu zdravia ľudí a životného prostredia chemickými látkami v mnohých prípadoch značne toxickými.

Vysoko toxické látky môžu vznikať aj pri horení bežne používaných materiálov.

Príkladom môže byť horenie PVC, kedy sa za určitých podmienok môže vedľa toxického chlorovodíka uvoľňovať aj ďalší prudko jedovatý plyn - fosgén. Pri horení niektorých umelých vlákien bez prístupu vzduchu sa zase môže uvoľňovať kyanovodík.

Výbušné látky

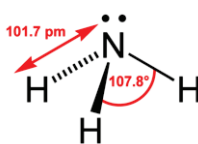
Mnoho nebezpečných látok v zmesi so vzduchom v prítomnosti otvoreného plameňa alebo aj iskry vybuchuje. Výbuch však môže byť iniciovaný aj inými udalosťami ako napr. kontaktom s horúcim povrchom, náhodnej iskry, zapálenej

cigarety a pod. K tomu, aby k výbuchu došlo, je potrebné dosiahnutie určitej koncentrácie plynov alebo pár danej látky v ovzduší.

Koncentračné rozpätie, v ktorom pary látky v zmesi so vzduchom vybuchujú, sa označuje ako oblasť výbušnosti. Spodná hodnota koncentrácie tejto oblasti sa nazýva dolná hranica výbušnosti, horná hodnota sa nazýva horná hranica výbušnosti.

Najnebezpečnejšie sú teda také látky, ktoré majú veľmi nízku dolnú hranicu výbušnosti. Patria k nim známe a široko využívané plyny, ako sú napr. metán, propán-bután, acetylén, vodík a iné.

4.1 Amoniak - NH_3

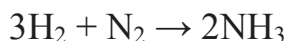


Štruktúrny vzorec amoniaku

Amoniak vzniká mikrobiálnym rozkladom organických zvyškov, exkrementov a moču živočíchov, pričom sa väčšinou viaže vo forme amónnych solí. Je preto v stopových množstvách obsiahnutý aj v zemskej atmosfére. Vo forme chloridu amónneho sa vyskytuje ako minerál salmiak najmä v okolí vulkanických javov.

Vo veľkom množstve je obsiahnutý v atmosférach veľkých planét Slnecnej sústavy (Jupitera, Saturnu, Uránu a Neptúnu) a tiež v atmosfére Saturnovho mesiaca Titanu. Nájdený bol aj v kométach. Je tiež jednou z molekúl, nachádzajúcich sa v medzihviezdnom priestore.

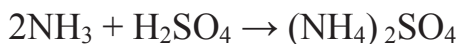
Priemyselne sa vyrába katalytickým zlučovaním dusíka a vodíka (ako katalyzátor sa používa hubovité železo) za vysokého tlaku (20 až 100 MPa) a vysokej teploty (nad 500 °C):



Hoci je táto reakcia exotermická, prebieha bez prítomnosti katalyzátorov veľmi pomaly. Amoniak sa veľmi dobre rozpúšťa vo vode za vzniku zásaditého roztoku, ktorý sa nazýva čpavok. Pritom amoniak reaguje s vodou za vzniku hydroxidu amónneho, ktorý je čiastočne disociovaný na amoniakálny kation a hydroxidový anión:



S kyselinami reaguje za vzniku amónnych solí, napr. S kyselinou sírovou vytvára síran amónny:



Amónne soli silných kyselín (napr. kyseliny sírovej) reagujú v roztoku slabokyslo, pretože hydroxid amónny je len veľmi slabou zásadou.

Kvapalný amoniak sa používa ako chladiace médium aj v absorpčnej chladničke. V kvapalnom stave tiež slúži ako rozpúšťadlo používané v anorganickej chémii. Napríklad sodík sa v kvapalnom amoniaku rozpúšťa za vzniku modrej kvapaliny (solvatovaný elektrón).

Amoniak je kľúčovým medziproduktom pri výrobe kyseliny dusičnej, umelých hnojív a mnohých výbušnín a organických farbív.

$1 \text{ mg/l} = 1438 \text{ ppm}$, $1 \text{ ppm} = 0,695 \text{ mg/m}^3$.

Bezfarebný plyn, charakteristického zápachu, ľahší ako vzduch, dobre rozpustný vo vode. Amoniak má dráždivé účinky hlavne na horné cesty dýchania. Pri vyšších koncentráciách spôsobuje podráždenie očí a pokožky. Vysoké koncentrácie môžu spôsobiť zastavenie dychu, najčastejšie prechodné. V ovzduší ho možno zistiť podľa charakteristického zápachu.

Amoniak je zmyslovo znesiteľný pri koncentráciách 1 až 50 ppm. Pre dlhší pobyt je prijateľná koncentrácia 100 ppm a vzhľadom k návyku je možné vydržať asi hodinu pri koncentráciách 300 až 500 ppm. Polhodinový pobyt v koncentráciách okolo 2 500 ppm je životu nebezpečný a koncentrácie nad 5 000 ppm spôsobujú smrť.

Koncentrácie vyššie ako 10 000 ppm už priamo poškodzujú pokožku a sú nebezpečné aj vtedy ak sú chránené dýchacie cesty.

Najvyššia prípustná koncentrácia : - priemerná cca 60 ppm
- limitná cca 115 ppm

Pri úniku a zamorení priestoru amoniakom sa dá chrániť dýchaním vzduchu cez mokrá látku (napr. vreckovku), pretože amoniak sa výborne rozpúšťa vo vode.

Stanovenie NH_3

NH_3 reaguje v alkalickom prostredí s komplexným $\text{K}_2(\text{HgI}_4)$ za vzniku žltého až červenohnedého zafarbenia, ktoré sa pripisuje zlúčenine $(\text{OHg}_2\text{NH}_2)\text{I}$. Reakcia vedie k rovnováhe, ktorá závisí od koncentrácie hydroxidu a KI.

Zafarbenie je teda závislé od zloženia činidla. Pri koncentrácii NH_3 do 1 ppm vzniká koloidný roztok vhodný ku kolorimetrickému stanoveniu. Pri vyšších koncentráciách sa odporúča prídavok ochranného koloidu, napr. arabskej gumy. Meranie sa vykonáva podľa podmienok reakcie v rozmedzí 400 - 435 nm. Taktiež oblasť lineárnej závislosti intenzity zafarbenia na koncentrácii NH_3 a citlivosť stanovenia závisí na reakčných podmienkach. Uvádza sa citlivosť 0,05 ppm NH_4 .

Stanovenie rušia amíny, chloramíny, acetón, aldehydy, alkoholy a organické látky, ktoré sa farbja Nesslerovým činidlom, sírniky, Ca (II), Mg (II), Fe (III) a ostatné kationy, ktoré sa zrážajú vo forme hydroxidu a oxidačné činidlá (chlór). Za prítomnosti týchto látok je nutná destilácia alebo iný vhodný postup delenia. Pre rozborý vôd sa používa na maskovanie zložiek tvrdosti vínanu sodnodraselného, u zakalených vzoriek je nutné predbežné čírenie.

Je popísané niekoľko variantov zloženia Nesslerovho činidla, napr. činidlo koncentrovanejšie, ktorého sa pridáva iba 1 ml. Pre ultramikrostanovenie sa činidlo

rôzne riedi. Stopové množstvá NH_3 (do 0,07 ppm) možno stanoviť pri nízkej teplote. Meria sa pri 380 nm.

Nesslerovho činidla sa užíva pri stanovení dusíka v rôznych materiáloch. Väčšinou sa vlastná kolorimetria vykonáva v destiláte po kjeldahlizácii (určovanie obsahu dusíka v organických látkach), existujú však aj postupy na stanovenie priamo v roztoku po mineralizácii. Nesslerove činidlo slúži rovnako pri stanovení NO_3^- po redukcii na NH_3 .

Činidlá: Nesslerove činidlo: 45,5 g HgJ_2 a 34 g KJ sa rozpustí v malom množstve redestilovanej vody. V 140 ml redestilovanej vody sa rozpustí 112 g KOH. Oba roztoky sa zmiešajú a objem sa doplní do 1 l. Činidlo musí pred použitím stáť aspoň 3 dni.

Návod: Na 50 ml vzorky obsahujúcej približne 50 mg NH_4^+ sa pridá 2,5 ml činidla. Po 10 min. sa meria pri 410 nm proti vode a odpočíta sa absorpcia slepej vzorky, resp. vlastnej vzorky zalkalizovanej 15% NaOH na hodnotu pH zodpovedajúcu vzorke s prídavkom činidla. Presnosť stanovenia je v rozsahu 0,2 - 1,0 ppm je $\pm 5\%$.

4.2 Chlór - Cl_2

Je prudko jedovatý, leptá a rozkladá biologické tkanivá, prevažne sliznice. Je to biogénny prvok, Cl^- sú súčasťou žalúdočnej šťavy a krvnej plazmy. Freóny sú zlúčeniny fluóru a chlóru s uhlíkom. Sú inertné, ale vo vyšších vrstvách atmosféry sa rozpadajú a urýchľujú rozklad ozónu.

Laboratórna príprava: V laboratóriách sa pripravuje oxidáciou chlorovodíka (kyseliny chlorovodíkovej) vhodnými oxidačnými činidlami.

Priemyselne sa vyrába elektrolýzou roztoku alebo taveniny chloridu sodného.

Chlór sa používa na sterilizáciu pitnej vody, pri dezinfekcii bazénov, pri výrobe plastov, ďalej sa používa na bielenie a na výrobu mnohých anorganických a organických zlúčenín.

Veľkého rozmachu dosiahla chlórová chémia vďaka strategickému významu chlóru ako bojového plynu. Prvýkrát bol chlór ako bojová látka použitý v prvej svetovej vojne. Chlór slúži tiež ako surovina pre výrobu ďalších bojových látok - fosgenu (dichlorid karbonylu, CCl_2O) a yperitu (bis(2-chlóretyl)sulfid, $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$).

Chlór je plyn žltozelenej farby, 2,49 krát ťažší ako vzduch, vo vode dobre rozpustný. Stlačením a ochladením sa skvapalňuje na oranžovú kvapalinu s teplotou varu -34°C . Má silný dráždivý účinok, ktorý sa pripisuje schopnosti reagovať s vlhkosťou za vzniku chlorovodíka a kyslíka a prevádza sa teda na účinok oxidačný a na účinok kyselín. Chlór nie je cítiť v koncentrácii 0,5 ppm, ale dá sa už dokázať napr. jodoškrobovým papierikom. Cítiť je od koncentrácie cca 0,5 až 5,0 ppm.

V koncentrácii 1 až 2 ppm sa dá dobre pracovať, 3 až 6 ppm pôsobí škriabanie v nose, u citlivejších osôb kašeľ a chrapot; 30 až 60 min. práca sa nepovažuje za nebezpečnú. Koncentrácia 15 ppm spôsobuje silné podráždenie a 30 až 60 minútový pobyt v koncentrácii 20 ppm je už veľmi nebezpečný. Od 50 ppm je možnosť

vzniku edému pľúc. V koncentrácii 100 ppm nie je možné vydržať dlhšie ako 1 minútu, 1 000 ppm usmrcuje vo veľmi krátkom čase.

Najvyššia prípustná koncentrácia : - priemerná cca 1 ppm

- limitná cca 2 ppm

Poznámka

1 mg/l = 344 ppm, 1 ppm = 2,9 mg/m³

Stanovenie chlóru

Chlór aj chlorovodík je veľmi výrazne štiplavo zapáchajúca látka, preto k prvému určeniu úniku môže poslúžiť čuch.

Hrubú predstavu o únikoch, napríklad v priemyselných procesoch je možné urobiť zo spotreby látok či bilancie procesu (vstup x výstup). Stanovenie chlorovodíka v plynných zmesiach je spravidla spojené so stanovením kvapalných častíc kyseliny chlorovodíkovej a chloridu na tuhých časticiach aerosólu.

Záchyt vzorky prebieha tak, že plyn v ktorom chceme stanoviť obsah chlóru a jeho zlúčenín prebublávajú v absorbéri cez 0,5 M roztok octanu sodného. Chlór okamžite zreaguje na kyselinu chlorovodíkovú (resp. chloridy), preto sa špeciácia jednotlivých foriem obvykle nevykonáva a výsledkom analýzy je celková hmotnostná koncentrácia chloridu.

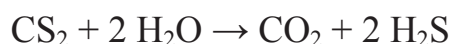
Najbežnejšie používanou analytickou koncovkou je potenciometrické stanovenie iónovou selektívnou elektródou (ISE). Využiť možno aj odmerné stanovenie s dusičnanom draselným či iónový chromatograf.

Ak bude z priemyselného podniku unikať vzduch kontaminovaný chlorovodíkom napríklad v koncentrácii 10 mg.m⁻³, bude ohlasovací prah 10 000 kg predstavovať jednu miliardu m³ takto kontaminovaného vzduchu (za rovnakého tlaku a teploty ako bol uvedený koncentračný údaj).

4.3 Sírouhlík CS₂ S = C = S

Sírouhlík je jedovatá horľavina, výborne rozpúšťa síru, fosfor a jód. Keďže je jedovatý a toxický, je pri práci s ním potrebná opatrnosť. Používa sa ako rozpúšťadlo organických látok.

S vodou sírouhlík reaguje až za zvýšenej teploty:



Jeho pary so vzduchom vytvárajú traskavú zmes v širokom rozsahu koncentrácií (od 1 do 60 obj.%). Ide o nervový jed (prejav - bolesti hlavy, psychické poruchy, stavy delíria, zrkové halucinácie, bezvedomie a smrť). Chronické otravy znižujú chuť k jedlu, typická je bledosť, poruchy spánku, neurózy a celkové postihnutie CNS. Typickým syndrómom je oslabenie pamäti. Nadýchanie sa vo vysokej koncentrácii spôsobuje narkózu. Využíva sa pri výrobe viskózy, celofánu, kaučuku a pod.

Sírouhlík je bezfarebná kvapalina s teplotou varu $46\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je málo rozpustný vo vode a jeho pary sú 2,6 krát ťažšie ako vzduch. Pri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ je tenzia pár značná, je teda možné počítať s ním ako s plynom.

Akútna otrava sírouhlíkom sa prejavuje ako narkóza. Na začiatku postihnutý sčervenie v tvári, neskôr dochádza k tuposti až k bezvedomiu a kŕčom končiacim smrťou - ochrnutím dýchacieho centra. Pri dlhšom pobyte v prostredí so stredne vysokou koncentráciou nastávajú bolesti hlavy s dýchacími a srdcovými ťažkosťami.

Koncentrácie do 300 ppm akútnu otravu nespôsobujú; 300 až 500 ppm má účinky asi po 1 hodinovej expozícii. Pri 1 000 ppm nastáva vážna otrava; pri 3 000 ppm po 30 min. expozícii nastáva rýchla smrť.

Najvyššia prípustná koncentrácia : - priemerná cca 10/16 ppm
- limitná cca 48 ppm

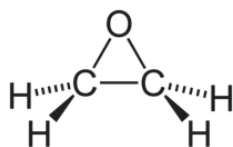
Poznámka

1 mg/l = 321 ppm; 1 ppm = 3,12 mg/m³

Stanovenie sírouhlíka

Spektrofotometria (plameňové fotometrické. detektory).

4.4 Etylénoxid (oxirán) - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$



Štruktúrny vzorec etylénoxidu

Etylénoxid je významnou chemickou látkou, ktorá sa využíva v celom rade organických syntéz, napr. na výrobu etylénglykolov, glykoléterov a glykolesterov, etanolamínov. Okrem výroby uvedených produktov sa používa tiež na výrobu organokovových a iných insekticídov, na zušľachtovanie celulózy a bavlnených vlákien a ako stabilizátor nitrátu celulózy a nitroglycerínu.

V zmesi s CO_2 sa používa ako zadymovadlo v skladištiach potravín, tiež ako sterilizačná látka v nemocniciach a na odhmyzovanie. Výrobky na báze etylénoxidu sa používajú v rôznych odvetviach priemyslu napríklad farmaceutickom, lekárskom, strojárskom, farbiarskom, kozmetickom a kožiarskom.

Etylénoxid sa dodáva v špeciálnych oceľových cisternách, tepelne izolovaných, pod inertnou atmosférou dusíka. Pretlak dusíka má byť 0,5 MPa, pričom obsah kyslíka nesmie prekročiť 0,3 obj. %. Cisterny sa môžu plniť najviac do 80 % svojho objemu. Tepelná izolácia cisterien musí zabezpečiť teplotu etylénoxidu najviac $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Z hľadiska prepravných podmienok podľa CIM/ADR je etylénoxid zaradený do 2. triedy, číslu 4 ct, číslo nebezpečenstva 236, číslo látky 1040. Cestná

premávka sa riadi regionálnymi predpismi. V SR platí, v zmysle zákona č. 84/1991 Zb., že sa môže prepravovať do 500 kg len na zvláštne povolenie.

Etylénoxid je bezfarebný, horľavý, jedovatý plyn so zápachom pripomínajúcim éter. Je dobre rozpustný vo vode, alkohole a éteri. Teplotu varu má 10,4 °C. Jeho plyn a hmly sú 1,5 krát ťažšie ako vzduch, zostávajú teda pri zemi. So vzduchom tvorí výbušnú zmes v oblasti 3 až 80 objemových %. Má silne dráždivý účinok na ľudský organizmus, dráždi predovšetkým nosné sliznice. Pôsobí narkoticky, s následným poškodením centrálného nervového systému. V menších koncentráciách sa prejavujú závraty a zvracanie.

Koncentráciu 250 ppm je možné vdychovať bez následkov počas niekoľkých hodín. Koncentráciu 3 000 ppm najviac jednu hodinu a koncentrácia 5 až 10 % spôsobuje smrť v priebehu niekoľkých minút.

Poznámka

1 mg/l = 556 ppm; 1 ppm = 1,8 mg/m³

Stanovenie etylénoxidu

Etylénoxid je zapáchajúca látka, preto k prvému určeniu úniku môže posloužiť čuch (éterový zápach). Hrubú predstavu o únikoch v priemyselných procesoch je možné urobiť zo spotreby látky či bilancie procesu (vstup x výstup).

Na stanovenie etylénoxidu sa najčastejšie používa plynová chromatografia s plameňovým ionizačným detektorom. Je možné použiť aj detektor elektrónového záchytu, avšak k tomu je nutné najprv vykonať reakciu s bromovodíkom.

Ďalšou možnosťou je stanovenie etylénoxidu infračervenou spektroskopiou alebo pomocou kolorimetrickej reakcie. Merania môžu vykonať komerčné laboratória alebo špecializované pracoviská.

4.5 Kyanovodík – HCN H - C $\equiv$ N

Kyanovodík je bezfarebná kvapalina, teploty varu 25 °C, teda za normálnych podmienok je možné o ňom uvažovať ako o plyne. Jeho pary sú nepatrne ľahšie ako vzduch, vo vode je dobre rozpustný. Má typický horkomandľový zápach. Niektorí ľudia kvôli geneticky zavinenému čuchovému defektu nie sú schopní mandľovú vôňu identifikovať.

Vo vodnom roztoku málo disociuje na veľmi slabú kyselinu, ktorú označujeme ako kyselina kyanovodíková a označujeme HCN (aq.), jej soli voláme kyanidy. V laboratóriu pripravujeme kyanovodík jeho vytlačením z kyanidov silnou kyselinou, typicky kyselinou sírovou.

Možno ho pripraviť aj intenzívnym zahrievaním mravčanu amónneho, ktorý pripravíme reakciou etylesteru kyseliny mravčej (rumová aróma) a amoniaku. Najprv vzniká amid kyseliny, potom nitril, čo je vlastne HCN.

Kyanovodík je veľmi dôležitá priemyselná surovina, používajúca sa na výrobu množstva zlúčenín od polymérov (plastov) až po lieky, kyanovodík sa používa aj ako jed na hmyz a potkany.

Priebeh akútnej otravy závisí od množstva vstrebanej látky. Pri stredne prudkej otrave sú príznakmi bolesti hlavy, pocit zvierania v hrudi, zrýchlený dych a strata vedomia.

Horkomandľový zápach je cítiť už pri koncentráciách 5,0 ppm.

V koncentráciách 50 ppm je možné vydržať 30 až 60 minút, po niekoľkých hodinách môže dôjsť k ľahkej otrave. Koncentrácia 100 ppm je po 30 minútach nebezpečná a 300 ppm spôsobuje rýchlu smrť.

Najvyššia prípustná koncentrácia : - priemerná cca 3 ppm

- limitná cca 9 ppm

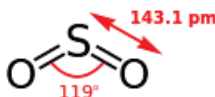
Rozpustné kyanidy majú obdobný účinok ako kyanovodík.

Stanovenie kyanovodíka

Predstavu o úniku kyanovodíka si možno v prevádzke urobiť z bilancie surovín a produktu, pričom je potrebné zvážiť aj jeho prípadný prechod do formy kyanidov.

Pri analytickom stanovení sa kyanovodík zo vzduchu obvykle zachytáva v roztoku hydroxidu sodného alebo draselného. Koncentrácia zachyteného kyanovodíka sa potom stanovuje spektrofotometricky, kolorimetricky, potenciometricky alebo pomocou plynovej chromatografie.

4.6 Oxid siričitý - SO₂



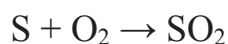
Štruktúrny vzorec oxidu siričitého

Oxid siričitý je bezfarebný plyn charakteristického štiplavého zápachu, dobre rozpustný vo vode. Pri nízkych koncentráciách nemá pach, ale pri veľmi vysokých koncentráciách má ostrý štiplavý zápach.

Okrem toho, že je obsiahnutý vo výfukových plynch spaľovacích motorov, vzniká aj pri spaľovaní fosílnych palív alebo pri spracovávaní rúd obsahujúcich síru. Hlavnými zdrojmi produkujúcimi SO₂ sú elektrárne spaľujúce fosílna palivá a priemyselné ohrievacie kotle.

Má dráždivé účinky, ktoré sa prejavujú na horných cestách dýchacích. Veľká akútna expozícia môže mať za následok zápal alebo edém pľúc, zápal priedušiek, spojiviek a pod.

Oxid siričitý vzniká spaľovaním (oxidáciou kyslíkom) síry. Síra horí svetlomodrým plameňom.



Oxid siričitý patrí medzi kyselinotvorné oxidy. Reakciou oxidu siričitého s vodou vzniká kyselina siričitá



Oxid siričitý je zmyslovo poznateľný skôr chuťou ako čuchom, a to už pri koncentráciách 1 ppm; 2 až 5 ppm je cítiť zreteľne a táto koncentrácia ľahko dráždi. Osoby, ktoré prichádzajú do styku s oxidom siričitým však majú otupený čuch a necítia ho ani pri vyšších koncentráciách.

Koncentrácia okolo 10 ppm dráždi okamžite. Okolo 20 ppm sú už silne dráždené oči, do 50 ppm je dlhší pobyt v priestore ešte možný. Koncentrácia 50 až 100 ppm je znesiteľná iba krátku dobu, koncentrácia nad 500 ppm už po veľmi krátkej dobe ohrozuje život. Koncentrácia 1 000 ppm dráždi v priebehu niekoľkých minút vlhkú pokožku.

Najvyššia prípustná koncentrácia : - priemerná cca 4 ppm
- limitná cca 8 ppm

Poznámka

1 mg/l = 382 ppm; 1 ppm = 2,62 mg/m³

Stanovenie SO_x/SO₂

Základnú predstavu o emisiách oxidu síry (SO_x) si možno urobiť z bilancie danej priemyselnej prevádzky. U spaľovacích procesov môže byť vodidlom obsah síry v palive, z ktorej oxid siričitý vzniká. Množstvo unikajúceho oxidu síry môžeme zistiť aj pomocou merania koncentrácie vo vzduchu či spalinách a z jeho vypusteného objemu.

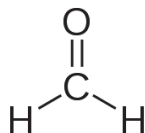
Obsah oxidu síry v skúmanej vzorke (vzniknutého presávaním známeho množstvo vzduchu roztokom vhodného činidla) je možné stanoviť celou radou analytických metód.

Môžeme uviesť napríklad:

- spektrofotometrické stanovenie,
- stanovenie iónovou chromatografiou,
- coulometrické stanovenie.

Je možné tiež využiť plameňovú emisnú spektrometriu, na ktorej sú založené aj terénne analyzátory celkovej síry v ovzduší. Pre stanovenie oxidu siričitého možno zároveň využiť mobilné prístroje. Služby poskytujú komerčné laboratória.

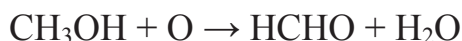
4.7 Formaldehyd - HCHO



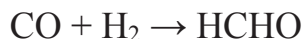
Štruktúrny vzorec formaldehydu

Formaldehyd je chemická zlúčenina so vzorcom H₂CO. Tento najjednoduchší aldehyd bol synteticky pripravený ruským chemikom Alexandrom Butlerovom, ale presvedčivo ho identifikoval August Wilhelm von Hofmann.

Formaldehyd vzniká oxidáciou metanolu, pri tejto reakcii sa používa atomárny kyslík:



Taktiež sa môže pripraviť za prítomnosti katalyzátorov zo syntézneho plynu:



Formaldehyd môže vstupovať do tela inhalačne alebo kontaktom s kožou či očami. Orálna expozícia je možná pri styku s vodným roztokom formaldehydu alebo kontaminovanou stravou. V pľúcach sa formaldehyd ľahko vstrebáva. Počas rozpadu v krvi je asi 90 sekúnd a metabolitom je kyselina mravčia (je vylučovaná močom) a oxid uhličitý (je vydychovaný).

Formaldehyd je súčasťou spalín dieselových aj benzínových motorov, absorbuje sa v respiračnom aj gastrointestinálnom ústrojenstve a pôsobí dráždivo. Organizáciou IARC bol klasifikovaný ako pravdepodobný karcinogén skupiny 2A.

Formaldehyd je bezfarebný plyn ostrého zápachu, dobre rozpustný vo vode. Je protoplazmatickým jedom a veľmi rýchlo sa vstrebáva do organizmu pľúcami, zažívacím traktom a pokožkou. Pri inhalačnej otrave dráždi oči a horné cesty dýchacie, v ťažších prípadoch môže dôjsť k edému pľúc a ku kŕču hlasiviek.

Zápach formaldehydu je cítiť už od koncentrácie 0,2 ppm, pri 5,0 ppm už dráždi a 20 ppm dráždi veľmi silno. Požitie koncentrovaného formaldehydu vedie k zápalu sliznice zažívacieho ústrojenstva, dochádza k tvorbe vredov, poruche vedomia, kŕče a poškodenie obličiek. Niekedy sa formaldehydovým otrávam pripisujú i nervové ochorenia.

Najvyššia prípustná koncentrácia : - priemerná cca 2 - 4 ppm

- limitná cca 4 - 8 ppm

Poznámka

1 mg/l = 814 ppm; 1 ppm = 1,23 mg/m³

Stanovenie formaldehydu

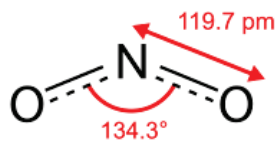
Pre hrubý odhad, či látka uniká z prevádzky, kde je používaná je možné použiť prostej bilancie. V prípade, že látky je do procesu dodávané viac, než je jej spotreba a výstup je treba hľadať miesto prípadného úniku. Toto možno použiť ako pri výrobe tak u ďalšieho využitia formaldehydu. Pre presnejší odhad emisií je však nutné použiť analytické stanovenie.

Vzorka vzduchu je odoberaná najčastejšie pomocou absorpčných trubičiek, ktorými je presávané presne známe množstvo analyzovaného vzduchu.

Z trubičky je potom extrahovaný analyt vhodným rozpúšťadlom. Koncentráciu formaldehydu je potom možné stanoviť infračervenou spektrometriou s Fourierovou transformáciou (FTIR).

Ďalšou metódou je kvapalinová chromatografia s UV detektorom. Je možné použiť aj ďalšie metódy, napr. plynovú chromatografiu s plameňovým ionizačným detektorom alebo fluorescenčnú analýzu. K analýze formaldehydu je možné použiť aj mobilné analyzátory napríklad detektor ionizácie plameňa, ktorý však zachytí všetky spáliteľné látky nielen iba formaldehyd.

4.8 Oxid dusičitý- NO₂ (oxid dusnatý*, nitrózne plyny*)



Štruktúrny vzorec oxidu dusičitého

Oxidy dusíka alebo NO_x je súhrnné označenie pre všetky oxidy dusíka. Sú nimi:

- oxid dusný N^I₂O
- oxid dusnatý N^{II}O
- oxid dusitý N^{III}₂O₃
- oxid dusičitý N^{IV}O₂ (dimerizuje na N₂O₄)
- oxid dusičný N^V₂O₅

Priemyselné zdroje vzniku oxidov dusíka

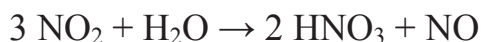
V literatúre sú popísané tri mechanizmy vzniku:

1. Pri vysokých teplotách spaľovania vznikajú následkom disociácie molekúl O₂ (kyslíka) a N₂ (dusíka) samostatné atómy, ktoré sa následne zlučujú do oxidov dusíka.
2. Produktmi chemických reakcií spaľovania vo vrstvách s nedostatkom kyslíka sú radikály uhlíkovodíkov, ktoré s molekulami dusíka vytvárajú kyanidy. Z nich sa vedľajšími reakciami vytvárajú oxidy dusíka.
3. Z paliva, pri výrobe ktorého sa použil dusík sa uvoľňujú aj pri relatívne nízkych teplotách spaľovania oxidy dusíka.

Oxid dusičitý (NO₂) je žltohnedý, agresívny, jedovatý plyn. V ovzduší patrí k plynom, ktoré spôsobujú kyslé dažde a smog. Uvoľňuje sa rozkladom kyseliny dusičnej. Je jedným z piatich oxidov dusíka.

Oxid dusičitý a oxid dusnatý sú medziprodukty pri výrobe kyseliny dusičnej. Jeho molárna hmotnosť je 46.

Rozpúšťaním oxidu dusičitého vo vode vzniká kyselina dusičná:



Pôsobí dráždivo na sliznice dýchacích ciest a znižuje ich obranyschopnosť proti infekciám. Od istých koncentrácií (od 100 - 200 mg.m⁻³ počas niekoľkých minút) spôsobuje inhalačné otravy spojené s toxickým opuchom pľúc, ktoré pri ťažkom priebehu môžu byť smrteľné.

Oxid dusičitý je oveľa toxickjší ako oxid dusnatý. Dráždi oči a horné cesty dýchacie. V pľúcach s vodou vytvára zmes kyselín HNO₂ a HNO₃, ktoré narúšajú funkciu pľúc. Vo vysokých koncentráciách môžu vyvolať edém pľúc. NO₂ má vyššiu afinitu k hemoglobínu ako kyslík, čo zhoršuje prenos kyslíka do tkanív organizmu. Pri extrémne vysokých koncentráciách môže spôsobiť cyanózu.

Poznámka: NO sa nachádza napr. aj v automobilových exhalátoch.

Oxid dusičitý NO₂ môžete odhaliť čuchom podľa odporne sladkastého zápachu. Veľmi malá koncentrácia NO₂ dráždi dýchacie cesty.

Príznaky otravy: dráždivý kašeľ, edém pľúc, resp. iné poškodenie pľúc, cyanóza, šok postihnutého, kŕče, zástava dýchania.

Otrava NO₂ je nebezpečná vtom, že sa prejaví až neskôr, až po niekoľko hodinách po nadýchaní daným plynom.

NO sa pomocou vzdušnej vlhkosti a vzdušného kyslíku O₂ mení na NO₂.

NO₂ vzniká pri horení filmov, pravítok, umelých hnojív a pod.

Príznaky otravy oxidom dusnatým NO: silno dráždi dýchacie cesty, spôsobuje cyanózu.

Oxidy dusíka sa rozpúšťajú vo vode, chemickou reakciou vzniká zmes kyselín, ktoré v ľudskom organizme spôsobujú vznik nitrátov a nitridov, ktoré ničia krvné častice. Postihnutý upadne do bezvedomia.

Príznaky: bolesť hlavy, rozšírené cievy - organizmus sa snaží zvýšiť krvný obeh, kolísanie krvného tlaku, malátnosť.

Stanovenie NO_x/NO₂

Varovaním pri úniku oxidu dusičitého je jeho červenohnedá farba a štiplavý zápach. Pri prvom spozorovaní týchto javov je nutné zamedziť ďalšiemu vdýchnutiu a úniku týchto látok.

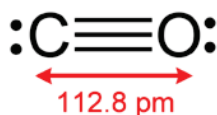
Emisie oxidu dusíka možno stanoviť najlepšie analýzou odpadových plynov a následne výpočtom zo zistenej koncentrácie a objemu vypusteného plynu.

Oxidy dusíka je možné stanoviť niekoľkými analytickými metódami:

Pomocou manuálnych metód. Používa sa fotometrické stanovenie oxidu dusíka po ich prevedení na NO₂ alebo dusičnany vo vhodnom absorpčnom roztoku. Ďalšou možnosťou je coulometrická metóda.

- Pomocou inštrumentálnych on-line metód mobilných prístrojov. Pre inštrumentálne stanovenie sú najčastejšie využívané zariadenia založené na stanovení obsahu oxidu dusíka pomocou chemoluminiscencie. Zariadenia tohto typu a všetky služby s meraním spojené ponúkajú bežne dostupné komerčné firmy.

4.9 Oxid uhoľnatý- CO



Štruktúrny vzorec oxidu uhoľnatého

Oxid uhoľnatý (CO) je bezfarebný, jedovatý, nedráždivý plyn bez chuti, farby a zápachu o niečo ľahší ako vzduch. Je zápalný a reaguje so silnými oxidantmi (napr. fluoridom chloritým alebo lítium). Reaguje s hemoglobínom za vzniku karbonylhemoglobínu (COHb). Afinita hemoglobínu k oxidu uhoľnatému je viac ako 200 (niektorá literatúra udáva 240 až 300) krát vyššia než ku kyslíku, preto

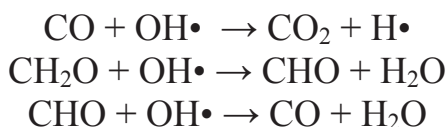
pôsobí už v malých koncentráciách, brzdí až zastavuje oxidačné procesy v organizme.

Hlavná časť CO vzniká v atmosfére pri oxidácii metánu, pri rozklade chlorofylu a pri fotooxidácii terpénov. Z prírodných zdrojov prispieva k celkovému množstvu CO vulkanická činnosť, lesné požiare a bakteriálna činnosť v oceánoch. Antropogénnou činnosťou sa dostáva do ovzdušia od 350 až 600 miliónov ton CO za rok.

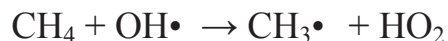
K najvýznamnejším emisným zdrojom patrí nedokonalé spaľovanie, napr. v automobiloch, v priemysle, spaľovniach a teplárňach a nedokonalé horenie organických látok s obsahom uhlíka. Treba podotknúť, že odhady emisií v ovzduší sa líšia a závisia od dokonalosti bilančných modelov a voľby vstupných údajov.

CO sa vyskytuje vo veľkom množstve plynov napr. vo svietiplyne v množstve 4 až 11 %, v koksárenských plynoch 7 %, generátorových plynoch 27 až 29 %, motorových výfukových plynoch 4 % až 8 % (môžu až 36 %), banských plynach až 50 %, pri výrobe karbidu vápnika vzniká 60 až 70 % CO atď. Patrí k jednému z najrozšírejších a najbežnejšie distribuovaných plynov znečisťujúcich ovzdušie.

CO patrí k fotochemicky aktívnym plynom prispievajúcim nepriamo k skleníkovému efektu atmosféry. Je evidovaný ako prekursor ozónu, pretože ovplyvňuje vznik a rozpad ozónu v troposfére. Odhady času zotrvania v atmosfére sa líšia, predpokladaná je doba v rozsahu od 0,1 až 0,3 roka (niektoré zdroje uvádzajú 1 mesiac až 5 rokov) a závisí tiež od rýchlosti odstraňovania oxidu uhoľnatého z atmosféry. Proces pravdepodobne prebieha prostredníctvom oxidácie CO niektorými zložkami prítomnými v ovzduší napr. OH• radikálmi:



OH• radikály sú dôležité nielen pri odstraňovaní, ale aj pri tvorbe CO, takže ich obsah v troposfére môže ovplyvňovať celkové množstvo atmosférického oxidu uhoľnatého. Reagujú s metánom a ostatnými organickými radikálmi za vzniku CO:



Výskyt CO v ovzduší:

Prirodzená koncentrácia CO v ovzduší sa nachádza v rozmedzí od 0,01 až 0,23 mg/m³ (0,01 až 0,20 ppm). Koncentrácia v priemyselných oblastiach závisí od meteorologických podmienok a intenzite dopravy. Je výrazne premenlivá od času a vzdialenosti od zdroja. Jeho priemerná 8 hodinová koncentrácia je všeobecne menšia ako 20 mg/m³ (17 ppm), hoci sú občas zaznamenané koncentrácie vyššie ako 60 mg/m³ (53 ppm).

Oxid uhoľnatý vzniká hojne v interiéroch v spaľovacích zariadeniach bez odťahu a s obmedzeným prístupom vzduchu najmä ak sú tieto využívané v málo vetraných miestnostiach.

Predpokladá sa zvýšená profesionálna expozícia oxidom uhoľnatým v prípade dopravných alebo hliadkujúcich policajtov, požiarnikov, zamestnancov garáží, pracovníkov v metalurgickom, ropnom, plynárenskom a chemickom priemysle. Niekedy sú expozície významné, napr. môže presiahnuť 115 mg/m^3 , niekedy až 570 mg/m^3 napr. v garážach.

Účinky CO na zdravie človeka

Pretože oxid uhoľnatý nepreniká cez kožu, jedinou dôležitou expozičnou cestou je inhalácia. Prvoradý význam oxidu uhoľnatého majú jeho toxické účinky cez kožu. Patrí k najrozšírenejším jedom. Pri vdychovaní sa absorbuje do pľúc a opätovne sa viaže na krvné farbivo, pričom vzniká karboxylhemoglobín. CO má 200, niektoré zdroje uvádzajú 240 až 300 krát väčšiu afinitu ku krvnému farbivu ako kyslík.

Faktorom pri absorpcii a vylučovaní CO je jeho hladina vo vzduchu, množstvo karboxylhemoglobínu v krvi, trvanie expozície a intenzita pľúcnej ventilácie. V súvislosti s expozíciami, ktoré vyvolávajú koncentrácie karboxylhemoglobínu v krvi nižšie ako 10 % boli popísané nasledovné typy účinkov :

- srdcovo-cievne účinky,
- poruchy CNS,
- fibrinolytické účinky,
- perinatálne účinky.

Hypoxia spôsobená CO vedie k deficitným funkciám na citlivých orgánoch a tkanivách ako mozog, srdce, vnútorné steny ciev a krvných doštičiek. Čo sa týka účinkov na srdcovo - cievny systém bolo aj v prípade zdravých mladých ľudí jasne preukázané zníženie pracovnej kapacity pri maximálnej fyzickej záťaži v dôsledku príjmu kyslíka už pri koncentráciách karboxylhemoglobínu nad 5 %.

Pri zvyčajnejších úrovniach expozície CO vo vonkajšom prostredí vyvolávajú obavy niektoré účinky na srdcovo-cievny systém (napr. zhoršenie symptómov angíny pectoris počas fyzickej záťaže), ku ktorej dochádza u menšej, napriek tomu však početnej skupine obyvateľstva a je tým pádom pokladaná za rizikovú skupinu s predpokladanou koncentráciou 2,9 až 4,5 %. Pri koncentráciách na 5 % j. COHb je popísané zníženie zrakových schopností a pozornosti, väčší počet omylov pri počítaní a písaní, horší odhad času a zhoršenie pri riadení motorových vozidiel.

Sú zaznamenané účinky CO na periférne nervy, zažívací systém a na žľazy s vnútornou sekréciou. Vyššia koncentrácia karboxylhemoglobínu môže viesť k ďalším sekundárnym efektom napr. k poklesu pH v krvi a zmenám pri fibrinolýze. Sú popísané perinatálne efekty ako znížená váha pri narodení a postnatálny retardovaný vývoj.

Vo všeobecnosti je možné konštatovať, že 5-10 % COHb sa prejavuje bolesťami hlavy a únavou. Okrem pacientov s angínou pectoris alebo s obštrukciou koronárnych artérií existujú aj ďalšie rizikové skupiny ohrozené zvýšeným rizikom na zdravie človeka počas expozície CO.

Akútna otrava môže vzniknúť pri náhlom a veľkom zvýšení koncentrácie CO v inhalovanom vzduchu a môže spôsobiť smrť už počas niekoľkých sekúnd. Pri

hodnotách do 20 až 25 % COHb sa prejavuje bolesťami hlavy, hučaním v ušiach, závratmi a únavou.

Pri hodnotách 26 až 39 % sa pridružuje nevoľnosť, vracanie a svalová slabosť a výrazne sa predlžuje reakčný čas.

Pri obsahu COHb okolo 40 % sa prejavuje zmätenosť s poruchami vedomia, zrýchľuje sa dychová a pulzová frekvencia a pripájajú sa príznaky stenokardie. Koncentrácia nad 50 až 60 % a viac spôsobujú ťažkú asfyxiu až smrť. Väčšiu nádej na prežitie majú aj pri rovnako ťažkej otrave tí, ktorí boli vystavení krátkodobému účinku pri vyššej koncentrácii CO než tí, ktorí boli vystavení dlhodobému účinku pri nižších koncentráciách CO.

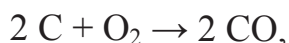
Následne sa môže objaviť poškodenie obličiek alebo pečene. Zároveň, alebo s časovým odstupom sa môže objaviť aj edém pľúc, zápal pľúc, poruchy srdiečného svalu, najmä však poruchy nervového a psychického rázu, ktoré môžu vymiznúť v priebehu niekoľkých mesiacov, niekedy však zostanú natrvalo.

Chronická otrava je sporná. Problémy majú neurčitý charakter s prejavujúcimi sa symptómami ako: bolesť hlavy, hučanie v ušiach, pocit tlaku na prsiach závrate, únava, zábudlivosť niekedy zažívacie problémy a vyrážky. Pozornosť treba venovať aj skutočnosti, že takýmto druhom otravy by museli trpieť hlavne fajčiari, ktorí dym vdychujú (1 cigareta obsahuje 50 až 100 ml CO).

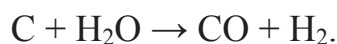
Časť problémov a chorôb (ischemická choroba srdca), ktoré fajčenie prináša sa dajú pripísať CO. Uvádza sa, že pri fajčení môže byť obsah karbonylhemoglobínu v krvi niekedy viac ako 15 %. Nebezpečná je kombinácia účinkov CO, alkoholu a liečiv. Vysoké koncentrácie môžu spôsobiť bezvedomie až smrť. V prípade dlhodobej expozície môže CO vyvolať poruchu CNS, srdcovo-cievne ochorenia a tiež negatívne ovplyvniť účinky na schopnosť reprodukcie, CNS, srdcové ochorenia a iné.

Príprava CO

Oxid uhoľnatý sa pripravuje spaľovaním uhlíka s malým množstvom kyslíka:



prípadne reakciou vodných pár s uhlíkom pri vysokých teplotách (príprava vodného plynu):



V nepatrnom množstve vzniká aj metabolickými procesmi v živých organizmoch, a preto je obsiahnutý v stopových množstvách vo vydychovanom vzduchu z pľúc. S kyslíkom sa prudko zlučuje (horí modrým plameňom) na oxid uhličitý za uvoľnenia značného množstva tepla. V zmesi so vzduchom, obsahujúci od 12,5 až 74,2 % oxidu uhoľnatého vybuchuje.

Dopad CO na atmosféru

Oxid uhoľnatý má nekontrolovateľný dopad na atmosféru aj kvôli zvyšovaniu koncentrácie metánu a zväčšovaniu ozónovej diery kvôli zreagovaniu chemických prvkov s ostatnými prírodnými prvkami v atmosfére.

Oxid uhoľnatý sa vytvára počas nedokonalého spaľovania paliva. Oxid uhoľnatý sa samovoľne oxiduje na stabilnejšiu formu oxidu uhličitého. Oxid uhoľnatý sa v atmosfére nachádza iba krátku dobu. Vzhľadom na svoju jedovatosť je jednou z významných ekologických škodlivín.

K významnému uvoľneniu oxidu uhoľnatého došlo vo Východoslovenských železiarňach 27. októbra 1995. V blízkej obci Veľká Ida dosahovala koncentrácia oxidu uhoľnatého až 50 mg/m^3 , preto museli byť obyvatelia tejto obce evakuovaní. Usmrtených bolo 11 ľudí. Ozdravenie po akútnej otrave oxidom uhoľnatým môže nastať v priebehu niekoľkých dní, nervové alebo psychické poruchy trvajú dlhšie. V niektorých prípadoch dochádza aj k celoživotným poruchám. Podľa najnovších vedeckých výskumov môže človek kvôli oxidu uhoľnatému dostať rakovinu pohlavných orgánov.

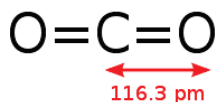
Stanovenie CO

Inštrumentálne metódy stanovenia oxidu uhoľnatého využívajú v prevažnej miere postupy infračervenej absorpčnej spektrometrie. V súčasnosti sa najviac využíva postupu nedisperznej spektrometrie (NDIR), avšak rovnako ako v prípade všetkých ostatných látok aktívnych v infračervenej oblasti spektra 1 sa v blízkej budúcnosti pre on-line stanovenie oxidu uhoľnatého presadí použitie FTIR.

V niektorých prípadoch sa používa aj neselektívnych termochemických analyzátorov. Pre stanovenie oxidu uhoľnatého v odpadových plynch zo stacionárnych zdrojov sa ako referenčnej metódy využíva nedisperznej infračervenej spektrometrie (NDIR) (EN 15058). Táto európska norma uvádza normovanú referenčnú metódu (NRM) odberu vzorky a stanovenia oxidu uhoľnatého v odpadových plynch vypúšťaných do ovzdušia potrubím alebo komínom.

Tejto normovanej referenčnej metódy sa používa pri jednorázovom meraní a pri kalibrácii alebo nastavenia automatizovaných meracích systémov (AMS) trvalo inštalovaných na komínoch a ďalej pre potreby riadiacich systémov a pre ďalšie účely.

4.10 Oxid uhličitý- CO_2



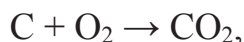
Štruktúrny vzorec oxidu uhličitého

Oxid uhličitý je atmosférický plyn tvorený dvoma atómami kyslíka a jedným atómom uhlíka. Jeho sumárny chemický vzorec je CO_2 . Je bezfarebný, nehorľavý, málo reaktívny, ťažší než vzduch.

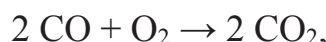
Vzniká ako produkt biologických procesov, napríklad dýchania a kvasenia a ako produkt horenia zlúčenín uhlíka vo vzduchu. Pri normálnom tlaku v neviazanej forme sa vyskytuje vo forme plynu, pri normálnom tlaku nestabilná pevná forma sa nazýva suchý ľad.

Oxid uhličitý, pri vyšších koncentráciách môže v ústach mať slabo nakyslú chuť.

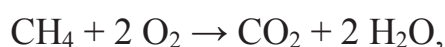
Vzniká reakciou uhlíka s kyslíkom (spaľovaním):



horením oxidu uhoľnatého (napr. svietiplynu):



alebo organických látok, napr. metánu:



a to vždy za vývinu značného množstva tepla.

Podobnými reakciami môžeme popísať i spaľovanie fosílnych palív a biomasy. Je tiež produktom dýchania väčšiny živých organizmov, kde je spolu s vodou konečným produktom metabolickej premeny živín obsiahnutých v potrave živočíchov.

V laboratóriu sa väčšinou pripravuje reakciou uhličitanov, predovšetkým uhličitanu vápenatého so silnými kyselinami napr. chlorovodíkovou:



Priemyselne sa vyrába tepelným rozkladom (žíhaním) vápenca (uhličitanu vápenatého):



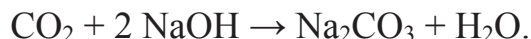
Po chemickej stránke je oxid uhličitý veľmi stály a ani pri veľmi vysokých teplotách nad 2000 °C sa nerozkladá. Vo vode sa ľahko rozpúšťa, pričom sa pri tom sčasti (asi z 0,003 %) zlučuje s vodou na kyselinu uhličitú:



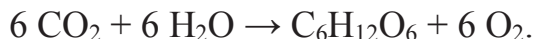
Oxid uhličitý reaguje so silnými hydroxidmi za vzniku solí, ktoré sa vyskytujú vo dvoch formách, ako uhličitany a hydrogénuhličitany (starším názvom kyslé uhličitany); napr. s hydroxidom sodným vzniká buď hydrogénuhličitan sodný:



alebo pri väčšom množstve hydroxidu uhličitan sodný:



V zelených rastlinách je oxid uhličitý asimilovaný v procese zvanom fotosyntéza za katalytického pôsobenia chlorofylu a dodávky energie vo forme svetelných kvánt na monosacharidy podľa celkovej rovnice:



Spaľovanie sacharidov v tele živočíchov (a rastlín v noci) je opačným chemickým procesom (podobne ako kvasenie cukrov pôsobením kvasiniek).

Pri geologickom vývoji planetárnych telies hrá v chemizme oxidu uhličitého významnú rolu rovnováha medzi oxidom uhličitým a oxidom kremičitým podľa vzťahu:



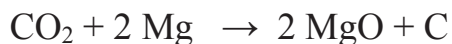
Za bežných teplôt panujúcich na Zemi je táto rovnováha posunutá takmer úplne vľavo, takže veľké množstvo oxidu uhličitého je viazané v uhličitanových horninách. Ak stúpne teplota zhruba nad 350 °C, rovnováha sa vychýli takmer úplne vpravo a oxid kremičitý vytlačí z hornín oxid uhličitý, ktorý prejde do atmosféry. Týmto mechanizmom sa vysvetľuje veľmi hustá atmosféra planéty Venuše, zložená prevažne z oxidu uhličitého.

Pri ochladení pod –80 °C mení plynný oxid uhličitý svoje skupenstvo priamo na pevné (desublimuje) za vzniku bezfarebnej tuhej látky nazývanej suchý ľad. Oxid uhličitý je nedýchatelný a vo vyšších koncentráciách môže spôsobiť stratu vedomia a smrť.

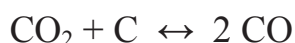
Oxid uhličitý je priemyselne ľahko dostupný plyn. Využíva sa ako:

- chemická surovina pre výrobu:
 - anorganických uhličitanov,
 - metanolu,
 - polykarbonátov,
 - polyuretánov,
 - karbamátov,
 - izokyanátov,
 - iných organických zlúčenín.
- hnací plyn a ochranná atmosféra pre potravinárske účely,
- súčasť perlivých nápojov,
- náplň snehových hasiacich prístrojov,
- chladiace médium (suchý ľad),
- v medicíne sa pridáva (do 5 %) ku kyslíku pre zvýšenie efektivity dýchania.

Za vysokých teplôt sa oxid uhličitý účastní i oxidačne - redukčných reakcií, kedy sa chová ako slabé oxidačné činidlo. Reaguje tak napr. s alkalickými kovmi alebo kovmi alkalických zemín:



Najdôležitejšou reakciou z tejto kategórie je vysokoteplotná redukcia oxidu uhličitého uhlíkom, ako sa uplatňuje najmä pri splynovaní uhlia a pri výrobe železa vo vysokých peciach:



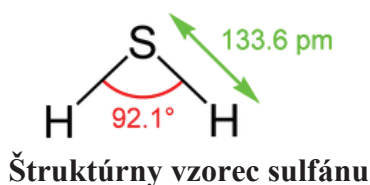
Stanovenie CO₂

Zďaleka najväčším zdrojom emisií sú spaľovacie procesy uhľkatých palív. Ohlasovací prah 100 000 000 kg, teda 100 000 ton ročne, je tak veľké množstvo, že pravdepodobne nebude mnoho iných procesov ako spaľovanie, pri ktorých by mohol byť tento prah prekročený.

Na odhad produkcie oxidu uhličitého spaľovaním možno použiť jednoduchý bilančný výpočet zo známeho spotrebovaného množstva paliva. Ako krajnú možnosť môžeme zvoliť palivo zemný plyn (metán, najmenší pomer C: H) a koks (prakticky čistý uhlík).

Obsah oxidu uhličitého v spalinách či emitovaných v ovzduší možno priamo merať s využitím mobilných prístrojov založených na infračervenej spektrometrii, prípadne na refraktometrii. Ďalšou možnosťou sú termické analyzátory a metódy spektrofotometrie a nefelometrie. Merania môžu zabezpečiť komerčné laboratória. Produkcia oxidu uhličitého je potom súčinom jeho koncentrácie a objemu vypusteného plynu.

4.11 Sulfán



Sulfán je bezfarebný plyn zapáchajúci po skazených vajciach. Je ťažší ako vzduch a ľahko sa skvapalňuje. Je dobre rozpustný v rôznych kvapalinách vrátane vody a alkoholu. Rozpúšťaním vo vode vzniká kyselina sulfánová, predtým nazývaná sírovodíková. Jej vzorec je rovnaký ako vzorec sírovodíka.

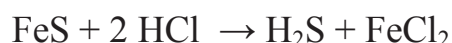
Je to slabá kyselina, tvorí soli dvojakeho typu - sulfidy (S²⁻) a hydrogénsulfidy (HS⁻). V baktériách, ktoré žijú v sopkách, nahrádza pri fotosyntéze vodu a vzniká tak pevná síra, ktorú baktérie vylučujú pod seba.

Sulfán sa môže tvoriť rozkladom organického materiálu (napr. pri výrobe bioplynu z ktorého sa často musí odstraňovať) a síranov pri nedostatku kyslíka.

Sulfán je najjednoduchšou zlúčeninou síry s vodíkom. Je to tiež najstálejšia a najdôležitejšia zlúčenina týchto dvoch prvkov. Je prvým členom homologického radu sulfánov. Všeobecný vzorec týchto zlúčenín je H_2S_n , takže napr. vzorec disulfánu je H_2S_2 , trisulfánu H_2S_3 atď.

Soli zodpovedajúcich kyselín sa nazývajú polysulfidy.

Sulfán sa pripravuje reakciou sulfidu železnatého s kyselinou chlorovodíkovou alebo ho môžeme pripraviť priamym zlúčením vodíka a síry:

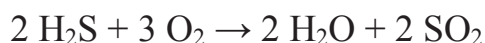


Sulfid železnatý reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku sulfánu a chloridu železnatého.

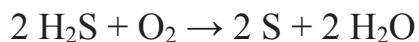


Vodík reaguje so sírou za vzniku sulfánu.

Rozlišujeme dva druhy spaľovania sulfánu, tzv. spaľovanie dokonalé t.j. za dostatočného prístupu vzduchu a spaľovanie nedostatočné t.j. za nedokonalého prístupu vzduchu. Dokonalým spaľovaním sulfánu vzniká oxid siričitý a voda:



Pri nedokonalom spaľovaní vzniká síra a voda:



Sulfán sa vyskytuje v sopečných plynch. Jedná sa o sopečný plyn, ktorý je vyvrhovaný pri sopečnej erupcii, pri silných erupciách sa môže dostať do pyroklastického oblaku až do stratosféry, kde sa spoločne so oxidom siričitým a vodnou parou podieľa na vzniku drobných kvapôčok kyseliny sírovej, tzv. aerosólu.

Tento aerosól je schopný pretrvať v stratosfére 2 až 3 roky a pôsobí ako veľmi efektívna zábrana pred dopadajúcim slnečným žiarením, čím pomáha v niektorých oblastiach otepľovať a v ďalších ochladzovať zemský povrch v závislosti na veľkosti častíc aerosólu.

Sulfán je prudko jedovatý, aj v menších dávkach môže spôsobiť smrteľné otravy (vrátane okamžitej smrti bez morfológických zmien). Jeho účinky sú podobné ako u kyanovodíka. Obe látky inhibujú enzým cytochróm C oxidázu a bránia tak tkanivám využívať kyslík. To sa prejavuje predovšetkým v CNS paralýzou dýchacieho centra.

Sulfán má dráždivý aj dusivý účinok. Dráždi dýchacie ústrojenstvo a oči (podráždenie sa objavuje pri dlhodobejšej expozícii už s koncentráciou 10,5-21,0 ppm). V očiach spôsobuje keratokonjunktivitídu, podráždenie dýchacieho traktu je najväčšie v jeho dolnej časti, môže viesť k edému pľúc. Pri koncentráciách 1000 -2 000 ppm sa sulfán rýchlo vstrebáva do krvi a spôsobuje najprv zrýchlené dýchanie, ktoré je neskôr vystriedané zástavou dychu. Vyššia koncentrácia okamžite paralyzuje dýchacie centrum. To bez resuscitácie (prípadne spontánnej obnovy dýchania) vedie k smrti udusením.

Pri koncentráciách 100-1000 ppm je najčastejšou príčinou smrti edém pľúc. Čuchom sú rozpoznateľné už koncentrácie 0,0005-0,13 ppm (podľa individuálnej citlivosti), avšak vysoké koncentrácie rýchlo paralyzujú čuchové bunky, preto zápach plynu stráca svoju varovnú funkciu.

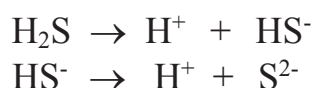
Sulfán a jeho iónové formy sú vo vodách nestabilné, pretože sa môžu oxidovať chemicky alebo biochemicky až na sírany. Vo vodách sa môžu trvale vyskytovať len v anaeróbnom prostredí, a sú preto dôkazom redukčných procesov prebiehajúcich vo vode (napr. pri eutrofizácii). Významne ovplyvňuje pachové vlastnosti vody a svojou toxicitou spôsobuje hromadné hynutie vodných živočíchov.

Chemická oxidácia sulfánu kyslíkom rozpusteným vo vode je zložitý proces. Medziproduktmi oxidácie sú pravdepodobne polysulfidy, siričitany, tiosírany a elementárna síra. Rýchlosť oxidácie závisí od hodnoty pH (pri hodnote pH nižšej ako 6 je veľmi nízka) a od prítomnosti katalyzátorov (Mn^{2+} , Ni^{2+} a Co^{2+}).

Zneškodnenie splodín sulfánu

Nadbytočný sulfán vedieme do hydroxidu sodného NaOH.

Sulfán je dobre rozpustný vo vode. Pri laboratórnej teplote sa v jednom objeme vody rozpustí dva a pol objemu sulfánu. Vzniká veľmi slabá kyselina sulfánová (sulfánová voda):



Sulfán na vzduchu horí modrastým plameňom. Produktmi horenia sú oxid siričitý a voda:

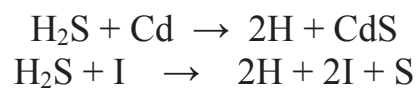


Stanovenie sulfánu

Najspoľahlivejšie, jednoduché a pomerne rýchle je stanovenie H_2S jodometrickou titráciou zachyteného CdS. Odobraté množstvo plynu možno voliť podľa obsahov H_2S v plyne tak, že titráciu je možné vykonávať s 0,05 N alebo 0,1 N roztokov bez separácie CdS.

Sulfán sa zavádza buď priamo do štandardného roztoku jódu a nadbytočný jód sa retitruje roztokom tiosíranu, alebo sa H_2S zo zmesi najskôr oddelí zrážaním roztokom octanu kademnatého alebo zinočnatého. Vzniknutý sulfid sa kyselinou

chlorovodíkovou rozloží späť na H_2S a príslušný chlorid. V konečnej fáze opäť reaguje H_2S s roztokom jódu, ktorého nadbytok sa stanoví tiosíranom:



5. Prostriedky chemického prieskumu a analýzy

V modernej dobe existuje veľké množstvo chemických látok a ich kombinácií, ktoré ľuďom pomáhajú alebo naopak škodia. Do druhej kategórie patria predovšetkým chemické bojové látky zaradené do skupiny zbraní hromadného ničenia. V súčasnej dobe hrozí, okrem ich použitia vo vojnovom konflikte, aj nebezpečenstvo aplikácie v chemickom terorizme.

Nikdy si nemôžeme byť istí akými látkami a kde nás teroristi prekvapia (zvyčajne na miestach s veľkým množstvom ľudí s obmedzeným priestorom k úniku).

Bojové chemické látky môžeme charakterizovať, ako vysoko jedovaté s rozsiahlymi priestorovými účinkami, ktoré sa môžu použiť v plynnom, kvapalnom alebo vo forme aerosólu (disperzná sústava obsahujúca kvapalné alebo pevné častice rozptýlené v plyne).

Jedným z najdôležitejších úloh jednotiek hasičského a záchranného zboru (HaZZ), civilnej ochrany (CO) u mimoriadnej udalosti je vykonanie prieskumu miesta zásahu. Pri vykonávaní prieskumu musí veliteľ zásahu získať okrem iného informácie o prítomnosti nebezpečných látok a predmetov, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť priebeh vykonávaných činností. Podľa výsledku prieskumu je uskutočnený zásah, na ktorom závisí záchrana osôb, zvierat a majetku, ale i bezpečnosť zasahujúcej jednotky.

Chemický prieskum, ktorý vstupuje do popredia pri udalostiach s únikom nebezpečnej chemickej látky, je definovaný ako súbor činností vedúcich k detekcii, charakterizácii, identifikácii alebo k stanoveniu nebezpečných priemyselných látok alebo bojových otravných látok v terénnych podmienkach v prípade ich úniku do životného prostredia a v interpretácii nameraných údajov a ďalších zistených okolností, s cieľom identifikovať charakteristické nebezpečenstvo, stanoviť rozsah mimoriadnej udalosti, znížiť mieru možného rizika a ochranu zasahujúcich osôb.

Základným cieľom chemického prieskumu je potvrdiť alebo vylúčiť možnú prítomnosť nebezpečných chemických látok na mieste zásahu, a ak je to možné zistiť ich množstvo alebo koncentráciu vo vzduchu, vode alebo v pôde. Pre praktické vedenie zásahu má hlavný význam porovnanie nameraných údajov na mieste udalosti sa zákonom stanovenými limitmi koncentrácie nebezpečných látok v danom prostredí alebo prípadné zistenie údajov o toxicite identifikovaných látok z niektorých ďalších zdrojov (havarijné a toxikologické databázy). Vždy musí byť kladený dôraz na objektivitu, správnosť a presnosť získaných výsledkov.

Pri incidente spojenej s únikom nebezpečnej látky je prvoradou úlohou chemického prieskumu urýchlene detegovať unikajúcu chemikáliu, určiť hranice kontaminovaného priestoru a navrhnúť postup likvidácie incidentu s následnou kontrolou účinnosti likvidačných a asanačných prác.

5.1 Detekčné a analytické prostriedky chemických toxických látok

Úroveň plnení uvedených úloh a cieľov chemického prieskumu závisí na správnej voľbe prostriedkov chemického prieskumu. Prostriedkov pre detekciu nebezpečných látok dnes trh ponúka veľké množstvo od špecifických na určitú látku, až po prostriedky nešpecifické, od prostriedkov manuálne ovládaných až po prostriedky plne automatizované.

Detekčné a analytické prostriedky sa podľa účelu ich budúceho použitia delia do niekoľkých základných skupín, a to na spektrometre, oximetre (detekčné prístroje na stanovenie kyslíka), explozimetre (detekčné prístroje pre stanovenie obsahu výbušných látok), toximetre (pre stanovenie obsahu konkrétnych chemických látok), multifunkčné detekčné prístroje, selektívne analyzátory na bojové otravné látky a prchavé organické pary, analytické prístroje, jednoduché detekčné prostriedky na bojové otravné látky, detekčné trubičky s nasávačom a trubičkové detektory, detekčné trubičky a indikátorové papieriky, súpravy pre odber vzoriek, termovízie, bezkontaktné teplomery a pyrometre.

Pri činnosti s detekčnými prostriedkami treba mať vždy na pamäti základné pravidlo správneho chemického prieskumu, a to, že nebezpečnú látku je možné spoľahlivo identifikovať až na základe troch nezávislých dôkazov, napr. dvoma nezávislými detekčnými metódami a ďalej napríklad charakteristickým zápachom alebo údajom z prepravnej dokumentácie.

Rozdelenie prostriedkov chemického prieskumu podľa princípu detekcie

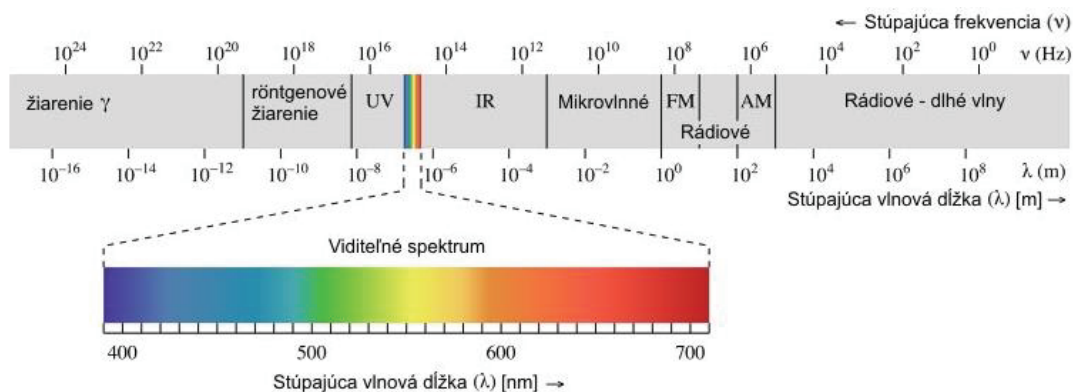
Detekčné prístroje pracujú na základe rôznych detekčných princípov. Pre správne použitie pri zásahu je nutné poznať aspoň hlavné rozdelenie a ich výhody, ale aj nevýhody.

Z hľadiska princípu detekcie sa prostriedky chemického prieskumu delia na prostriedky, ktorých základom sú:

a) Fyzikálne metódy - využívajú absorpcie elektromagnetického žiarenia, t.j. detektory pracujúce v röntgenovej, ultrafialovej, viditeľnej alebo infračervenej oblasti spektra.

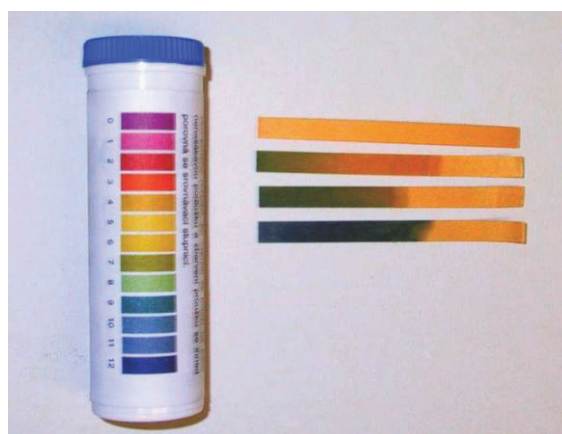
b) Fyzikálno-chemické metódy - využívajú zmeny molekúl počas analýzy v dôsledku vplyvu rôznych efektov, ako je ionizácia molekúl UV žiarením, plameňom alebo žiaričmi, rozpad molekúl elektrónovou ionizáciou súbežne so separáciou jednotlivých iónov. Do tejto skupiny možno zaradiť aj elektrochemické senzory a polovodičové detektory.

Tieto prístroje alebo detektory sú veľmi citlivé a určujú väčšinou aj štruktúru analyzovanej látky. Iné prostriedky tejto skupiny využívajú horľavosť radu látok, pričom príslušné detektory sú založené na meraní zmeny odporu meradla vplyvom zvýšenej teploty za prítomnosti akejkolvek horľavej látky (tzv. explozimetre).



Obr.3 Spektrum elektromagnetického žiarenia

c) Chemické metódy - využívajú pre detekciu alebo stanovenie látky chemickú reakciu za vzniku farebnej zlúčeniny, ktorá charakterizuje prítomnosť hľadanej látky. Konkrétne vyhodnotenie sa potom vykonáva vizuálne alebo fotometrickými metódami.



Obr.4 Farebné chemické reakcie lakmusového papierika vplyvom zmeny pH

Na vyššie uvedeních princípoch pracujú bežne používané detekčné prostriedky. Schopnosť detekčného prostriedku identifikovať látku je preto vždy limitovaná vlastnosťami použitých senzorov. Jedná sa najmä o veličiny popisujúce citlivosť a správanie senzorov.

Výrobcovia väčšinou uvádzajú iba hlavné charakteristiky a pri konkrétnych údajoch o vlastnostiach senzorov odkazujú na originálne technickú dokumentáciu, často aj iného výrobcu.

Podľa druhu skúmanej vzorky životného prostredia sa prostriedky chemického prieskumu delia na prostriedky detekcie chemických látok v:

- ovzduší,
- vode a kvapalných vzorkách,
- pevných vzorkách.

Medzi uvedenými jednotlivými prostriedkami nemožno hľadať pevnú hranicu. Napríklad detekčné trubičky, určené výhradne pre detekciu látok v ovzduší, umožňujú v niektorých prípadoch tiež detekciu prchavých látok v pevných vzorkách využitím tzv. vzdušnej extrakcie (pomocou príslušenstva chemického detektora CHP-71 a iných pomôcok). Rovnako tak terénne prostriedky analýzy vody a kvapalných vzoriek väčšinou umožňujú aj analýzu pevných vzoriek pomocou extrakcie nebezpečnej látky do vhodného rozpúšťadla.

Z hľadiska vyhodnotenia odozvy prístroja a typu výstupného signálu sa prostriedky chemického prieskumu delia na:

1. Jednoduché detekčné prostriedky - sú vhodné pre rýchle meranie v teréne, pričom umožňujú okamžité rozhodnutie. Vo veľkej väčšine sú založené na chemických metódach, kedy nebezpečná látka reaguje s činidlom na vhodnom nosiči za vzniku farebného produktu, ktorého sfarbenie sa vyhodnocuje vizuálne.

K ich hlavným výhodám pre využitie na mieste mimoriadnej udalosti patrí rýchlosť merania, väčšinou relatívne nízka cena, malé rozmery a hmotnosť, nenáročnosť na údržbu a kvalifikáciu či preškolenie obsluhy. Nevýhodami potom sú nízka selektivita pre detegovanú látku, relatívne malá životnosť (doba expirácie väčšinou 1 až 3 roky), subjektivita vyhodnotenia, existujúce problémy hlavne za zníženej viditeľnosti a pri stanovení bojovej otravnej látky potom nízka presnosť, kedy sa pri vizuálnom vyhodnotení pohybuje neistota stanovenia až okolo 50 %.

2. Univerzálne detektory - sú také zariadenia, ktoré na základe určitého využitého princípu poskytujú kvantitatívny údaj charakterizujúci obsah chemickej látky v ovzduší. Využívajú merania na určitom všeobecnom princípe (napr. schopnosti ionizácie molekúl UV žiarením), ktorý poskytuje väčšie množstvo látok a všetky tieto látky sú tiež daným prostriedkom detegované.

K selektívnemu meraniu koncentrácie jednej určitej chemickej látky je možné využiť v tých prípadoch, kedy koncentrácia tejto látky v ovzduší výrazne prevažuje nad ostatnými látkami. K ich hlavným výhodám patrí relatívne nízka cena, jednoduchosť obsluhy a nenáročnosť na kvalifikáciu obsluhy, väčšinou vysoká rýchlosť aj dostatočná presnosť merania.

Hlavnou nevýhodou je nutnosť kalibrácie prístroja a nešpecifickosť na určitú látku. Pri stanovení koncentrácie látok v ovzduší je dosahovaná neistota stanovenia do 10 %.

3. Analyzátory - sú plne automatizované prístroje používané na stanovenie a niekedy i pre identifikáciu nebezpečných látok. Všeobecne sa skladajú z detekčných prvkov, vyhodnocovacej (pamäťovej) a zobrazovacej jednotky a zdroja napájania.

Analyzátory môžeme rozdeliť na tri skupiny, a to na:

- Univerzálne analyzátory, ktoré merajú hodnotu určitej vlastnosti prostredia a v závislosti na jej zmene je možné stanoviť množstvo látky. Typickým príkladom sú fotoionizačné detektory a explozimetre.



Obr.5 Fotoionizačný detektor MiniRAE 2000

Prístroje môžu na základe známych zákonitostí merať koncentráciu známej látky v prostredí po nastavení príslušných korekčných faktorov. Pri meraní je však nutné počítať s možným vplyvom ostatných látok v zmesi. K presnému selektívnemu meraniu koncentrácie jednej určitej látky je možné prístroje využiť v prípadoch, keď koncentrácia tejto látky výrazne prevažuje nad ostatnými. Tieto prístroje tvoria bezpochyby najpočetnejšiu skupinu prostriedkov chemického prieskumu a sú veľmi dobre využívané pri vyhľadávaní zdroja úniku chemickej toxikkej látky.



Obr. 6 Explozimeter Oldham EX2000

- Selektívne analyzátory, ktoré selektívne merajú koncentráciu určitej dopredu nastavenej nebezpečnej látky a sú schopné ju dlhodobo monitorovať, a to aj v zmesi s inými plynmi a parami (na rozdiel od detektorov univerzálnych), sú vybavené väčšinou elektrochemickými sondami napr. na oxid uhoľnatý.

Selektívny analyzátor meria alebo monitoruje selektívne koncentráciu určitého nastavenia nebezpečnej látky, a to aj za podmienok, kedy je táto látka v ovzduší v zmesi s inými plynmi a parami.

Okrem meraní koncentrácie sú teda selektívne analyzátory schopné aj identifikovať príslušné látky v ovzduší, avšak nemožno nimi vykonať identifikáciu úplne neznámej látky.

Podmienkou selektívneho merania určitej nastavenej látky je taká charakteristika alebo vlastnosť látky, ktorá je proti ostatným látkam rozdielna.

Takýchto princípov existuje veľké množstvo, ale pre samotnú konštrukciu selektívnych analyzátorov sú najpočetnejšie využívané tieto:

- meranie elektrochemického potenciálu – elektrochemické snímače,
- absorpcia v infračervenej alebo UV oblasti spektra - infračervené a UV analyzátory a snímače,
- meranie sfarbenia vrstvy sorbentu vo viditeľnej oblasti spektra - analyzátor na optoelektronickom princípe,
- ionizácia molekúl žiaričmi a meranie pohyblivosti iónov - spektrometre pohyblivosti iónov.

Selektivitu analyzátorov nemožno v žiadnom prípade preceňovať alebo ju považovať za absolútnu.

Rušivé vplyvy iných látok môžu mať niekoľko dôvodov:

- niektorá z meraných látok je prítomná vo vysokej koncentrácii, a tak ovplyvňuje merania látok o nízkej koncentrácii, s týmto javom je možné sa stretnúť predovšetkým u elektrochemických snímačov,
- analyzovaná látka poskytuje ión, ktorého pohyblivosť v elektrickom poli môže byť zhodná s pohyblivosťou rušivého iónu, tak môžu napr. niektoré chlórované uhľovodíky vyvolať na spektrometri pohyblivosti iónov falošný signál detekcie yperitu,
- analyzovaná látka vykazuje v infračervenom spektre absorpčné pásy, ktorých poloha je totožná s pásmi rušivej látky,
- analyzovaná látka poskytuje rovnakú farebnú reakciu ako interferujúce látky, výsledkom sú nespoľahlivé výsledky na analyzátore založených na optoelektronickom princípe.

Tradičným predstaviteľmi selektívnych analyzátorov sú prístroje pre elektrochemické snímače.

Dodávajú sa v rôznych prevedeniach a verziách. Tými najjednoduchšími sú jednoplýnné prenosné analyzátory, ktoré umožňujú meranie koncentrácie jedného zvoleného plynu. Väčšinou sú konštruované ako variantne s vymeniteľným elektrochemickým snímačom. Po vložení príslušného snímača sa automaticky nastaví kalibrácia prístroja na zodpovedajúcu látku.

Súčasný jednoplýnný analyzátor sa vyznačuje malou hmotnosťou a rozmermi a býva vybavený osvetleným displejom, akustickým, optickým a vibračným alarmom a možnosťou pripojenia k PC. Príkladom takýchto prostriedkov sú prístroje TX 2000 alebo GasAlert Extreme. Medzi ne patria aj prostriedky jednorazové bez údržbové, ktoré môžu merať nepretržite koncentrácie nebezpečných látok po určitú dobu bez potreby kalibrácie a údržby, napríklad detektor GasAlert100 pre elektrochemické snímače na sulfán a oxid uhoľnatý je určený k prevádzke po dobu 100 dní alebo GasAlertClip Extreme k meraniu koncentrácie sírovodíka, oxidu uhoľnatého a oxidu siričitého alebo kyslíka po dobu 2 rokov.



Obr.7 Prístroj TX 2000

Širšie uplatnenie potom nachádzajú multidetektory plynov. Umožňujú súčasné meranie viacerých plynov a najčastejšie sú založené na kombinácii univerzálneho snímača na horľavý plyn (katarometer) a vymeniteľných elektrochemických snímačov na toxické látky. V rôznych prevedeniach sa potom ešte objavuje kombinácia s infračerveným snímačom na oxid uhličitý. Multidetektor v najbežnejšej konštrukcii meria simultánne koncentrácie štyroch rôznych plynov. Prístroje tohto typu sú napríklad QRAE Plus, prostriedky rady ToxiRAE, BM 22 Plus, GasAlertMax, GasAlertMicro, GasAlertMicro 5 (súčasne meria 5 plynov), TRIPLE Plus, analyzátory série RM a série 4000 a iné.

Popri tradičnej konštrukcie spočívajúcej v kombinácii univerzálneho katarometra a vymeniteľných elektrochemických snímačov na toxické látky je zaujímavým vývojovým trendom spojenie týchto senzorov s fotoionizačným detektorom v prostriedku GasAlertMicro 5 PID.

Niektoré typy prístrojov sú vyrábané aj ako súčasť rozsiahlejších monitorovacích systémoch, t.j. v spojení s poplachovou ústredňou (detektor CTX 300). Na uvedených princípoch sú však vyrábané tiež prístroje, umožňujúce súbežné meranie viacej plynov.



Obr.8 Prístroj CTX 300

Príkladom sú prístroje radu ANAGAS, ktoré sú určené na meranie oxidu uhoľnatého, kyslíka, sírovodíka, oxidov dusíka, chlóru, vodíka, oxidu uhličitého a kyanovodíka.



Obr.9 Multidetektor GAS Alert Micro 5 PID



Obr.10 Multimonitor plynov QRAE Plus

Z multiplynových prístrojov s elektrochemickými snímačmi je najviac rozšírený prístroj Multidetektor plynov MX21 Plus, ktorý umožňuje súčasne detegovať a merať koncentráciu až štyroch nebezpečných látok vo vzduchu, ktorých názov a hodnota koncentrácie sa zobrazuje na displeji.

Pre každý plyn je prístroj vybavený zameniteľným senzorovým blokom na elektrochemickom princípe. Výrobca ponúka celkom 26 senzorov na látky toxické, výbušné, oxid uhličitý a kyslík. Snímač na horľavé látky deteguje plyny v rozsahu 0 - 100% dolnej medze výbušnosti a súčasne umožňuje merať koncentráciu 30 predprogramovaných horľavých plynov a par.

Na diaľkový odber vzoriek je možné prístroj vybaviť ručným systémom alebo elektrickým čerpadlom. Vyhodnotenie na PC potom poskytuje rad informácií o priebehu zmien koncentrácie látky, maximálne dosiahnutej a priemernej

koncentrácie vrátane miesta a času meraní. Napriek značnému rozšíreniu sa prístroj prestal v roku 2005 vyrábať a bol inovovaný na model MX2100 s porovnateľnými užívateľskými vlastnosťami a podstatne menšími rozmermi.

Analyzátory založené na absorpcii v infračervenej alebo UV oblasti spektra sú väčšinou konštruované tak, že plyn je nasávaný do plynovej kyvety, kde sa zmeria vo vymedzenej oblasti vlnových dĺžok jeho spektrum a na základe intenzity absorpčného pásu prístroj vypočíta obsah látky v ovzduší.

Rovnako ako u predchádzajúceho typu analyzátora sa vyrábajú prístroje jednoplenné, ako napr. analyzátor oxidu siričitého AF21M-LCD, analyzátor ozónu O341M-LCD (oba druhy na princípe absorpcie UV žiarenia), analyzátor oxidu uhoľnatého CO11M-LCD, analyzátor oxidu uhličitého Airwatch 1750 (oba absorpcia IR žiarenia), alebo s kalibráciami voliteľnými medzi viacerými plynmi.

Príkladom je optický systém Sano vybavený detektorom s diódovým poľom, ktorý je určený na meranie koncentrácie oxidu siričitého, oxidov dusíka, ozónu, aromatických uhľovodíkov a ďalších látok a infračervený analyzátor MIRAN, na ktorom je možné voľiť z ponuky viacej ako 100 plynov a pár. Vo verzii MIRAN-Saphir potom umožňuje simultánne meranie piatich zvolených plynov.



Obr.11 Prístroj AF21M-LCD



Obr.12 Prístroj CO11M-LCD



Obr.13 Prístroj Airwatch 1750



Obr.14 Prístroj MIRAN-Saphir

- Multikomponentné analyzátory, ktoré popri stanovení koncentrácie a dlhodobého monitorovania nebezpečných látok umožňujú tiež identifikáciu látok neznámeho zloženia, v súčasnosti narastá trend využitia tzv. HAZMAT / First response Analysers - inteligentných prístrojov s vlastnou pamäťou, zabudovanou analytickou vyhodnocovacou jednotkou a databáz nebezpečných látok použiteľných pre získanie prvotných informácií pri zásahu.

Hlavnými výhodami využívania analyzátorov pri mimoriadnych udalostiach je vysoký komfort merania, možnosť nepretržitého monitorovania, ukladanie nameraných dát do pamäte, ich vyhodnotenie na PC, možnosť zapojenia akustického aj svetelného signálu pri dosiahnutí určitej koncentrácie, vysoká selektivita a iné.

K nevýhodám často patria veľmi vysoké obstarávacie náklady, značné nároky na údržbu a servis, nutnosť kvalifikovanej obsluhy.

Rozšírená neistota stanovenia sa pohybuje okolo 5 %.

Medzi uvedené druhy prostriedkov nemožno stavať pevné hranice. Rad bežných detektorov už dnes má niektoré prvky analyzátorov. Výber vhodného prostriedku na plnenie úloh chemického prieskumu závisí na požadovanej citlivosti, konkrétnej látke, frekvencii monitorovania a spôsobe prenosu informácií.

Je nutné si uvedomiť, že pre meranie v mieste udalosti a jeho okolí nemusí vždy drahý prístroj znamenať to najlepšie riešenie. Niektoré moderné plne automatizované analyzátory, hoci určené na stanovenie unikajúcej látky, merajú len do nízkych hodnôt koncentrácií, pretože sú určené na kontrolu životného prostredia, popr. môžu mať "meráciu nulu" nastavenú na pozadie, čo pri spustení merania po mimoriadnej udalosti, kedy v danom mieste koncentrácia nebezpečnej látky klesá, predstavuje dosahovanie záporných hodnôt koncentrácií. S takýmito prístrojmi potom nie je možné požiadavky chemického prieskumu naplniť.

K uvedeným skupinám prostriedkov chemického prieskumu a terénnej analýzy je nutné priradiť ešte prenosné a mobilné chemické laboratóriá. Sú určené k detailnejším a rozmanitejším analýzám v teréne. Spektrum vykonávaných analýz, laboratórnych operácií i spracovávaných vzoriek závisia na vlastnom vybavení týchto laboratórií detektormi, analyzátormi či terénnymi prístrojmi.

Medzi uvedené druhy prostriedkov nemožno stavať pevné hranice. Rad bežných detektorov už dnes má niektoré prvky analyzátorov resp. niektoré jednoduché detekčné prostriedky poskytujú kvantitatívny údaj o látke, čo by ich radilo medzi detektormi.

Výber vhodného prostriedku na plnenie úloh chemického prieskumu závisí na najmä na týchto faktoroch: požadovaná citlivosť, konkrétna chemická látka, frekvencia monitorovania a spôsob prenosu informácií. Je nutné si uvedomiť, že pre meranie v mieste chemického incidentu a jeho okolí nemusí vždy drahý prístroj znamenať to najlepšie riešenie.

Niektoré moderné, plne automatizované analyzátory, hoci určené na stanovenie nejakej chemickej látky, merajú len do nízkych hodnôt koncentrácií, pretože sú určené na kontrolu životného prostredia, príp. môžu mať "meráciu nulu" nastavenú na pozadie, čo pri začatí merania po incidente, kedy v danom mieste koncentrácia nebezpečnej látky klesá, predstavuje dokonca dosahovanie záporných hodnôt koncentrácií.

S takýmito prístrojmi potom nie je možné požiadavky chemického prieskumu v žiadnom prípade naplniť. Preto by úplnou samozrejmosťou pri výbere vhodného prostriedku mala byť spolupráca s odborníkmi.

5.2 Jednoduché detekčné prostriedky

Jednotlivé druhy prostriedkov sa líšia nosičom činidla, pričom najrozšírenejšími jednoduchými detekčnými prostriedkami sú systémy nasávače - detekčné trubičky, u ktorých je činidlo poskytujúce farebnú reakciu nanosené na nosiči. Vedľa toho sú známe tiež prostriedky s činidlom naneseným na papieri (detekčné papieriky) a na kriede (detekčné kriedy).

5.2.1 Nasávače

Nasávače sú zariadenia určené na presávanie vzduchu cez detekčné trubičky. K dispozícii sú manuálne alebo elektrické či elektronicky riadené. Pre potreby semikvantitatívneho (semikvantitatívny- popisujúci jav čiastočne kvantitatívne, v dohodnutej stupnici, bez presných čísiel a fyzikálnych alebo chemických jednotiek) stanovenia látok v ovzduší je nutné zásadne k detekčnej trubičke určitého výrobcu používať nasávač rovnakého výrobcu, aby bol zaistený požadovaný prietok vzduchu daným sorbentom. Ak vykazuje detekčná trubička príliš vysoký odpor, zreaguje látka s činidlom na začiatku stĺpca sorbentu. Ak je odpor detekčnej trubičky príliš nízky, presáva sa vzduch rýchlo sorbentom a látka reaguje s činidlom v celej dĺžke jeho stĺpca. V oboch týchto prípadoch sú výsledky semikvantitatívneho stanovenia málo alebo takmer nevyužiteľné.

Ďalšou podmienkou využitia detekčnej trubičky k semikvantitatívnemu stanoveniu nebezpečnej látky v ovzduší je dodržanie platnej doby jej expirácie. Ak je potrebné kombinovať detekčnú trubičku jedného výrobcu s nasávačom iného výrobcu, nemožno zamieňať nasávače rôznych konštrukcií a ďalej je nutné prispôbiť rýchlosť presávania vzduchu detekčnou trubičkou, s údajom požadovaným výrobcom danej trubičky.

K najrozšírenejším používaným nasávačom patrí Univerzálny nasávač U 66 (harmonikový ručný nasávač), nasávač Accuro (harmonikový ručný nasávač s počítadlom zdvihov umožňujúcim súčasné presávanie až piatich detekčných trubičiek) a Quantimeter 1000 (batériový nasávač, umožňujúci nastaviť podľa údajov na detekčnej trubičke požadovaný počet zdvihov; rýchlosť prietoku vzduchu trubičkou je riadená mikroprocesorom podľa jej daného odporu.

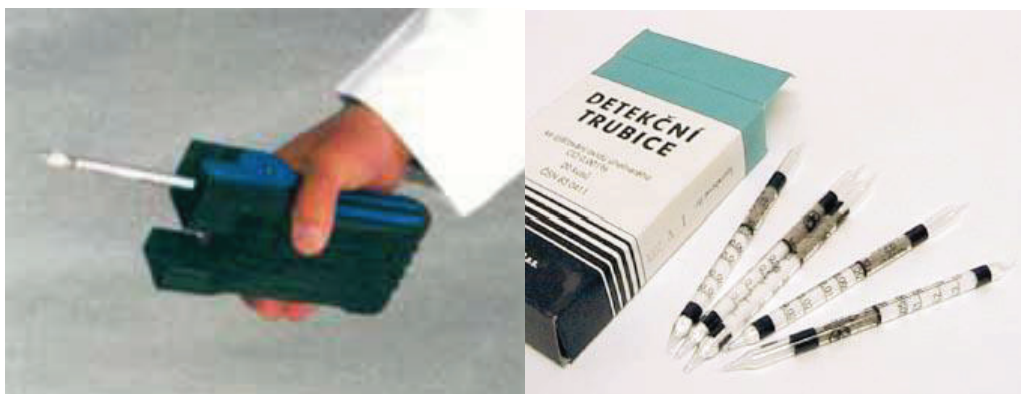
K najrozšírenejším nasávačom patria:

a) Univerzálny nasávač U 66 je harmonikový ručný nasávač.



Obr.15 Univerzálny nasávač U 66

b) Nasávač Accuro je harmonikový ručný nasávač fy Dräger s počítadlom zdvihov umožňujúci súčasné presávanie až piatimi detekčnými trubičkami.



Obr.16 Nasávač Accuro

c) Quantimeter 1000 je batériový nasávač pre detekčné trubičky fy Dräger, umožňujúci nastaviť požadovaný počet zdvihov (podľa údajov na detekčnej trubičke) a regulovať rýchlosť prietoku vzduchu trubičkou podľa jej odporu. Je určený aj pre použitie v prostredí s nebezpečenstvom výbuchu.

Tab.5 Technické charakteristiky Quantimetra 1000 (3)

Počet zdvihov	1 ... 199 alebo nepretržitý režim
Objem ml	100 ± 5%
Batérie (menovité napätie), V / kapacita Ah	6/1
Celkové rozmery, mm	180 × 165 × 62
Hmotnosť, kg	1,8



Obr.17 Prístroj quantimeter 1000

Ďalším prostriedkom jednoduchšej detekcie nebezpečných chemických látok je súprava DETEGAS, ktorá je určená pre mobilnú analytickú kontrolu ovzdušia a vody. Umožňuje detekciu dvanástich základných toxických látok: chlóru, oxidov

dusíka, oxidu siričitého, sírovodíka, sírouhlíka, formaldehydu, kyanovodíka, fosgénu, fluorovodíka, chloridu fosforitého, amoniaku a chlorovodíka. Súprava je založená na využití farebných chemických reakcií v detekčných trubičkách s tým, že vrstva silikagélu v detekčnej trubičke sa napúšťa roztokom činidla až tesne pred jeho použitím.

Činidlá dávkované v kapsule umožňujú jednoduchú prípravu reakčných roztokov rozpustením v príslušnom rozpúšťadle. Vzduch je trubičkami nasávaný ručným nasávačom U 66. Činidlá sú v súprave konzervované v pevnom stave, čím sa ich životnosť zvýši najmenej o 5 rokov. Kontrola vôd sa vykonáva pomocou kvapkových reakcií na indikátorových papierikoch, ktoré sa tiež pripravujú len pred vlastnou vykonanou analýzou impregnáciou papierových prúžkov roztokom vhodného detekčného činidla.

5.2.2 Detekčné trubičky

Detekčné trubičky sú zatavené sklenené trubičky s vrstvou silikagélu, na ktorom je nanosené vhodné detekčné činidlo, s ktorým detegovaná látka poskytuje farebnú reakciu. Styk kontaminovanej vzorky sa sorbentom je po otvorení trubičky zaisťovaný presávaním nasávačom. Pomocou tejto stupnice sa koncentrácia látky vo vzduchu odhaduje z dĺžky sfarbeného stĺpca trubičky, popr. sa u niektorých typov trubičiek koncentrácia odhaduje na základe počtu zdvihov nasávače nutného k sfarbeniu celého stĺpca sorbentu alebo len jeho určitej časti.

Pri umiestňovaní trubičky do nasávača podľa uvedenej šípky je treba mať na pamäti, že vzduch je nasávaný smerom do nasávača.

Najznámejšími výrobcami detekčných trubičiek sú fa Dräger (SRN), ktorá dodáva na trh okolo 160 druhov detekčných trubičiek, Hygitest (Bulharsko) so sortimentom okolo 50 druhov trubičiek, Kavalier Votice (ČR) s 8 druhmi trubičiek na základné priemyselné škodliviny, fa Auer (SRN) dodáva asi 40 druhov a fa Oritest Praha s 10 druhmi trubičiek na nebezpečné chemické látky.

Na každej detekčnej trubičke je uvedený názov látky pre ktorú je určená ďalej predpísaný počet zdvihov nasávača, smer presávania vzduchu je vyznačený šípkou (↑) a na niektorých sa nachádza stupnica pre semikvantitatívne stanovenie látky v koncentračných jednotkách.

Napriek veľkému množstvu vyrábaných trubičiek je však k ich výrobe využívané len okolo 30 reakčných princípov a mechanizmov. Z tejto skutočnosti vyplýva aj pomerne nízka selektivita trubičiek, na druhej strane je však toho možné využiť v praxi. Napr. v Armáde SR je k dispozícii veľké množstvo detekčných trubičiek na typicky vojenské otravné látky (yperit, sarín, kyanovodík, fosgén a iné). Vzhľadom na ich nešpecifičnosť je možné v HaZZ vypracovať metodiku ich použitia pre detekciu nebezpečných látok ako chlóru, chlorovodíka, oxidov dusíka, oxidu siričitého, fosfinu a iných.



Obr.18 Detekčné trubičky pre otravné látky

Detekčné trubičky sú sklenené alebo plastové trubice s vrstvou pevného sorbentu, na ktorom je buď nanesené vhodné detekčné činidlo, alebo na ktoré sa činidlo nanáša z ampulky po ukončení presávania vzduchu.

Rôzni výrobcovia dodávajú tiež svoje nasávače či už manuálne alebo elektrické, či elektronicky riadené. Nasávače sú zariadenia určené na presávanie vzduchu detekčnými trubičkami. Pre potreby semikvantitatívneho stanovenia látok v ovzduší je nutné zásadne k trubičke určitého výrobcu používať nasávačov rovnakého výrobcu, aby bola zaistená požadovaná dopravná rýchlosť vzduchu sorbentom.

Ak vykazuje detekčná trubička príliš vysoký odpor (t.j. nasávač nemá dostatočný podtlak), zreaguje látka s činidlom na začiatku stĺpca sorbentu. Ak je odpor trubičky príliš nízky (t.j. nasávač vykazuje vysoký podtlak), presáva sa vzduch príliš rýchlo sorbentom a látka reaguje s činidlom v celej dĺžke jeho stĺpca. V oboch týchto prípadoch sú výsledky semikvantitatívneho stanovenia nevyužiteľné.

Ďalšou samozrejmovou podmienkou využitia trubičky k semikvantitatívnemu stanoveniu nebezpečnej látky v ovzduší je dodržanie platnej doby jej predpísanej expirácie. Ak je potrebné kombinovať detekčnú trubičku jedného výrobcu s nasávačom iného výrobcu, nemožno zamieňať nasávače rôznych konštrukcií (balónikové alebo harmonikové) a ďalej je nutné prispôbiť rýchlosť presávania vzduchu trubičkou údajom požadovaným výrobcom danej trubičky.

Ďalšími príkladmi prostriedkov s činidlom naneseným na papieri sú bežne dostupné tzv. testovacie prúžky rôznych typov a výrobcov. Sú určené pre detekciu a semikvantitatívne stanovenie (na základe intenzity sfarbenia prúžka porovnaním s farebným etalónom) radu látok vo vode a vodných výluhoch.

Na účely detekcie nebezpečných chemických látok sa používajú hlavne prúžky na amoniak, dusičnany, dusitany, formaldehyd, chlór, kyanidy, peroxidy, sírany, siričitany a ióny ťažkých kovov.

Pomocou tejto stupnice sa koncentrácia látky vo vzduchu odhaduje z dĺžky sfarbeného stĺpca aktívnej náplne v trubičke, popr. sa u niektorých typov trubičiek koncentrácie odhaduje na základe počtu zdvihov nasávača nutného k zafarbeniu celého stĺpca sorbentu alebo jeho určitej časti.

Požiadavky na detekčné trubičky

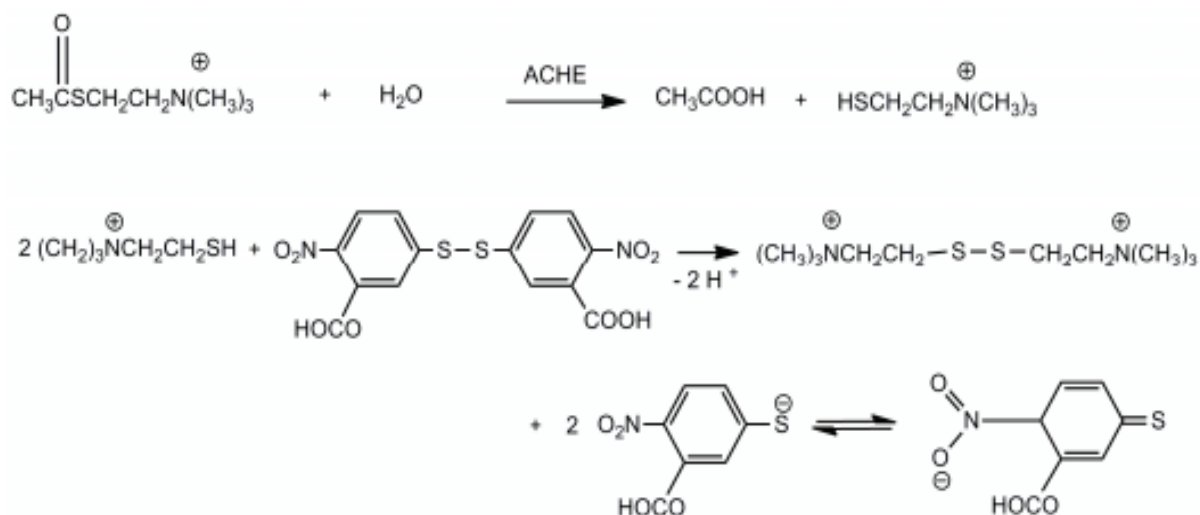
Vybraná analytická reakcia prebiehajúca v trubičkách musí byť sprevádzaná zreteľnou vizuálnou zmenou a preto sa s výhodou využívajú práve farebné reakcie. Sama farebná zmena by mala byť postrehnuteľná aj za zhoršenej viditeľnosti, prípadne v noci pri umelom osvetlení.

Všeobecne možno použiť neutralizačné reakcie spojené so zmenou sfarbenia vhodných acidobázických indikátorov s ostrým prechodom, oxidačno-redukčné reakcie, zrážacie reakcie, komplexotvorné reakcie a niektoré ďalšie reakcie organických činidiel a analytov. Špeciálnym prípadom je využitie cholinesterázovej enzýmovej reakcie, ktorej produktom sú kyseliny, tioly alebo iné látky. Pokiaľ tieto látky samy nie sú sfarbené, sú detegované farebnými reakciami. Použitá reakcia musí prebiehať rýchlo a umožniť dosiahnutie detekčného limitu, ktorý by mal byť nižší, ako je prahová toxická koncentrácia príslušnej otravnej látky, za dobu expozície dlhšej ako je čas potrebný na vlastnú detekciu trubičkou. Reakcie používané v detekčných trubičkách musia byť čo najmenej závislé na teplote a vlhkosti.

a) Trubička pre detekciu nervovoparalytických látok

Trubička používaná od polovice 90. rokov obsahuje dve vrstvy, indikačnú a porovnávaciu a dve ampulky naplnené tlmivým roztokom o pH 8 s prídavkom etanolu. Indikačná vrstva obsahuje bielu granulovanú celulózu s imobilnou a stabilizovanou acetylcholinesterázou, ktorá je izolovaná z mozgového tkaniva (*Sus scrofa f. Domestica*). Ako etalón slúži vrstva žltého drveného skla, ktoré obsahuje nanesený substrát (acetyltio)cholín jodid a chromogénne činidlo, kyselinu 5,5'-ditiobis(2-nitrobenzoovú).

Princípom detekcie je inhibícia acetylcholinesterázy, ktorá urýchľuje hydrolýzu substrátu. Pokiaľ nie je vo vzorke prítomná nervovoparalytická látka, objavuje sa na indikačnej vrstve žlté zafarbenie ako výsledok reakcie medzi hydrolytický uvoľneným tiocholínom a Ellmanovým činidlom. V opačnom prípade sa toto sfarbenie neobjaví, alebo sa objaví výrazne neskôr (kinetická metóda). Reakčná rovnica je uvedená na schéme:



Hydrolýza substrátu a reakcia tiocholínu s Ellmanovým činidlom

V niektorých prípadoch (napr. pri rozlíšení látok G a V) môžu byť užitočné aj klasické chemické metódy. V tomto ohľade najlepšie výsledky poskytuje tradičná aminoperoxidová metóda pre detekciu látok typu G.

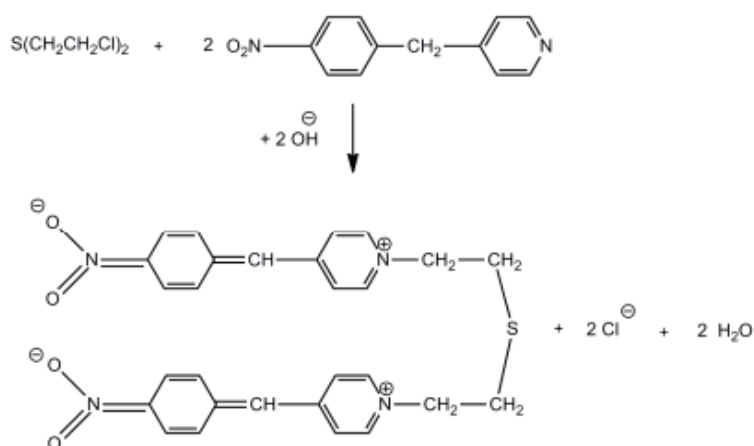
Princípom je reakcia látok typu G s peroxidom vodíka za vzniku peroxokyselín, ktoré oxidujú redoxné indikátory na zodpovedajúce farebné produkty. Na výrobu sa používa neškodný a z hľadiska detekcie rovnako vhodný N, N, N', N'-tetrametylbenzidín, na rozdiel od karcinogénnych látok, ktoré boli používané predtým.

b) Trubička pre detekciu sulfidického yperitu

Zistilo sa, že podstatou reakcie nie je tvorba komplexu s ťažkým kovom, ako to bolo využívané v minulosti. Nahradením chloridu alebo bromidu ortuťnatého v receptúre chloristanom horečnatým je indikačný efekt zachovaný.

Reakcia sulfidického yperitu s $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ a 4,4'-bis(dietylamino)benzofenónom v prostredí etanolu je približne rovnako citlivá ako pôvodný variant s ortuťnatou soľou, poskytuje jasne červené zafarbenie a je odolné aj voči pôsobeniu H_2S , AsH_3 , PH_3 , NO_x , dymu chloridu kovu a slnečného svetla. Skrátiť reakčný čas a znížiť detekčný limit možno ohrevom trubičky.

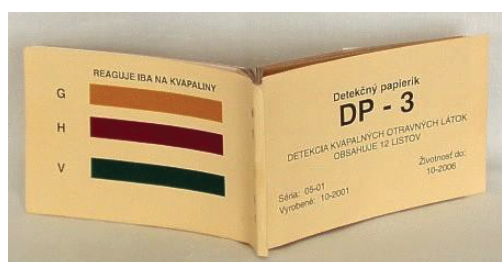
Princíp reakcie je uvedený na schéme:



Reakcia yperitu s 4 (4'-nitrobenzyl) pyridínom

5.2.3 Detekčný papier DP-3

Pre rýchly dôkaz prítomnosti nervových látok sa môžu použiť jednoduché detekčné prostriedky. K najjednoduchším patria detekčné papieriky a páskové detektory. Armáda SR je z tejto triedy detektorov vybavená detekčnými papierikmi DP - 3 a Detehitom, produktom českej proveniencie.



Obr.19 Detekčný papier DP-3



Obr.20 Zistené látky typu G a H na detekčnom papieri

Detekčné papieriky DP-3 sú určené na detekciu a rozlíšenie kvapalných bojových otravných látok nervovoparalytických a pľuzgierotvorných. Dodávajú sa v samolepiacom prevedení vo forme zošita s listami na vytrhávanie. Po dopade kvapiek bojovej otravnej látky na povrch papieriku dochádza k ich

vsakovaniu a reakcii s detekčným činidlom, pričom látky typu G, látky typu V a pľuzgierotvorné látky poskytujú odlišné sfarbenie (viď obrázok).

5.2.4 Detehit

Príkladom jednoduchého detekčného prostriedku, u ktorého je činidlo nanesené na textíliu, je tzv. detektor nervovoparalytických látok Detehit.



Obr. 21 Detehit

Jedná sa o plastický prúžok, na ktorého jednom konci je nalepený indikačný papier a na druhom konci vedľa seba biela detekčná a žltá porovnávacia tkanina. Princípom je biochemická reakcia, založená na inhibícii cholinesterázy.

Detehit umožňuje detekciu nervovoparalytických látok vo vode alebo vodnom extrakte, v ovzduší a na povrchoch. Detekcia je veľmi jednoduchá a spočíva iba v namočení detekčnej tkaniny do skúmaného roztoku, popr. namočení do vody a ponechanie po určitú dobu v kontaminovanej atmosfére alebo zotretie povrchu.

Potom sa prúžok prehne a indikačný papier sa pritlačí k detekčnej tkanine. V prípade prítomnosti nervovoparalytickej látky či iného inhibítora cholinesterázy (napr. organofosforové či karbamátové pesticídy) zostáva biela farba detekčnej tkaniny nezmenená. V opačnom prípade tkanina zožltne, na posúdenie zmeny sfarbenia sa porovnáva s porovnávacou tkaninou.

Súprava Detehit vykazuje vysokú citlivosť na nervovoparalytické látky v ovzduší rádovo 10^{-7} mg.dm⁻³, vo vode, vodných extraktoch 10^{-4} mg.dm⁻³ a na povrchoch 10^{-4} g.m⁻².

Príkladom prostriedku s činidlom naneseným na papieri sú bežne dostupné testovacie prúžky napr. Merckoquant fy Merck. Sú určené pre detekciu a semikvantitatívne stanovenie (na základe intenzity sfarbenia prúžku po porovnaní s farebným etalónom) radu látok vo vode a vodných extraktoch.

Firma dodáva prúžky na detekciu amoniaku, dusičnanov, dusitanov, formaldehydu, chlóru, kyanidov, peroxidov, síranov, siričitanov, iónov ťažkých kovov a pod.

Technické údaje

- maximálna citlivosť $5 \cdot 10^{-7}$ mg/l (v závislosti na látke a okolitom prostredí),
- doba detekcie pre $1 \cdot 10^{-5}$ mg/l vo vzduchu...2 min.,
- teplota skladovania od -40 do + 60 °C,
- pracovná teplota.....od 0 do + 40 °C,
- pri použití pri teplote pod 0 °C sa musí voda ohriať.

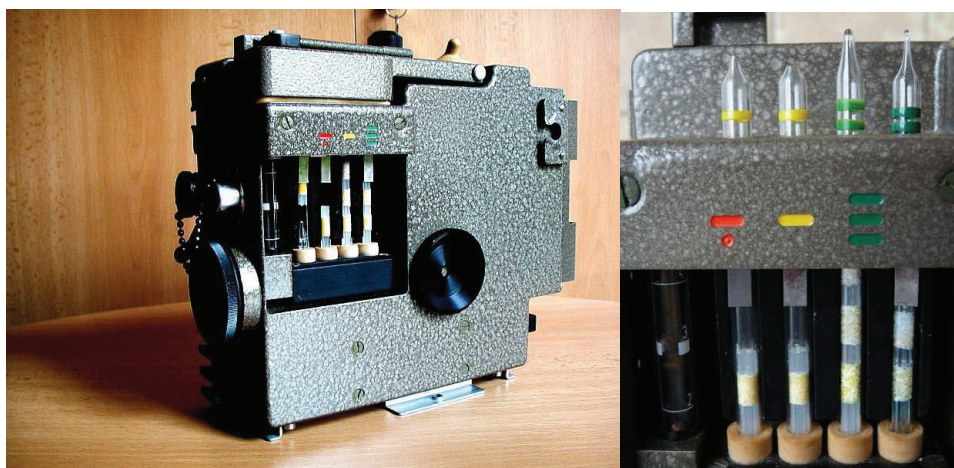


Obr.22 Testovacie prúžky Merckoquant

(<http://www.ictsl.net/analisisdeaguas/kitsanalisisrapidosmerck/merckoquant/>)

5.2.5 Chemický detektor CHP-71

Chemický detektor CHP-71 je ľahký prenosný nasávací prístroj určený k nepretržitému presávaniu vzduchu detekčnými trubičkami (trubičky na otravné látky typu V, sarín, soman, yperit, fosgén, difosgén, kyanovodík, chlórkyán a niektoré ďalšie nebezpečné látky). Prístroj je napájaný buď 4 monočlámkami alebo ho možno pripojiť k palubnej sieti vozidla.



Obr.23 Chemický detektor CHP-71

Technické údaje

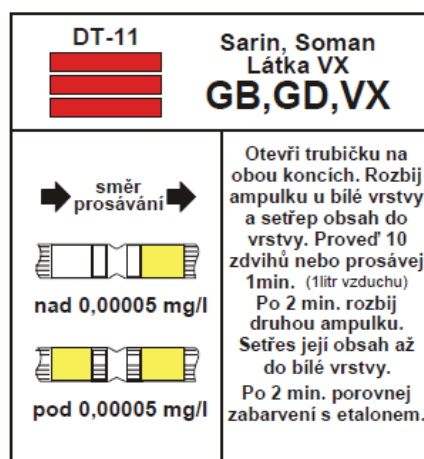
- hmotnosť prístroja.....3,3 kg
- hmotnosť celej súpravy.....4,2 kg
- prietok vzduchu.....3 l/min.
- napájanie vozidla.....12 V alebo 24 V

- napájanie sadou monočlánkov.....4 x 1,5 V
- doba prevádzky s 1 sadou monočlánkov....6 hodín

Chemický detektor CHP-71 a použitie detekčných trubičiek:

1.sarín, soman a látky typu „VX” v nebezpečných koncentráciách $5 \cdot 10^{-6}$ mg.l⁻¹ sa vykonáva takto:

- pripraví sa trubička s tromi červenými prúžkami,
- otvorenie trubičky na oboch koncoch,
- rozbitie ampulky u bielej vrstvy a strepanie obsahu,



Obr.24 Trubička pre zisťovanie nervovoparalytických látok

-pripravená trubička sa zasunie do komory CHP-71 a presáva sa po stanovenú dobu takto:

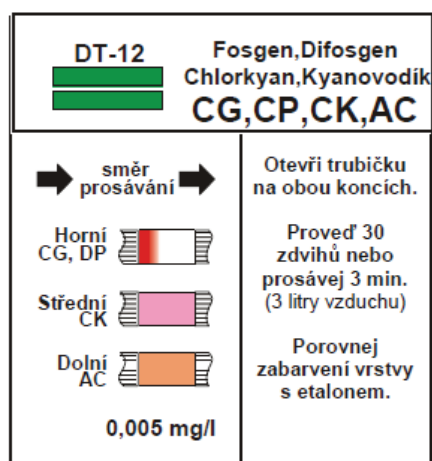
- CHP-71 ... 1 minúta,
- nasávač ... 10 zdvihov,
- objem vzduchu ... 1 liter.

Vyhodnotenie sa vykonáva takto:

- presávanú trubičku vyberieme z komory a čakáme 2 min., potom nasleduje:
- rozbitie druhej ampulky a jej strepanie do bielej vrstvy,
- za ďalšie 2 min. porovnáme s etalónom:
- pri sfarbení oboch častí do žltej farby je prítomnosť týchto látok negatívna.

2. Fosgén, difosgén, chlórkyán, kyanovodík v nebezpečných koncentráciách $5 \cdot 10^{-4}$ mg.l⁻¹ sa vykonáva takto:

- pripraví sa trubička s dvomi zelenými prúžkami otvorením na oboch koncoch,
- pripravená trubička sa zasunie do komory CHP-71 a presáva sa 180 s ,
- CHP-71 ... 3 minúty,
- nasávač ... 30 zdvihov,
- objem vzduchu ... 3 litre.



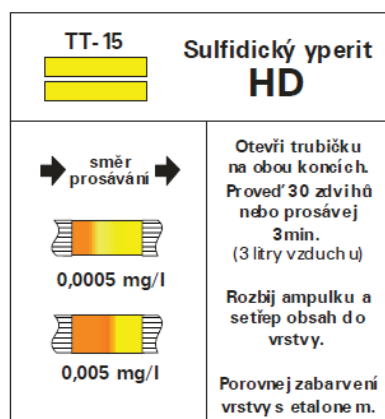
Obr.25 Trubička pre zisťovanie všeobecne jedovatých látok

Vyhodnotenie sa vykonáva takto:

- presávanú trubičku vyberieme z komory a porovnáme sfarbenie vrstiev s etalónom,
- pri sfarbení niektorej z častí podľa etalónu je prítomná príslušná látka v okolitej atmosfére.

3. Sulfidický yperit v nebezpečných koncentráciách $5 \cdot 10^{-4} \text{ mg.l}^{-1}$ sa vykonáva takto:

- pripraví sa trubička s dvomi žltými prúžkami otvorením na oboch koncoch,
- pripravená trubička sa zasunie do komory CHP-71 a presáva sa 180 s,
- CHP-71 ... 3 minúty,
- nasávač ... 30 zdvihov,
- objem vzduchu ... 3 litre.



Obr.25 Trubička pre zisťovanie yperitu

Vyhodnotenie sa vykonáva takto:

- presávanú trubičku vyberieme z komory a rozbijeme ampulku – jej obsah strepeme do vrstvy a porovnáme sfarbenie s etalónom,
- pri sfarbení náplne podľa etalónu je v okolitom prostredí prítomnosť tejto látky.

Nasávač U 66 a chemický detektor CHP-71 sú tiež využité ako nasávače v súpave pre detekciu nebezpečných látok v ovzduší ORI 217 (Oritest Praha).

5.2.6 Chemický detektor CHP-05 (ČR)

Chemický detektor CHP-05 je prenosný prístroj k zisťovaniu bojových chemických látok a vojensky významných priemyselných látok vo vzduchu, na teréne, terénnych predmetoch a na bojovej technike. Prístroj je prispôsobený pre použitie mimo vozidlo.

Celkový princíp CHP-71 a CHP-5 je podobný. Ich princíp spočíva v nasávaní vzduchu cez vstupný filter, ktorý ho zbaví hrubých nečistôt a kyslých pár. Vzduch ďalej prúdi do prietokomeru a ďalej do detekčných trubičiek, ktoré sa určujú podľa potreby a predpokladu výskytu otravných látok a výskyt sa určuje podľa etalónu umiestneného na škatuľke trubičiek.

Ak je potrebné zistiť zamorenie bojovej techniky, zeminy, či iného materiálu nasadí sa na prírodnú trubicu vstupného filtra špeciálny nadstavec v podobe dlhšej hadičky a lievika. Prístroj bol vyrobený a testovaný pre použitie v náročných podmienkach a preukázal, že zodpovedá príslušným vojenským normám a jeho samotné využitie je veľké.

Technické údaje prístroja

Rozmer vlastného prístroja: 230(d) x 82(š) x 161(v) mm,

Rozmer so zdrojovou skriňou: Li-Ion 230(d) x 82(š) x 210(v) mm,

Hmotnosť vlastného prístroja bez zdroja: 2,8 kg,

Hmotnosť prístroja so zdrojovou skriňou: Li-Ion 4,4 kg,

Celková hmotnosť s príslušenstvom: Max. 6 kg,

Obsluha: 1 osoba,

Napájanie prístroja: Zdrojová skriňa 15 V Li-Ion,

Doba prevádzky: 6 hodín nepretržite s plne nabitou zdrojovou skriňou.



Obr.26 Chemický detektor CHP-05
 (<http://www.defencecatalogue.cz>)

5.2.7 Detekčná súprava ORM-17. K (ČR)

Určenie

Detekcia prítomnosti OL a priemyslových škodlivín vo vode, vo vzduchu a na povrchoch vizuálnym vyhodnotením reakcií.

Hmotnosť: 5 kg

Obsluha: 1 zaškolená obsluha

Pracovné teploty: 0 až 50 °C



Obr.27 Detekčná súprava ORM-17. K
 (<http://www.defencecatalogue.cz>)

Tab.6 Základný - odporúčaný výber detekčných trubičiek pre zisťovanie priemyselných škodlivín (6)

Druh PT	Látka	Druh PT	Látka
DT 003...	Cl ₂	DT 010...	HCHO
DT 004...	NO _x		
DT 005...	SO ₂	DT 11...	GB, GD, VX, V _x
DT 006...	H ₂ S	DT 12...	CG, (DP), CK, AC
DT 007...	CS ₂	DT 13...	H, HD, HN
DT 008...	NH ₃	DT 14.1..	L
DT 009...	HCl	DT 16...	HN

5.2.8 Prenosné chemické laboratóriá

Na plnenie úloh v teréne sa vedľa jednoduchých detekčných prostriedkov využívajú prenosné laboratóriá či už vojenské pre charakterizáciu najmä bojových otravných látok (PCHL-54, PCHL-75 a PCHL-90) alebo iné pre charakterizáciu akékoľvek nebezpečné látky (napr. súprava Hazcat).

a) Prenosné chemické laboratórium PCHL-54 umožňuje vykonávať v ovzduší, na teréne, technike, vo vode a potravinách stanovenie bojových otravných látok, alkaloidov, solí ťažkých kovov, ďalej vykonávať elementárnu analýzu neznámych látok, sledovať stupeň dekontaminácie, vykonávať kvantitatívnu analýzu dekontaminačných látok s obsahom aktívneho chlóru a zisťovať úbytok aktivity cholinesterázy v krvi osôb podozrivých na kontamináciu organofosforovými látkami.



Obr.28 Prenosné chemické laboratórium PCHL-54

PCHL-54 je drevený kufrík vybavený činidlami, rozpúšťadlami, laboratórnym sklom a pomôckami. Kufrík sa po rozložení skladá z troch častí a pracovnej dosky. V strednej časti sú uložené činidlá, rozpúšťadlá a laboratórne sklo. V pravom krídle sú umiestnené potrebné laboratórne pomôcky a reflektor pre osvetlenie laboratória. V ľavej časti sú umiestnené detekčné trubičky s pumpičkou, laboratórne sklo pre odber vzoriek a jednoduché váhy.

b) Prenosné chemická laboratórium PCHL-75 bola vyvinutá v 70. rokoch pre potreby chemického prieskumu vo vtedajšej civilnej ochrane a umožňuje vykonávať dôkaz bojových otravných látok a jedov vo vzorkách odobratých z kontaminovanej techniky, odevov, terénu, vzduchu, vody, potravín, krmív a iných materiálov v poľných podmienkach. Ďalej možno pomocou PCHL-75 stanoviť zvyškovú kontamináciu a určiť účinnosť dekontaminačných zmesí obsahujúcich aktívny chlór.



Obr.29 Prenosné chemické laboratórium PCHL-75

Pomocou súpravy PCHL-75 možno vykonať analýzu nervovoparalytických, pľuzgierotvorných, dráždivých, psychoaktívnych bojových otravných látok a zlúčenín obsahujúcich kyanidovú skupinu a arzén. Činidlá a zásobné roztoky, ktoré sú v PCHL-75 k dispozícii, umožňujú vykonanie 30 celkových analýz. Súprava PCHL-75 sa skladá z dvoch samostatných drevených skriniek. Prvá skrinka je vnútri rozdelená na priehradky a zásuvky, v ktorých sú uložené chemikálie, činidlá, laboratórne sklo, laboratórne pomôcky a ďalší materiál potrebný k spracovaniu a následnej analýze vzoriek. V druhej skrinke sú uložené pomôcky a prostriedky pre odber vzoriek, na dekontamináciu a prvú pomoc, rozpúšťadlá a ďalší pomocný materiál.

c) **Prenosné chemické laboratórium PCHL-90** je určené pre špeciálne jednotky na získanie základných údajov o chemickej situácii. Umožňuje rýchlu kvalitatívnu a semikvantitatívnu analýzu všetkých typov otravných látok, alkaloidov, herbicídov typu fenoxycetových kyselín a toxických kationov ťažkých kovov vo vzduchu, vo vzorkách vody, zeminy, výstroja a výzbroje, na povrchoch bojovej techniky, objektov a v potravinách.



Obr.30 Prenosné chemické laboratórium PCHL-90

Pomocou PCHL-90 je možné tiež vykonávať kontrolu účinnosti dekontaminačných zmesí obsahujúcich aktívny chlór.

Princípom metód stanovenia otravných a toxických látok je extrakčná spektrofotometria, kedy daná látka tvorí vo vhodnom prostredí s konkrétnym činidlom farebný iónový asociát alebo reakčný produkt extrahovateľný do chloroformu. Koncentrácia látky vo vzorke sa určí podľa intenzity sfarbenia chloroformového extraktu pomocou priložených etalónov. Činidlá sú v PCHL-90 kapsulované. Prenosné chemické laboratórium je kufrík s výklopným predným

vekom, ktoré slúži ako pracovná doska. Kufrík je rozdelený na oddiely so zásuvkami pre uloženie kapsulovaných činidiel, rozpúšťadiel, chemického skla a pomôcok.

Podobné možnosti ako uvedené laboratórium má tiež automobilové laboratórium AL-1.

Výnimočne vhodným prostriedkom pre chemický prieskum pri haváriách s únikom neznámych látok je súprava Hazcat.

Táto súprava predstavuje prenosné laboratórium určené pre rýchlu identifikáciu alebo charakterizáciu látok unikajúcich v prípade havárií, rozliatia či pri náleze neznámej kvapaliny alebo pevnej látky. Jedná sa o sadu 47 základných chemických testov, vzájomne spojených do systému vylučovacích krokov. Určenie hoci aj neznámej látky je rýchle a školenej obsluhy trvá menej ako 20 minút.



Obr.31 Prenosná chemická súprava Hazcat

Pre využitie pri haváriách je významná možnosť zistenia niektorých významných nebezpečných vlastností neznámych látok (napr. výbušnosť, horľavosť, agresivita a pod.). Perfektne vykonaný súbor chemických reakcií v niektorých prípadoch ukazuje, že charakterizácia vlastností neznámej látky môže viesť až k identifikácii chemickej štruktúry látky. Základná súprava umožňuje identifikovať alebo charakterizovať cez 1000 rôznych chemických zlúčenín a po zaškolení obsluhy výrobnou firmou a doplnení niektorých činidiel až 3000 látok.

Je tiež vybavená detekčnými papierikmi pracujúcimi na princípe inhibície cholinesterázy (t.j. ekvivalent prostriedku Detehit).

K hlavným výhodám patrí možnosť úpravy rôznych vzoriek životného prostredia, vykonávanie rôznych operácií, ako je zahrievanie, var, filtrácia, extrakcia a iné, vykonávanie analýz rôznych nebezpečných látok a pod.

K nevýhodám patrí nutnosť zaškolenia obsluhy a jej pravidelného opakovania, často vysoká cena, pomalosť niektorých analýz vrátane prípravy laboratória, obmedzený počet pomôcok, rozpúšťadiel (vrátane vody) a riadu a podobne. Pri stanovení nebezpečných látok činí presnosť do 20% pri používaní etalónov a presnosť do 10% pri použití prenosných fotometrov.

6. Detektory a analyzátory chemických toxických látok

6.1 Detektor GDA-2

Detektor GDA-2 je určený pre rýchlu detekciu v mieste chemického incidentu a vyznačuje sa schopnosťou detekcie v širokom rozsahu koncentrácií (od potenciálnych teroristických útokov bojovými chemickými látkami až po priemyselné havárie spojené s únikom škodliviny). Nie je určený pre presné analýzy a analýzy zložitejších zmesí plynov.

Prístroj je schopný identifikovať iba určité látky, ktoré sú uložené v jeho knižnici. Ide o také látky, ktoré záchranné zbory a jednotky európskych štátov považujú v súčasnej dobe a na súčasnom stupni rozvoja chemického priemyslu za najaktuálnejšie.

Tab. 7 Meracie kanály GDA- 2 (14)

KANÁL	DETEKCIA	LÁTKY POSKYTUJÚCE HLAVNÝ SIGNÁL
A	spektrometria pohyblivosti iónov, pozitívny mód, ióny s nižšou redukovanou pohyblivosťou než reakčný ión	amoniak
B	spektrometria pohyblivosti iónov, negatívny mód, ióny s nižšou redukovanou pohyblivosťou než reakčný ión	pľuzgierotvorné OL, nízke chlórované uhľovodíky, anorganické kyslé plyny, chlór
C	spektrometria pohyblivosti iónov, pozitívny mód, ióny s vyššou redukovanou pohyblivosťou než reakčný ión	nervovoparalické OL, organofosfáty, karboxylové kyseliny, hydrazín, aldehydy
D	spektrometria pohyblivosti iónov, negatívny mód, ióny s vyššou redukovanou pohyblivosťou než reakčný ión	pľuzgierotvorné OL, oxid siričitý
E	1. polovodičový merač	alkoholy
F	2. polovodičový merač	alkoholy, alifatické uhľovodíky
G	elektrochemický článok	fosgén, fosfín, hydrazín
H	fotoionizačný	alifatické, aromatické uhľovodíky, hydrazín, deriváty, ketóny

Pomocou prístroja GDA- 2 možno plniť nasledujúce úlohy:

- detekciu neznámej látky v ovzduší,
- svetelnú a zvukovú výstražnú signalizáciu dosiahnutia určenej koncentrácie detegovaných látok,

- identifikáciu a stanovenie bojových otravných látok a priemyselných toxických látok v ovzduší,
- monitorovanie ovzdušia.



Obr.32 Prístroj GDA- 2



Obr.33 Meranie prístrojom GDA-2

GDA - 2 je schopný identifikovať iba určité látky. Zoznam identifikovateľných látok je uložený v knižnici obsiahnutej v prístroji. Detegovať však možno aj nebezpečnú látku, ktorá v knižnici nie je obsiahnutá, podľa signálu na určitom kanáli.

Prístroj GDA- 2 pracuje na štyroch nasledujúcich detekčných princípoch:

- spektrometria iónovej mobility,
- fotoionizačná detekcia,
- detekcia elektrochemickým článkom,
- detekcia polovodičovými snímačmi.

V **iónovom mobilnom spektrometri** (IMS = Ion Mobility Spectrometry) sa malá vzorka vzduchu najprv ionizuje pomocou β^- žiariča ^{63}Ni . Pretože sa pracuje za atmosférického tlaku, vzniknuté ióny sú obklopené vodnou parou, ktoré zvýšia váhu iónov. Načo sa na ióny a molekulárne klastre uplatní elektrické pole a ióny sa podľa neho začnú pohybovať. Delenie podľa veľkosti potom obstaráva protiprúd netečného plynu a malé ióny dopadnú na detektor skôr, než veľké iónovo - molekulové klastre. Výstupom je potom graf intenzity voči času. Mobilné spektrum síce nestačí k úplnej identifikácii látky, ale výrazne zužuje okruh hľadanej látky.

Pri **fotoionizačnej detekcii** vzorka vzduchu prechádza ionizačnou komôrkou a v nej dochádza k ionizácii molekúl látky účinkom fotónov vyžarovaných z UV lampy. Produktom tejto ionizácie je kation a elektrón. V ionizačnej komôrke je umiestnená kladne nabitá urýchľovacia elektróda, ktorá kationy odpudzuje smerom ku zbernej elektróde. Signál na zbernej elektróde je ďalej zosilnený a poskytuje analógový výstup pre meranie a integráciu.

Detekcia elektrochemickým článkom

V špeciálnom puzdre (článku) sa nachádzajú dve elektródy ponorené do elektrolytu, ktorý môže byť tekutý, gél alebo porézne napustená hmota, ktorá je od okolia oddelená špeciálnou polopriepustnou membránou. Detegovaný (meraný) plyn prestupuje cez membránu do elektrolytu a tu vyvolá chemickú reakciu, ktorá spôsobí vznik kladných a záporných častíc, pohybujúcich sa k príslušnej elektróde, a tým po spojení elektród cez vyhodnocovací elektronický obvod tak dôjde k toku elektrického prúdu, ktorý je úmerný koncentrácii meraného plynu. Tento prúd sa potom zosilňuje a ďalej elektricky spracováva na ďalších elektronických obvodoch. Druh plynu, ktorý má byť detegovaný (meraný) určuje vlastnosti elektrolytu, elektród aj priepustnej membrány.

Detekcia polovodičovými snímačmi

Základom polovodičového detektora je kremíková doštička. Kremíková doštička je pokrytá tenkou vrstvou polovodiča (oxidy kovov - ZnO , SnO_2 , ZrO_2 atď.). Kremíková doštička s polovodičom je vyhrievaná na 200 - 250 °C. Detegovaný plyn vstupuje (difunduje) do tenkej vrstvičky polovodiča, tým dochádza pri uvedenej teplote ku katalytickej oxidácii a výsledkom je zmena vodivosti tohto polovodiča. Táto zmena sa potom ďalej elektricky spracováva, t.j. zosilňuje, komparuje a prevádza na svetelnú a zvukovú signalizáciu. Princíp detekcie plynov pomocou polovodičového senzora je známy už približne 30 rokov a prechádza stále vývojom. V súčasnej dobe sa polovodičové detektory používajú predovšetkým v nenáročných prevádzkach na presnosť a stabilitu, napr. v jednoduchých detektoroch.

Nebezpečná látka sa vyznačuje pri danej koncentrácii určitým signálom v niektorých z uvedených snímačov. Softvér prístroja vyhodnotí pomer signálov v jednotlivých čiastkových detektoroch, porovná ich s dátami uloženými v knižnici a priradí najpravdepodobnejšiu štruktúru látky vrátane jednoduchých zmesí. Na základe intenzity signálu určí koncentraciu látok v ovzduší. K zamedzeniu presýteniu detekčnej komory vysokými koncentráciami nebezpečných látok je detektor vybavený automatickým riediacim systémom, ktorý reguluje riedenie meranej vzorky plynu podľa skutočne nameraného signálu.

Ďalšou ochranou proti nadmernému množstvu chemických látok je premývací proces (Cleaning Mode), kedy je do prístroja privádzaný iba okolitý vzduch čistený filtrom. Okrem toho sa GDA- 2 pri tomto smere prietoku sám čistí pred meraním. Prístroj je schopný identifikovať iba látky uložené v jeho knižnici.

Ďalej sa v jeho knižnici nachádzajú bojové otravné látky nervovoparalytické, ako napríklad tabun, sarín, soman, cyklosarín, látka VX a látky pľuzgierotvorné

(sulfidický a dusíkatý yperit a lewisit). Mimo to, je prístroj schopný monitorovať prítomnosť celého radu látok vďaka kombinácii rôznych detekčných princípov jeho senzorov – nie je však schopný tieto látky identifikovať, čo je najčastejší prípad, ktorý nastáva v praxi.

Tab. 8 Zoznam látok uložených v knižnici prístroja GDA-2 (za názvom sú uvedené kanály, kde daná látka poskytuje hlavný signál): (14)

1	Akrolein C, H	18	Fluorovodík B	35	S-yperit – CWA B, D
2	Formaldehyd A, C	19	Styrén H	36	Soman – CWA C
3	Sulfán B, G	20	Metylsalicylát C, D	37	Tabun – CWA C, B
4	Hydrazín C, H, G, F	21	Oxid dusičitý B	38	VX – CWA C
5	Acetón C, H	22	Fosgén B, G	39	Lewisit – CWA D
6	Akrylonitril C	23	Fosfín F, G	40	N-yperit – CWA B, D
7	Amoniak A	24	Oxid siričitý D	41	DMMP – CWA Simulant
8	Arom. uhľovodíky H, D	25	Tetrachlóretylen D, H	42	DPM – CWA Simulant C,
9	Kyanovodík B	26	Toluylendiizokyanát D	43	DIMP – CWA Simulant C
10	Chlór B, G	27	Trichloretylén B, C, H		
11	Chlorovodík B	28	1,1,1-Trichloreťán B, H		
12	Chlórkyán B	29	1,1,2-Trichloreťán B		
13	Oxid uhoľnatý D	30	Vinylchlorid H		
14	Sírouhlík D, H	31	Cleaner A C, D		
15	Kyselina octová C, D	32	Cleaner C (obsahujúci Cl) B		
16	Etanol C	33	Cyklosarín - CWA C		
17	Hexán H, F	34	Sarín – CWA C		

Aplikačné možnosti prístroja

Prístroj má rad aplikačných možností vyplývajúcich z konkrétnych podmienok merania.

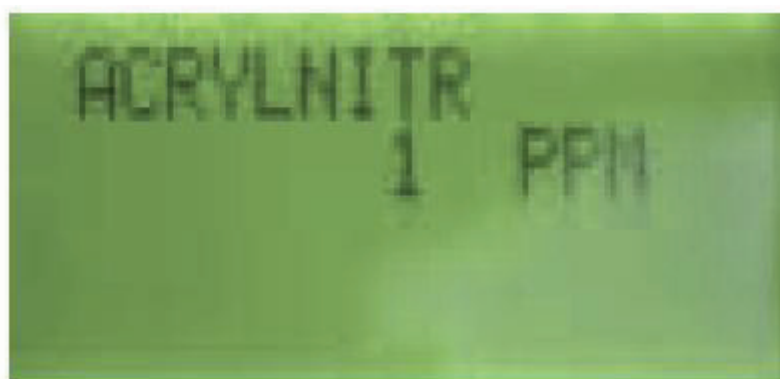
Ich prehľad a charakteristika je nasledujúca:

I. Meranie v režime GDA

Meranie sa použije vždy za účelom prvej identifikácie látky v ovzduší. Režim sa automaticky nastaví po zapnutí prístroja, pričom displej ukazuje najskôr signály na jednotlivých kanáloch (viď obrázok 32) a potom názov identifikovanej látky a jej koncentráciu (viď obrázok 33).



Obr.34 Zobrazenie signálov na jednotlivých kanáloch v režime GDA



Obr.35 Zobrazenie názvu identifikovanej látky a jej koncentrácie v režime GDA

Meranie v režime GDA umožňuje podľa koncentrácie látky v ovzduší a súvisiacou hodnotou riedenia vzduchu pre meranie aplikáciu 2 postupov:

1. Monitorovanie zdrojov, kedy prístroj začína merať na najväčšom riedení. Nastavuje sa zásadne pri meraní neznámych látok a koncentrácie ovzdušia. Na displeji sa objavia symboly jednotlivých kanálov A až H a formou stĺpcového diagramu signály na nich (obrázok). Na pravej strane displeja sa objaví AX 20, kde 20 označuje riedenie. Ak sú signály nízke, prístroj znižuje riedenie na hodnoty uvedené v pravom dolnom rohu (obrázok 34).

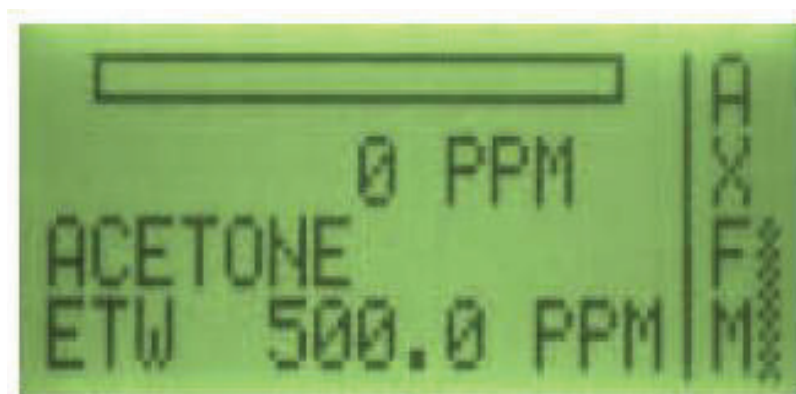
V prípade úspešnej identifikácie látky sa na displeji objaví názov látky a príslušná koncentrácia (obrázok - akrylonitril, koncentrácia 1 ppm). Názov a koncentrácia sa na displeji striedajú so signálmi na kanáloch.

2. Monitorovanie prostredia, kedy sa meria neriedená vzorka vzduchu.

II. Meranie v režime PID

Do režimu merania samotným fotoionizačným detektorom sa prechádza z dôvodu potreby presného stanovenia nebezpečných látok v ovzduší. Režim umožňuje meranie koncentrácie nasledujúcich 17 látok: acetón, akrolein, amoniak, benzén, chlórbenzén, sírouhlík, kyselina octová, etanol, sulfán, hexán, hydrazín, izobutylén, styren, toluén, toluylendiizokyanát, trichlóretylén, vinylchlorid.

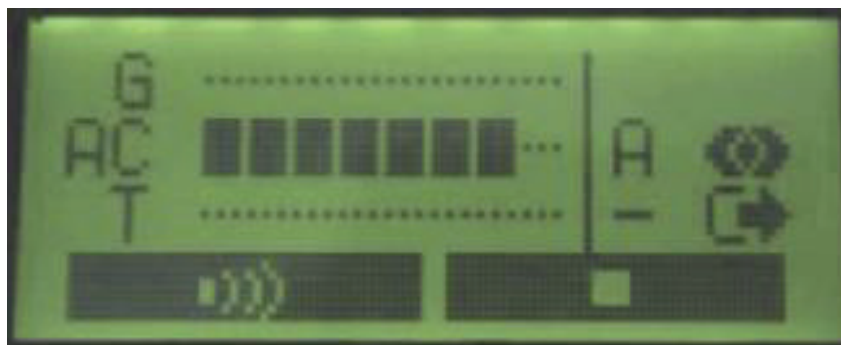
Displej v tomto prípade ukazuje názov meranej látky, hodnotu jej povolenej koncentrácie a jej zmeranú koncentráciu (obrázok - acetón, povolená koncentrácia pre 4 hodinový pobyt bez ochrany dýchacích ciest 500 ppm, nameraná koncentrácia 0 ppm). Rovnako ako v režime GDA funguje automatický rozriedňujúci systém a môžu byť aplikované postupy monitorovania zdrojov a monitorovania prostredia.



Obr.36 Display prístroja v režime PID

III. Meranie v režime IMS

Režim sa zapína v prípade, že zariadenie v režime GDA identifikuje bojovú otravnú látku a je nutné vylúčiť falošné signály. Na displeji sa objavajú tri riadky **označené G** (látky s pozitívnou detekciou v kladnom móde, t.j. najmä nervovo paralytické otravné látky), **označené H** (látky s pozitívnou detekciou v zápornom móde, t.j. najmä pľuzgierotvorné otravné látky) a **označené T** (ostatné toxické látky). Pri pozitívnej detekcii sa objaví symbol látky a formou stĺpcového diagramu jej množstvo, ako je to na príklade kyanovodíka(AC) ukázané na obrázku.



Obr.37 Display prístroja v režime IMS

6.2 Mobilný spektrometer First Defender

Základy metódy Ramanovej spektrometrie

Ramanova spektrometria je modernou metódou vibračnej molekulej spektrometrie, ktorá bola pomenovaná po svojom objaviteľovi - indickom fyzikovi Chandrasekharovi Venkatuovi Ramanovi (nositeľovi Nobelovej ceny za fyziku v roku 1930).

Metóda je založená na nepružných zrážkach fotónov s vibrujúcimi molekulami, pri ktorých molekula prechádza do nekvantovaného, kvázi - excitovaného stavu. Ak bola molekula pôvodne v základnom elektrónovom a vibračnom stave, môže sa po vyžiarení energie získanej pri zrážke vrátiť nie do základného, ale do niektorého z vyšších vibračných stavov. Sledované emitované žiarenie má potom menšiu vlnovú dĺžku než žiarenie absorbované a vedľa Rayleighovej línie sledujeme Stokesove čiary Ramanovho spektra.

Podstatou Ramanovho rozptylu je žiarivý dvojfotónový prechod medzi dvoma stacionárnymi vibračnými stavmi molekuly, ktorých energie sú E_1 a E_2 vyvolané interakciou s fotónom dopadajúceho žiarenia o frekvencii $\nu_0 > |E_2 - E_1| / h$ kde h je Planckova konštanta a sprevádzaný vyžiaréním fotónu rozptýleného žiarenia o frekvencii ν_R . Tento rozptylový efekt si možno zjednodušene predstaviť ako súčasnú absorpciu fotónu budiaceho žiarenia molekulou, kedy molekula prechádza na virtuálnu energetickú hladinu a emisiu sekundárneho fotónu za splnenia podmienky zachovania energie.

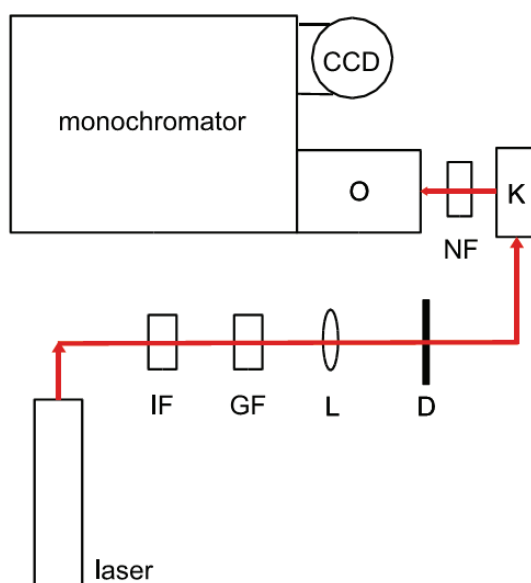
Pri ožiarení vzorky monochromatickým žiarením možno v spektre rozptýleného žiarenia pozorovať okrem budiacej čiary tiež slabšie línie. Tieto sú nezávislé na vlnovej dĺžke budiaceho žiarenia a sú charakteristické pre rozptyľujúcu látku. Frekvencie týchto čiar sú dané prechodmi medzi stacionárnymi stavmi molekuly. Pozorovateľné posuvy voči budiacej frekvencii sú dané prechodmi $1 \rightarrow 2$, kedy sa frekvencia zvyšuje (Stokesova oblasť) a prechodmi $2 \rightarrow 1$ tzv. antistokesova oblasť.

$$h\nu_R = h\nu_0 \mp (E_2 - E_1)$$

Kde $h\nu_R$ je frekvencia rozptýleného žiarenia a $h\nu_0$ je frekvencia dopadajúceho žiarenia. Pre obsadenie hladín platí podľa Boltzmanovho zákona vzťah:

$$\frac{S_S}{S_{AS}} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

kde S_S je integrálna intenzita Stokesovho píku, S_{AS} je integrálna intenzita anti-Stokesovho píku, ΔE je energetická vzdialenosť hladín pri prechode, k_B – Boltzmanova konštanta ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), T je teplota ($T = 293 \text{ K}$)



Obr.38 Schéma aparatury pre meranie Ramanovho rozptylu

Legenda k obrázku: IF- interferenčný filter, GF- šedé filtre, L- šošovka, D- clony, K- kyveta, NF- nodge filter, O- objektív.

Podstata Ramanovho rozptylu

Pri Ramanovom jave prechádza monochromatický svetelný lúč skúmaným prostredím, kde je čiastočne absorbovaný, čiastočne rozptýlený a ostatná časť lúča prejde prostredím bezo zmeny. Tu je podstatný práve rozptyl svetelného lúča, ku ktorému dochádza interakciou monochromatického žiarenia s molekulami vzorku za súčasnej zmeny ich rotačných a vibračných stavov.

Spektrometer je určený na identifikáciu pevných a kvapalných vzoriek. Z chemického hľadiska dokáže identifikovať široké spektrum organických aj anorganických látok, priemyselné toxické látky, bojové otravné látky, výbušniny, drogy atď. Podmienkou je prítomnosť referenčného Ramanovho spektra v knižnici spektier.

Všeobecne je veľmi rýchle a bezproblémové meranie akýchkoľvek kvapalín. V prípade tuhých látok sú potom značné rozdiely, ktoré vyplývajú okrem iného z polohy ohniska laserového lúča. Merania sú totiž nastavená tak, že u kvapalín je ohnisko lasera vo "vnútri" látky, zatiaľ čo u pevných látok je na povrchu. Znamená to, že čím je pevná látka tmavšia a lesklejšia, tým viac odráža excitačné žiarenie a meranie trvá dlhšie.

Je treba vyzdvihnúť významné zvýšenie bezpečnosti práce, kedy je danú látku možné identifikovať priamo v uzavretej ampulke a predísť tak potenciálnej nebezpečnej kontaminácii. Identifikované boli i značne rozložené preparáty, u ktorých ešte prístroj rozpoznal prípadné produkty rozkladu.

Ramanova spektrometria meria rozptylové spektrum vzniknuté po interakcii monochromatického excitačného laserového lúča so vzorkou. Rozptylové spektrum sa šíri všetkými smermi. Výhodou Ramanovej spektrometrie je to, že nemusíme byť v priamom kontakte so vzorkou, môžeme merať aj tlakovo citlivé vzorky alebo merať skrz obaly (ak prepúšťa excitačné a vzniknuté Ramanove žiarenie). Ďalšou výhodou je, že Ramanove spektrum vody je veľmi slabé, takže môžeme bez problémov identifikovať látky rozpustené vo vode. Ramanova spektrometria je rušená fluorescenciou, nie je teda vhodná pre vzorky, ktoré majú silnú vlastnú fluorescenciu (spravidla tmavé, silno farebné vzorky).

Mobilný spektrometer First Defender

Prenosný Ramanov spektrometer First Defender je určený na identifikáciu pevných a kvapalných vzoriek, gélov, kalov, pastovitých hmôt. Z chemického hľadiska dokáže identifikovať široké spektrum organických aj anorganických chemikálií, priemyselných toxických látok, bojových otravných látok, výbušnín, drog atď. Podmienkou je prítomnosť referenčného Ramanovho spektra v knižnici spektier (v súčasnej dobe má prístroj vo svojej databáze 6 508 látok, najnovšia databáza má 10 400 látok).

Prístroj naopak nie je schopný identifikovať predovšetkým biatómové molekuly s iónovými alebo iónovo polárnymi väzbami (napr. chlorid sodný), kovy a väčšinu nekovových prvkov, vodu, bielkoviny, vysoko fluoreskujúce zlúčeniny, bojové biologické látky a pod.

Všeobecne je veľmi rýchle a bezproblémové meranie akýchkoľvek kvapalín.

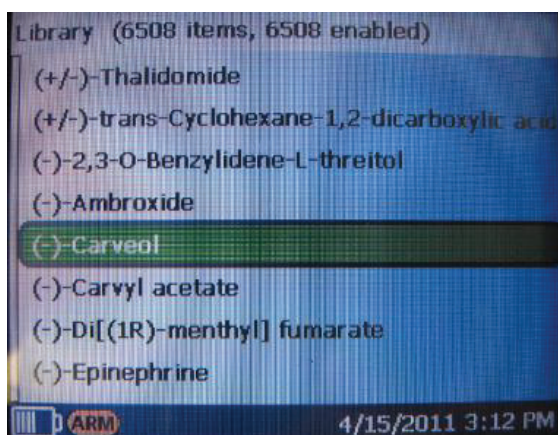
Česká republika a Veľká Británia boli prvé dva štáty v Európe, ktorým sa podarilo získať mobilný analyzátor pracujúci na princípe Ramanovho spektrometra. V USA sú Ramanovými spektrometrami vybavované zasahujúce jednotky od roku 2004. O tieto spektrometre sa zaujímali najmä zástupcovia štátov, ktoré patria do európskej hasičskej špičky a to predovšetkým Švéd, Holanďania a Nemci. Českej republike sa podarilo zaobstarat' prístroj v rekordne krátkom čase (podľa informácií už v roku 2006), aj keď s určitými problémami, ktoré sprevádzajú každý strategický nákup z USA, ktorý súvisí s bojom proti terorizmu. V dnešnej dobe je v Európe už cez 4000 takýchto spektrometrov.

Ramanove spektrometre sa radia medzi najsofistikovanejšie prenosné analyzátory, sú nimi prednostne vybavené všetky chemické laboratória HZS krajov

v ČR, rovnako ako výjazdové vozidlá predurčených jednotiek pre zásahy s výskytom nebezpečných látok.

Spektrometer je konštruovaný ako bez údržbový prístroj s veľmi jednoduchou obsluhou a veľkou robustnosťou, výhradne určený pre použitie v teréne. Automaticky porovnáva získané spektrum sa spektrami uloženými v databáze prístroja a identifikuje nájdenú látku.

Oproti bežnej praxi v infračervenej spektrometrii je veľkým rozdielom to, že tento systém vie tiež automaticky detegovať zmesi látok (až do piatich komponentov). Umožňuje analýzu odobratých vzoriek (kvapaliny, prášky, pevné vzorky) vo vialkách (má priestor pre vkladanie vialiek) alebo aj priamou bezdotykovou analýzou voľne rozliatych, vysypaných vzoriek, prípadne aj analýzu cez niektoré druhy obalov (sklo, plasty transparentné pre žiarenie, atď.).



Obr.39 Ukážka knižnice spektier Ramanovho prístroja

Doba analýzy sa pohybuje od 1 minúty (meranie látok s dostatočnou emisiou po ich odbere) až po niekoľko minút. Spektrá meraných látok môžu byť ukladané na pamäťovú kartu a môžu byť ľahko pomocou čítačky CF kariet prenesené do PC a tu spracované akýmkoľvek štandardným softvérom pre spracovanie spektrálnych dát.

Nevýhodou je, že v základnej zostave prístroja žiadny takýto softvér nie je a ani nie je možné pracovať s knižnicami prístroja a nameranými spektrami mimo prístroj bežnými programami spektrometrov.

Výrobca ďalej neodporúča meniť svoje knižnice spektier z hľadiska rizika zníženie úspešnosti identifikácie nebezpečných látok. Súčasné nastavenie softvéru a knižnice prístroja je podľa tvrdenia výrobcu optimalizované pre záchrannárske práce v teréne a tzv. first response analýzy, na ktoré má potom nadväzovať detailnejšie preskúmanie vzorky (z toho vychádza aj názov prístroja First Defender).



Obr.40 Ramanov spektrometer First Defender



Obr.41 Prenosný Ramanov spektrometer First Defender v obale a sada vialiek



Obr.42 Prenosný Ramanov spektrometer v detaile

Technické dáta prístroja

Hmotnosť prístroja: 1,85 kg v prevádzky schopnom stave vrátane batérie
4,5 kg vrátane transportného kufra a príslušenstva

Prevádzkové teploty: 20 až + 40 °C

Príslušenstvo: kalibračný – verifikačný štandard pre verifikáciu správnej funkcie

Spektrálny rozsah: minimálne 250 – 2875 cm^{-1}

Parametre stabilizovaného laseru:

- vlnová dĺžka 785 nm
- presnosť vlnovej dĺžky +/- 0,5 nm
- pološírka čiary 2 cm^{-1}
- maximálny výkon laseru 300 mW

Spektrálne rozlíšenie: 7 – 10,5 cm^{-1}

Postup pri spracovaní vzoriek

Ramanove spektrum vzorky možno pomocou prístroja First Defender v podstate vykonať dvoma spôsobmi.

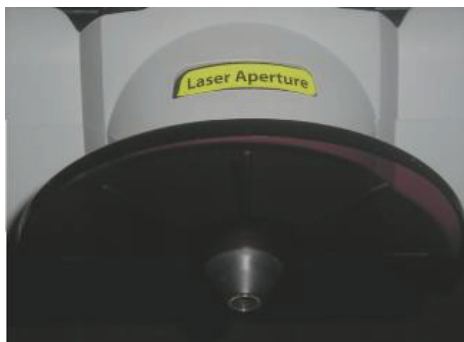
1. Externe:

- externým spôsobom - chemická látka zostáva v pôvodnom obale, alebo je rozptýlená na ploche, v tomto prípade je najvyššia intenzita excitujúceho laserového žiarenia približne 18 mm pred optickým výstupom umiestneným v prednej časti prístroja.



Obr.43 Optický výstup

- alebo možno použiť nadstavec (kónický štít), ktorý sa jednoducho a ľahko pripevní na optický výstup. So snímacou hlavou možno identifikovať napr. chemické látky vo slabo stennej nádobe (3 mm a slabšie). Príklady: PET fľaše, číre sklenené fľaše, číre plastové vrecká, tiež kal kvapaliny o hĺbke minimálne 5 mm.



Obr.44 Snímacia hlava s kónickým štítom

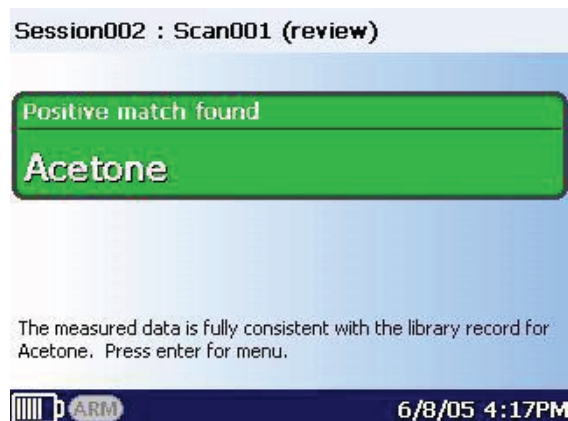
2. Meranie vo vialke:

Nepriehľadné nádoby ako napr. hrubostenné plastové nádoby, kanistre, polystyrénové šálky a pod. Snímanie spektier týchto látok cez také silné steny nie je možné, nutné vzorku umiestniť do vialky z borosilikátového skla o objeme 4 ml, ktorú vložíme do interného vzorkovacieho priestoru. Keď je vialka opatrená štítkom, musíme dbať, aby bol štítok umiestnený tak, aby neblokoval laser, vlastné meranie prebieha u dna vialky a so vzorkou je vhodné počas analýzy pohybovať, ak ide o nehomogénne prášok.

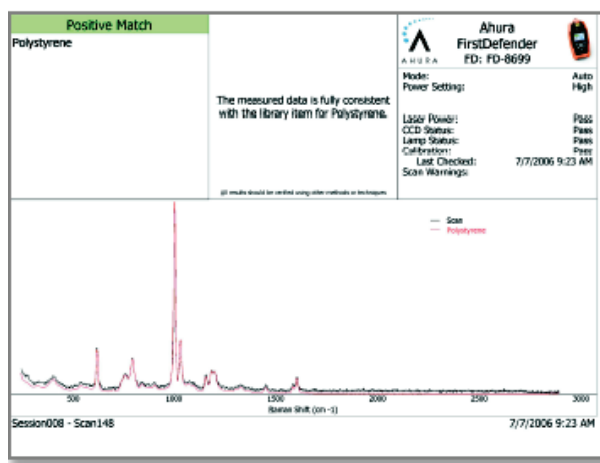
Príklad interpretácie nameraných výsledkov

Výsledky načítania neznámej látky sa nám zobrazia na LCD paneli prístroja a sú nasledujúce:

a) Positive match found - zhoda načítaného spektra sa spektrom uloženým v knižnici prístroja, látka alebo zmes je identifikovaná, je možné zistiť číslo CAS, UN kód, možno listovať v záznamoch o vlastnostiach a rizikách látky.

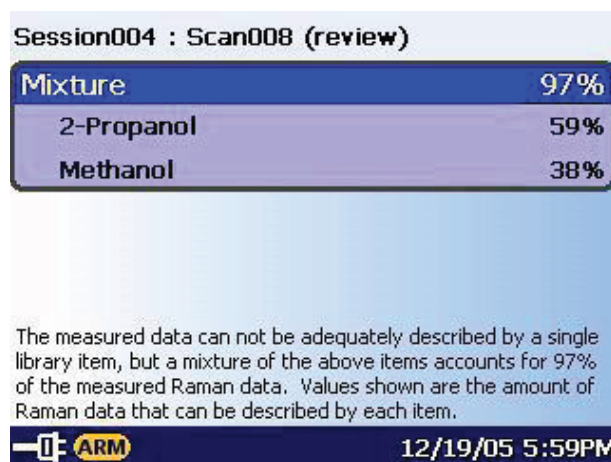


Obr.45 Zhoda načítaného spektra s knižnicou spektier



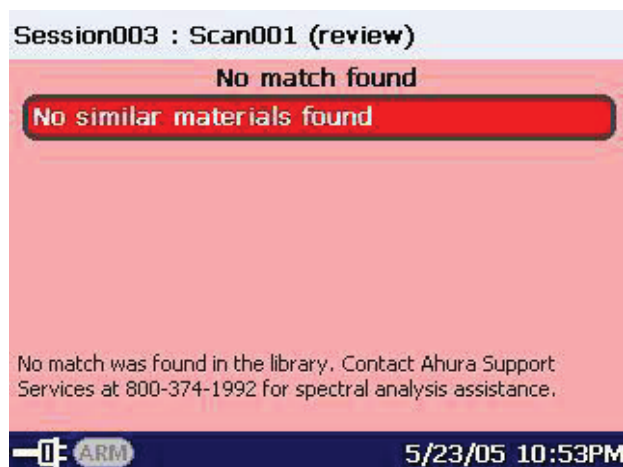
Obr.46 Ukážka prístrojom nameraného spektra

b) Mixture - namerané spektrum zmesi jednotlivých položiek v knižnici spektier. Zmes je identifikovaná percentuálne.



Obr.47 Zmesi jednotlivých položiek v knižnici spektier, v percentách

c) No match found - žiadna zhoda s knižnicou spektier, látka nebola identifikovaná.

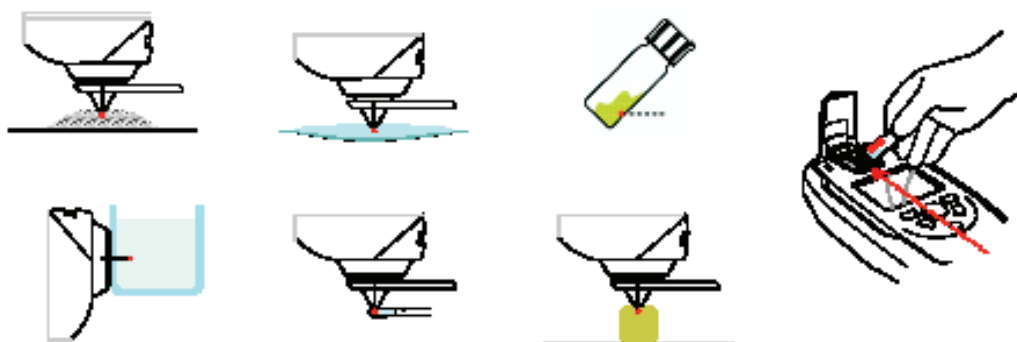


Obr.48 Žiadne podobné látky neboli nájdené

Kľúčom k správne snímaniu je správna pozícia ohniska lasera k neznámej meranej látke. Ohnisko lasera je bod, kde je excitujúce žiarenie najintenzívnejšie a produkuje najväčší molekulový signál. Oblasti lasera pred a za týmto bodom sú menej intenzívne a môžu poskytovať slabší signál, ktorý nie je pre identifikáciu dostatočný.

Pre správne zameranie je potreba si uvedomiť, že ohnisko je umiestnené cca 18 mm od otvoru kónickej snímacej hlavy.

Snímacia hlava nemení pozíciu ohniska lasera, prispieva len k správne umiestneniu prístroja tak, aby ohnisko lasera dopadalo správne na testovanú vzorku.



Obr.49 Ukážka techniky snímania vzoriek

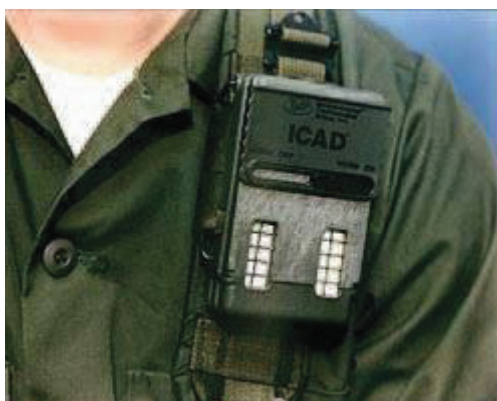
6.3 Osobný detektor bojových otravných látok ICAD

Na elektrochemickom princípe je založený aj osobný detektor bojových otravných látok ICAD (Individual Chemical Agent Detector) fy ETG (USA), ktorý je schopný detegovať vizuálne a akusticky nastavené koncentrácie nervovoparalytických, pľuzgierotvorných a všeobecne jedovatých otravných látok.

Jeho veľmi nízka hmotnosť (215 g) a rozmery (11,0 x 6,6 x 2,8 cm) ho predurčujú na využitie ako osobný detektor v teréne, ale je možné ho inštalovať aj vo vozidle.

Tab. 9 Technické parametre prístroja ICAD(3)

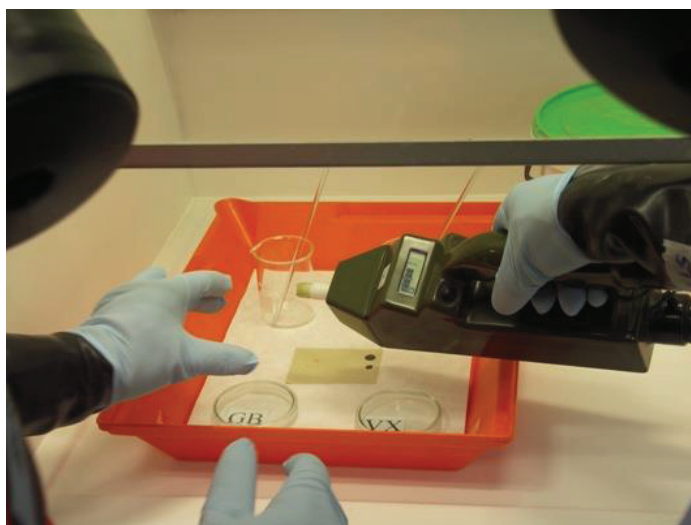
Detector	látka	citlivosť zistenia	čas
ICAD Miniature Chemical Agent Detector	látky- G, HD Lewisit HCN Fosgén	0.2—0.5 mg/m ³ 10 mg/m ³ 10 mg/m ³ 50 mg/m ³ 25 mg/m ³	2 min. (30 s. pre vysoké koncentr.) 2 min. 15 s



Obr.50 Detektor bojových otravných látok ICAD

6.4 Detektor RAID-1 (Rapid Alarm Identification Detector)

Detektor pre rýchlu identifikáciu a výstrahu RAID-1 (Rapid Alarm Identification Detector) fy Bruker (SRN) je vysoko presný a citlivý spektrometer určený pre nepretržité monitorovanie prítomnosti bojových otravných látok (látky typu V a rozkladné produkty, soman, sarín, tabun, sulfidový a dusíkatý yperit, všetky deriváty lewisitu vrátane ich zmesí, kyanovodík) aj iných nebezpečných látok (amoniak, chlór, oxid siričitý, chlórované uhlíkovodíky) v ovzduší, a na lokálne monitorovanie povrchov za účelom detekcie nebezpečných látok a pre identifikáciu zistených látok a ich stanovenie.

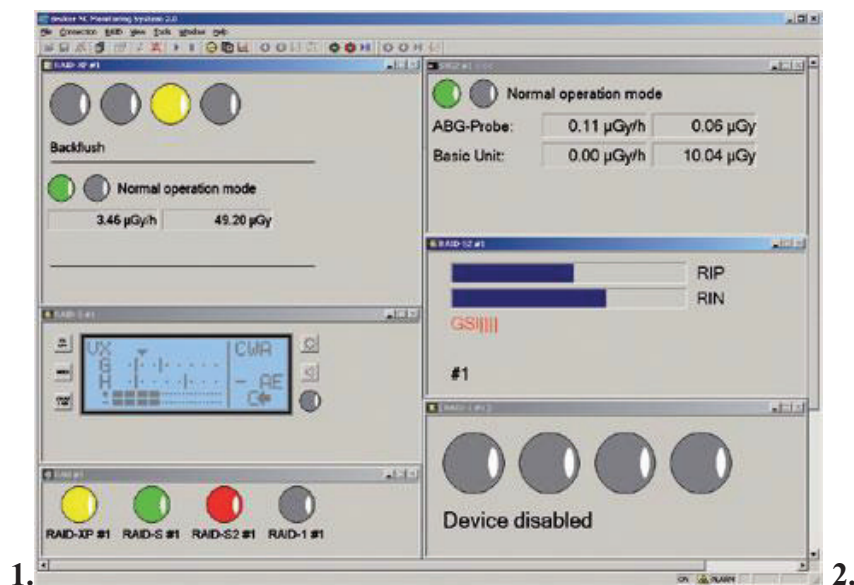


Obr.51 Detekcia nervovoparalytických bojových toxických chemických látok
(Zdroj <http://www.economy.gov.sk/aktuality-vycvik-medzinarodnych-inspektorov-opcw/>)

Prítomnosť nebezpečných látok je pod skratkou látky zobrazená na displeji, ďalej je signalizovaná opticky a akusticky. K prístroju je možné nakúpiť softvér WIN-IMS, pomocou ktorého je možné po spojení prístroja s PC využiť ďalšie analytické aplikácie, ako sú priebežné sledovanie koncentrácie určitej látky vrátane záznamu časového priebehu hodnoty koncentrácie, spracovanie protokolov o meraní, ukladanie spektier ďalších látok, tvorba knižníc týchto spektier, výmena knižníc v pamäti prístroja apod. Verzia prístroja pod označením RAID-S je vybavená knižnicami inhalačne - toxických priemyselných škodlivín.



Obr. 52 Prístroj RAID-1



Obr. 53 Vľavo 1. display prístroja RAID pre detekciu chemických látok, vpravo 2. display prístroja RAID pre detekciu rádioaktívnych látok

S výhodou býva zabudovaný v prostriedkoch určených pre monitorovanie životného prostredia. Prístroj dnes využíva aj napr. ochranný systém pražského metra. Prístroj je vybavený brašnou na prenášanie, rôznymi rozhraniami k prepojeniu s dátovo komunikačnými systémami, napájacím zdrojom, batériami a dobíjacím adaptérom.

Prístroj RAID-1 nasáva čerpadlom vzduch do meracej trubice, kde sú molekuly látky ionizované zdrojom rádioaktívneho β -žiarenia obsahujúceho ^{63}Ni . Vzniknuté ióny sú potom separované v driftovacej trubici na základe rozdielnej pohyblivosti. Na konci driftovacej trubice dopadajú na kolektor, kde je meraná ich intenzita.

Výsledkom sú v spektre píky, ktorých poloha, charakterizovaná relatívnou pohyblivosťou, určuje druh látky a intenzitu jej koncentrácie v analyzovanom vzduchu.



Obr.54 Detektor pre rýchlu identifikáciu a výstrahu *Raid-M-100*⁵² a jeho display

Nevýhodou týchto prístrojov môže byť falošná negatívna detekcia vzoriek obsahujúcich napr. látku typu "novičok", ktorej presná štruktúra nie je zatiaľ verejne známa a nie je preto ani uložená v databáze.

6.5 Automatický detektor otravných látok(ACADA) GID-3

Z programov americkej armády možno uviesť automatický detektor chemických otravných látok Automatic Chemical Agent Detector Alarm - ACADA. Tento prístroj o hmotnosti dvanásť kilogramov je prenášaný na chrbte obsluhy a pracuje v autonómnom režime až pätnásť hodín bez výmeny zdrojov.



Obr.55 Prístroj M22 GID 3

Prístroj je určený pre zisťovanie prítomnosti nervovoparalytických a pľuzgierotvorných otravných látok, prístroj plní úlohu aj ako výstražný systém pred týmito látkami.

Technické údaje

Hmotnosť: 6,4 kg s batériami

Veľkosť: Detektor 27 x 18 x 16.6 cm

Rozsah použitia: od -30 °C do +52 °C

6.6 Spoločný detektor bojových látok JCAD

Detektor JCAD (Spoločný detektor chemických bojových látok) je rozmerovo výrazne menší, detektor je vyvíjaný britským konzorciom BAE Systems. Ide o vreckový prístroj hmotnosti 0,9 kg, ktorý pracuje bez výmeny zdrojov až 72 hodín.

Spoločný detektor (JCAD) je ručné zariadenie určené pre automatickú detekciu, identifikáciu, kvantifikáciu, a výstrahu užívateľa na prítomnosť nervovoparalytických, pľuzgierotvorných a dusivých látok.

JCAD bude pripevnený k nosným popruhom užívateľa alebo bude namontovaný na pozemné vozidlá, lietadlá alebo lode. JCAD má schopnosť detegovať veľmi nízke úrovne koncentrácie. Systém funguje ako samostatný detektor, alebo ako súčasť malej lokálnej siete ďalších jednotiek JCAD, alebo môže komunikovať so systémom spoločného varovania, ale aj v rámci spravodajskej siete ako súčasť väčšej siete biologických a chemických detektorov.



Obr.56 Detektor JCAD

6.7 Merací systém Dräger CMS

Príkladom prostriedku založeného na rovnakom princípe ako detekčné trubičky, ktorý však využíva objektívne vyhodnotenie zmeny sfarbenia, je čipový merací systém Dräger CMS. Prvotným princípom je opäť chemická reakcia za vzniku farebného produktu, avšak optoelektronické vyhodnotenie zmeny sfarbenia, t.j. fyzikálny princíp, a výstup vo forme hodnoty koncentrácie látky v ovzduší radí tento prostriedok jednoznačne medzi detektory. Systém sa skladá z analyzátoru a čipov špecifických pre meraný plyn. Dräger CMS sa používa pre krátkodobé meranie rôznych nebezpečných látok vo vzduchu vo forme plynov alebo pár. Výrobca dodáva čipy pre všetky významné a rozšírené nebezpečné látky. Prístroj je určený aj na zisťovanie dusivých otravných látok.

Čip je tvorený desiatimi uzavretými kapilármi, v ktorých je činidlo poskytujúce s meranou látkou farebnú reakciu. Po otvorení sklenenej kapiláry sa cez reagentný systém nasáva s konštantným prietokom zohľadnená vzorka vzduchu a prebieha chemická reakcia meraného plynu s činidlom, ktorá je sledovaná optoelektronicky. Merací čas je závislý od koncentrácie látky v ovzduší, čím je vyššia koncentrácia látky, tým je kratší merací čas, ktorý sa pohybuje od 20 sekúnd do 3 minút. Špecifické parametre potrebné pre meranie a pre reagentný systém (napr. prietok, max. merací čas apod.) sú uložené v čiarovom kóde vytlačenej na čipe.

Analyzátor ich pred meraním načíta a použije na vyhodnotenie. Vyhodnotenie danej hodnoty pre nebezpečný plyn prebieha automaticky a je

automaticky zobrazené na LC- displeji ako koncentrácia v jednotkách ppm. Dátová pamäť integrovaná v CMS analyzátore umožňuje ukladanie až 50 výsledkov merania (s časom a dátumom).



Obr.57 Prístroj Dräger CMS

Technické údaje

Hmotnosť: 730 g (prístroj s batériami 4 x 1,5 V)

Rozmery: 215 mm x 105 mm x 65 mm

Displej: LCD

Okolité teplota v priebehu merania: od 0 do + 40 °C (analyzátor)

Kalibrácia: nie je potrebná

6.8 Fotoionizačný detektor DL 101

Iným často využívaným princípom detekcie nebezpečných látok je ionizácia molekúl. Pri použití ionizácie UV žiarením sa jedná o tzv. fotoionizačný princíp. Na tomto princípe pracuje napr. fotoionizačný detektor DL-101 (HNU, USA). Prístroj predstavuje prostriedok, ktorý by bolo možné zaradiť na hranici medzi detektormi a analyzátormi.

Výhodou fotoionizačného princípu je skutočnosť, že sa dá použiť UV výbojky s rôznou energiou UV žiarenia a tak ovplyvňovať selektivitu detekcie. Použitím UV lampy o energii 11,7 eV, ktorú sú vybavené detektory DL-101, je zabezpečená detekcia veľkého množstva látok, teda vysoký stupeň univerzálnosti, za cenu pomerne nízkej selektivity.

Takto vybaveným prístrojom nemožno detegovať iba niektoré látky (kyanovodík, chlórkyán, brómkyán, alifatické nitrily, freóny a metán), ktorých fotoionizačný potenciál je vyšší ako 11,7 eV.

Fotoionizačný detektor DL 101 je mikroprocesorový analyzátor, ktorý deteguje a na displeji priamo zobrazuje koncentráciu (v jednotkách ppm) radu plynov, ktoré sú schopné sa za daných podmienok ionizovať. Pri meraní môžu byť hodnoty koncentrácie spolu s ďalšími potrebnými informáciami (dátum, čas, číslo meraného miesta, číslo kalibračnej krivky) automaticky ukladané až pre 255 meracích miest.

Všetky uložené hodnoty môžu byť kedykoľvek neskôr vyvolané na displeji prístroja, popr. možno informácie odoslať na tlačiareň alebo PC. Okrem priameho zobrazovania hodnôt koncentrácie meraného plynu je možné zvoliť určité koncentračné medze, ktoré sú signalizované aj opticky a akusticky. Detektor DL 101 sa skladá z vyhodnocovacej jednotky a sondy, ktorá sa prepojavacím káblom pripája k vyhodnocovacej jednotke. Sonda má pištoľový tvar, skladá sa z čerpadla, UV lampy k ionizácii prechádzajúceho plynu a ionizačnej komôrky.

Vyhodnocovacia jednotka obsahuje ovládací panel pre nastavenie všetkých funkcií prístroja, jeho kalibráciu, meranie a pod., Ďalej displej zobrazuje všetky informácie potrebné pre danú funkciu prístroja a je vybavený akumulátormi.



Obr.58 Detektor DL-101

6.9 Analyzátor chemických toxických látok Gasmeter

Gasmeter technologies je fínska spoločnosť, ktorá vyvíja a vyrába systémy pre analýzu toxických chemických látok Gasmeter™. Prvá generácia analyzátorov plynu Gasmeter™ bola predstavená v roku 1993. Od tej doby sa spoločnosť úspešne vyvíjala uvádzaním nových a moderných prístrojov vrátane unikátneho systému Gasmeter™ In Situ.

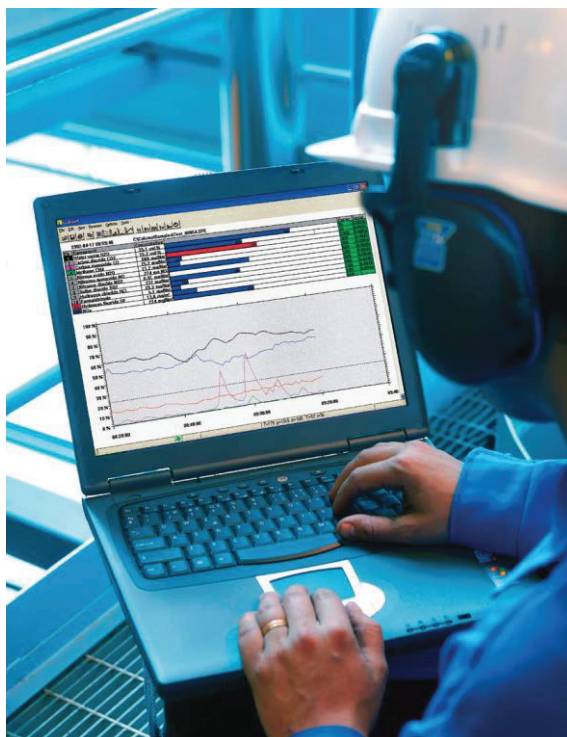
Analyzátory Gasmeter™ využívajú analytickú metódu Fourierovej transformácie infračerveného spektra (FTIR), UV - fluorescencie a TDL technológie (laser). Táto technológia umožňuje zistenie presných a reprodukovateľných výsledkov - tým sú analyzátory Gasmeter™ ideálne pre náročné vojenské, priemyselné i výskumné použitie.

Gasmeter™ (FTIR) analyzátory umožňujú súčasne merať organické a anorganické zlúčeniny, analyzovať horúce, vlhké a korozívne zložky toxických chemických látok. Behom niekoľkých sekúnd je možné zmerať koncentráciu až 50 rôznych zložiek meranej toxickéj látky.

Všetky analyzátory Gasmeter™ FTIR sú štandardne vybavené softvérom Calcmeter™.

Softvér CalcmTM analyzuje jednotlivé spektrá pomocou sofistikovaných, patentom chránených viaczložkových algoritmov. CalcmTM je schopný simultánnej detekcie, identifikácie a kvantifikácie až 50 rôznych komponentov plynu.

Tento softvér je tiež určený pre jednoduché a efektívne spracovanie výsledkov. Vzhľadom k tomu, že je meraný aj obsah vlhkosti vo vzorke plynu, výsledky môžu byť uvedené buď v "mokrej" alebo v "suchej" fáze.



Obr.59 Softvér CalcmTM je uložený v externom počítači

Vzhľadom k tomu, že jednotlivé spektrá vzorky sú uložené v externom počítači ako samostatné súbory, môžu byť ľahko znovu použité pri ďalších analýzach aj po niekoľkých rokoch. Softvér CalcmTM tiež umožňuje identifikáciu doteraz nameraných zložiek plynu.

7. Spektrometre

Pri uvádzaní niektorých príkladov analyzátorov je nevyhnutné tiež spomenúť skutočnosť, že v súčasnej dobe sa do terénu čoraz viac presúva inštrumentálna technika zo stacionárnych laboratórií. Kvalitné analytické prístroje, ktorých prácu mimo laboratória si v minulosti nikto nevedel predstaviť, sú dnes už bežne konštruované ako prenosné či mobilné, a preto môžu byť využité na plnenie úloh chemického prieskumu. Svojou kvalitou a charakterom výstupných dát, ale aj cenou, patria v uvedenom delení do triedy analyzátorov.

Ako príklady možno uviesť prenosný plynový chromatograf Voyager (MLU, Rakúsko) či mobilný hmotnostný spektrometer EM 640 (Bruker, SRN).

Špičku v uvedenej triede prístrojov tvorí prenosný plynový chromatograf s hmotnostným detektorom Hapsite (Inficon, USA). Jedná sa o prístroj napájaný batériami s mimoriadne nízkou hmotnosťou (16 kg). Rádovo v minútach vykonáva identifikáciu a stanovenie prchavých organických látok. Je konštruovaný pre použitie v teréne a vyznačuje sa veľmi jednoduchou obsluhou. Popri všetkých prednostiach systému GC / MS je vybavený tiež zariadením pre priamy nástrek. Po zvolení metódy analýzy a nastavení chromatografu prístroj ukáže všetky operačné podmienky a signalizuje možnosť začatia dávkovania.

Všetky operácie sú plne automatizované, displej na prednej strane prístroja ukáže názov a koncentráciu látky v ovzduší. Spojenie s PC umožňuje zavádzanie nových knižníc hmotnostných spektier, vývoj nových metód, ukladanie hmotnostných spektier zmeraných látok a ďalšie aplikácie zhodné so stacionárnymi prístrojmi.

7.1 Plynová chromatografia a jej využitie pre potreby analýz

Chromatografia (z gréckeho chroma = farba a grafein = písať) je fyzikálno-chemická separačná metóda.

Jej podstatou je rozdeľovanie zložiek zmesi medzi dvoma fázami: nepohyblivou (stacionárnou) a pohyblivou (mobilnou), ktoré sa od seba odlišujú niektorou základnou fyzikálno-chemickou vlastnosťou (napr. polaritou). Rozdelenie jednotlivých zložiek zmesi je dôsledkom ich rôznej afinity k týmto dvom fázam.

Klasifikácia chromatografických metód

Chromatografické metódy sa dajú klasifikovať z rôznych hľadísk (z hľadiska mobilnej fázy, mechanizmu separácie, fyzického usporiadania systému, spôsobu vyvíjania chromatogramu).

Jedným z kritérií delenia chromatografických metód je delenie podľa druhu použitej stacionárnej a mobilnej fázy. Stacionárnou fázou môžu byť tuhé látky alebo kvapaliny ukotvené na vhodných nosičoch. Mobilnou fázou bývajú kvapaliny alebo plyny.

Podľa toho, aké interakcie medzi delenými látkami a jednotlivými fázami sú pre rozdelenie zmesi rozhodujúce, sa chromatografické metódy delia na adsorpčné, rozdeľovacie, iónovovýmenné, size exclusion a affinity.

Podľa iného kritéria sa chromatografia delí na tenkovrstvovú, papierovú, stĺpcovú, FLASH – chromatografiu a plynovú.

a) Adsorpčná chromatografia

Stacionárnou fázou v adsorpčnej chromatografii býva tuhá látka (adsorbent), ktorá je schopná adsorbovať na svojom povrchu látky z kvapalnej alebo plynnej mobilnej fázy.

Sily, ktorými sú tieto látky viazané na povrch adsorbenta, závisia od charakteru adsorbenta, adsorbovanej látky aj od prostredia, z ktorého sa látka adsorbuje. Môžu to byť slabé van der Waalsove sily, elektrostatické sily alebo sily blízke svojim charakterom chemickej väzbe.

Ako adsorbenty sa používajú látky s čo najväčším povrchom. Podľa chemických vlastností sa delia na hydrofilné a hydrofóbne. Do prvej skupiny patria oxid hlinitý, silikagél, oxid horečnatý, oxid vápenatý, hydroxid vápenatý, uhličitan vápenatý, celulóza a iné. Na týchto adsorbentoch sú najsilnejšie viazané polárne látky takmer nezávislé od ich mólovej hmotnosti. Pevnosť adsorpcie na polárnych adsorbentoch klesá v poradí: 1. karboxylové kyseliny, 2. alkoholy, amíny, tioly, 3. aldehydy, ketóny, estery, 4. organické halogénderiváty, 5. nenasýtené uhľovodíky, 6. nasýtené uhľovodíky.

Druhou skupinou adsorbentov sú nepolárne látky, napríklad aktívne uhlie a organické živice. Tieto adsorbenty pevnejšie viažu na svojom povrchu nepolárne látky, pričom adsorpcia závisí od ich mólovej hmotnosti.

Na vymývanie (elúciu) látok z povrchu adsorbenta sa používajú čerstvo predestilované rozpúšťadlá alebo ich zmesi. Rozpúšťadlá používané v chromatografii sú zoradené podľa stúpajúcej polarizácie do eluotropického radu: petroleter, izohexán, cyklohexán, tetrachlórmetán, benzén, chloroform, dietyléter, octan etylový, acetón, butanol, etanol, metanol, voda, kyselina octová, pyridín.

Pri výbere elučného činidla sa postupuje tak, že sa najprv vyskúša stredne polárne rozpúšťadlo a podľa výsledkov testu sa postupuje k rozpúšťadlám polárnejším alebo menej polárnym. Podľa spôsobu uskutočnenia sa adsorpčná metóda delí na stĺpcovú alebo tenkovrstvovú.

b) Rozdeľovacia chromatografia

Zmes sa delí medzi stacionárnu a mobilnú fázou na základe rôznych rozdeľovacích koeficientov jej zložiek. Rozdeľovací koeficient K sa rovná pomeru množstva látky v oboch fázach.

a – množstvo látky v 1ml stacionárnej fázy

b – množstvo látky v 1ml mobilnej fázy

Čím sú rozdiely v hodnotách K jednotlivých zložiek zmesi väčšie, tým ľahšie sa tieto zložky oddelia. Z tohto hľadiska sa rozdeľovacia chromatografia môže

pokladať za špeciálny typ extrakčných metód, pričom je oveľa účinnejšia a menej náročná na prístrojové vybavenie.

Od extrakcie sa rozdeľovacia chromatografia líši tým, že jedna kvapalná fáza je zakotvená na vhodnom nosiči, čím sa stáva stacionárnou. Mobilná fáza je v tomto prípade kvapalina alebo plyn. Ako nosiče stacionárnej fázy sa najčastejšie používajú silikagél, kremelina, celulóza. Stacionárnou býva obyčajne polárna (vodná) fáza a mobilnou nepolárna (organická).

V opačnom prípade ide o chromatografiu na obrátených fázach. Dôležitou podmienkou pre úspešné vykonanie rozdeľovacej kvapalinovej chromatografie je, aby použité kvapalné fázy boli vzájomne nasýtené. Ak sa napríklad použije chloroform v rozdeľovacej chromatografii, musí byť nasýtený vodnou fázou. Ak sa však používa ako elučné činidlo v adsorpčnej chromatografii, musí byť celkom suchý.

Podľa spôsobu uskutočnenia sa rozdeľovacia chromatografia delí na stĺpcovú, tenkovrstvovú a papierovú.

c) Iónovo výmenná chromatografia

Iónovo výmenná chromatografia využíva iónovú výmenu v živici ako stacionárnu fázu. Mechanizmus separácie je založený na iónovej výmene v rovnovážnom stave. Po vybraní chromatografického formátu pre iónovú zlúčeninu, sa zvyčajne metóda iónovej výmeny po pokusoch o rozvoj spätnej fázy alebo spätnej fázy iónového páru ukáže ako neúspešná.

Akokoľvek iónovo výmenná chromatografia je metóda voľby pre analýzu anorganických iónov a často je preferovaná medzi metódami spätnej fázy pre analýzu malých organických iónov.

d) Size exclusion chromatografia

V size exclusion chromatografii solvated molekuly sú rozdelené podľa veľkosti – podľa schopnosti preniknúť cez štruktúru sita (stacionárnu fázu). Separácia v rozdeľovacej chromatografii a iónovo výmennej chromatografii vzniká z rozdielného vzájomného pôsobenia medzi roztokmi s mobilnou a stacionárnou fázou.

Avšak separácia v size exclusion chromatografii vzniká z rozdielov vo veľkosti molekúl a schopnosti rozdielnych molekúl preniknúť cez póry v stacionárnej fáze do rôznych miest. Size exclusion chromatografia je najčastejšie používaná na preparatívnu separáciu makromolekúl s biologickým pôvodom, ale aj na očistenie syntetických polymérov.

e) Affinity chromatografia

Najnovší a najprieberčivejší druh chromatografie používa vysoko špecifickú interakciu medzi molekulovým roztokom a molekulou, ktorá je naviazaná silnou kovalentnou väzbou na stacionárnu fázu (nazýva sa imobilná).

Napríklad imobilnou molekulou môže byť antibody proteínu. Keď surová zmes obsahujúca tisíce proteínov prechádza cez stĺpec, iba jeden proteín reaguje s antibody a naviaže sa na stĺpec. Po umytí ostatného roztoku zo stĺpca, želaný proteín sa uvoľní z antibody zmenením pH alebo iónovej sily.

f) Tenkovrstvová chromatografia

Tenkovrstvová chromatografia sa využíva ako rýchla a jednoduchá metóda najmä na kvalitatívne posúdenie zloženia zmesi, sledovanie priebehu reakcií a porovnávanie štandardov. Túto metódu je možné použiť aj na kvantitatívne rozdelenie malých množstiev zmesí, ktorých jednotlivé zložky majú dostatočne rozdielne RF hodnoty.

RF hodnota, t.j. pomer vzdialeností stredu škvrny od štartu (miesto, kam sa nanáša vzorka) k vzdialenosti čela (miesto, kam vystúpi rozpúšťadlo počas vyvíjania) od štartu, nie je na tenkých vrstvách vždy konštantná. Jej hodnota závisí na znení adsorbenta, hrúbke a kompaktnosti vrstvy, čistote rozpúšťadla a podobne. Preto sa odporúča priame porovnanie vzorky so štandardom na jednej platničke.

Na kvalitatívnu tenkovrstvovú chromatografiu sa v súčasnosti najviac využívajú hotové tenké vrstvy, ktoré možno kúpiť pod názvom Silufol alebo Alufol. V oboch prípadoch ide o tenkú vrstvu silikagélu alebo oxidu hlinitého so škrobovým spojivom nanesenú na hliníkovú fóliu.

Chromatogram sa vyvoláva v uzavretej nádobe (vyvíjacej komore) s vhodným elučným činidlom, ktorého výška dosahuje 0,5 – 1,0 cm, nasýtenej jeho parami. Nasýtenosť komory sa dosahuje obalením vnútorného povrchu filtračným papierom namočeným v elučnom činidle. Filtračný papier siaha do výšky 1 cm pod horný okraj komory.

Vhodné elučné činidlo je také, v ktorom sa pohyblivosť jednotlivých zložiek zmesi čo najviac líši. Použitie jedného rozpúšťadla na vyvíjanie chromatografických platní je zriedkavé. Väčšinou sa používajú vyvíjacie sústavy, zložené z dvoch alebo viacerých rozpúšťadiel.

Chromatografické platne sa zväčša vyvíjajú vzostupným spôsobom, t.j. platňa sa ponorí do elučného činidla tak, aby štart s nanesenými vzorkami bol nad úrovňou hladiny eluenta. Horný okraj platne sa oprie o stenu vyvíjacej komory, ktorá sa potom uzavrie, aby sa zabránilo unikaniu pár rozpúšťadla. Vyvíjanie sa skončí, keď je čelo rozpúšťadla asi 0,5 až 1,0 cm od horného okraja platne. Ak sa delia látky s blízkymi RF hodnotami, môže sa vyvíjanie zopakovať.

Zriedkavejší je zostupný spôsob vyvíjania, pri ktorom je rezervoár s elučným činidlom umiestnený v hornej časti vyvíjacej komory. Smer vyvíjania je potom zhora nadol.

Detekcia farebných zlúčenín si nevyžaduje žiadne zvláštne operácie.

Na detekciu bezfarebných zlúčenín sa používa UV svetlo (špeciálne tenké vrstvy s indikátorom pre UV detekciu pri 254, respektíve 366 nm), pary jódu (najmä detekciu nenasýtených zlúčenín), zuhoľnatie organickej zlúčeniny postriekaním platničky 10% roztokom kyseliny sírovej alebo 5% roztokom manganistanu draselného a následným zohriatím v sušiarňi alebo na variči. Organická látka zuhoľnatie a vytvorí sa tak viditeľná škvrna.

Pri preparatívnej tenkovrstvovej chromatografii je na detekciu najvýhodnejšie použiť UV svetlo. Ak sa na detekciu použije iná metóda, detekuje sa len úzky pásik chromatogramu, aby sa látka nezničila. Jednotlivé pásy na vrstve sa vyznačia, zoškrabú alebo vysajú.

Organická látka sa potom z nosiča alebo adsorbenta extrahuje do vhodného rozpúšťadla.

g) Papierová chromatografia

Papierová chromatografia je technikou práce aj použitím veľmi podobná tenkovrstvovej chromatografii. Je to metóda, ktorá separuje jednotlivé zložky, ale nezmení ich. Táto časť chromatografie využíva to, že molekuly s podobným usporiadaním atómov alebo podobnou molekulovou štruktúrou sa navzájom priťahujú. V molekule vody je uhol medzi dvoma vodíkmi 104° . Vďaka tejto štruktúre má kyslík nízku elektronegativitu a vodík nízku elektropozitivitu. Takže vodu v tekutom skupenstve drží pokope iba sila medzi rôznymi molekulami (t.j. vodíkové mostíky).

Molekula s takto nabitými oblasťami sa nazýva polárna molekula. Metanol má podobnú štruktúru a molekuly metanolu sú veľmi rozpustné vo vode vďaka vzájomnému pôsobeniu medzi dvoma polárnymi molekulami.

Zložitejšie, ale tiež podobné molekuly má celulóza. Tá je hlavnou zložkou papiera. Je to veľmi dlhá molekula (polymér), kde sú tisíce prstencov zložených zo šiestich atómov sú pospájané dokopy ako koráľ.

Polárne hydroxidové oblasti v týchto molekulách sú viazané do hydroxidových skupín na susedných reťazcoch, čo pomáha lepšej súdržnosti vlákien na papieri. Niet divu, že molekuly vody, ktoré sú polárne, sa tiež naviažu na tieto oblasti a keď je papier mokrá, stráca svoju silu, pretože molekuly vody sa dostanú medzi reťazce celulózy a sily sú medzi nimi slabšie.

Takže keď ponoríme koniec papiera do vody, molekuly vody hľadajú stále nové polárne oblasti, kde by sa mohli naviazať, takže molekuly vody sa vyšplhajú po celom papieri až na druhý koniec. Ostatné molekuly, ktoré boli rozpustené vo vode, budú tiež prenesené pozdĺž papiera vodou. Toto je aplikované pri separácii farby v technike, ktorú nazývame papierová chromatografia.

Na papier dáme škvrnu farby tak, aby bola nad hladinou vody. Keď voda vystúpi, molekuly farby sa presunú a ak sú viazané silnejšie ako molekuly vody uchytia sa na papieri a naopak, ak sú slabšie, ostanú zatiaľ naviazané na molekuly vody. A čo sa stane ak je zmes zložená z viacerých farieb? Každá farba sa naviaže na papier v inej výške, takže jednotlivé zložky sa oddelia.

h) Stĺpcová chromatografia

Stĺpcová chromatografia má veľký význam pre preparatívnu organickú chémiu. Uskutočňuje sa vo vertikálne upevnených kolónach, naplnených adsorbentom alebo nosičom stacionárnej fázy, ktorých množstvo závisí od množstva a charakteru delenej zmesi. Náplň kolóny predstavuje vo väčšine prípadov 30 až 100 násobok množstva látky nanesej na kolónu. Dĺžka a priemer kolóny tiež závisia od množstva delenej zmesi.

Pred naplnením kolón sa kónické dno upcháva kúskom vaty, aby adsorbent alebo nosič nevypádal z kolóny. Ak je kolóna vybavená fritou, nie sú tieto úpravy potrebné.

Chromatografická kolóna sa môže plniť dvojako:

a/ za sucha: Kolóna sa naplní asi do dvoch tretín elučným činidlom, potom sa do nej pomaly rovnomerne sype suchý adsorbent, pričom elučné činidlo pomaly odteká cez kohút.

b/ za mokra: Adsorbent sa suspenduje v elučnom činidle a v takejto forme sa vnáša do kolóny.

V oboch prípadoch treba dbať na to, aby bola kolóna naplnená rovnomerne, aby sa v stĺpci nevyskytovali vzduchové bubliny, prípadne iné nehomogenity. Stĺpec nesmie počas celej práce vyschnúť, pretože jeho popraskanie zapríčiňuje zníženie deliacej schopnosti. Na povrch stĺpca sa zvykne umiestniť krúžok filtračného papiera, ktorý zabraňuje zvíreniu adsorbenta alebo nosiča stacionárnej fázy pri nanášaní vzorky.

Vzorka sa nanáša na kolónu viacerými spôsobmi. Najčastejšie sa rozpustí v minimálnom objeme elučného činidla a pipetou sa nanesie na povrch kolóny vtedy, keď je hladina rozpúšťadla tesne nad povrchom adsorbenta alebo nosiča. Treba dbať na to, aby kolóna nevyschla a zároveň, aby nanášaná vzorka nebola príliš zriedená elučným činidlom prítomným v kolóne nad povrchom adsorbenta.

Po vsiaknutí vzorky sa stený kolóny zmyjú malým množstvom eluenta a až po jeho vsiaknutí sa pridá väčšie množstvo elučného činidla.

Iným spôsobom nanášania vzorky na kolónu je nanesenie vzorky naadsorbovanej na nosiči. Vzorka sa rozpustí v elučnom činidle a k tomuto roztoku sa pridá adsorbent (asi 5-násobné množstvo vzhľadom na hmotnosť vzorky). Rozpúšťadlo sa odparí a adsorbent so vzorkou sa opatrne nasype do kolóny na povrch stĺpca. Počas elúcie steká elučný roztok kolónou buď samovoľne alebo je tlačенý inertným plynom (dusíkom). V druhom prípade ide o špeciálny typ stĺpcovej chromatografie, FLASH – chromatografiu.

i) FLASH – chromatografia

Flash – chromatografia je dnes už pomerne bežná separačná metóda, využívaná v organickom laboratóriu na preparatívne účely. Jej veľkou výhodou je rýchlosť a celková nenáročnosť. Osvedčila sa najmä v tých prípadoch, keď rozdiel RF hodnôt separovaných látok je aspoň 0,15. Vtedy možno rozdeliť 0,01 až 10,0 g vzorky v priebehu 10 – 15 minút. Pre úspešnú separáciu je rozhodujúci výber silikagélu, kolóny vhodných smerov, elučného činidla, jeho prietoku kolónou a podobne. Mnohé experimenty dokazujú, že najlepšie delenie sa dosahuje pri použití zrnitosti 0,040 – 0,063 mm a prietoku eluenta 5 cm.min⁻¹.

Priemer kolóny sa volí v závislosti na množstve a charaktere delenej vzorky. Výška stĺpca silikagélu závisí od rozdielu RF hodnôt zložiek delenej zmesi. Čím je táto hodnota menšia, tým je na rozdelenie zmesi potrebný väčší stĺpec. Výška stĺpca dosahuje obyčajne 14 – 16 cm. Ak je však rozdiel RF hodnôt delených zložiek menší ako 0,15, je potrebný až 50 cm vysoký stĺpec silikagélu.

Pri výbere elučného činidla pre FLASH – chromatografiu sa využíva tenkovrstvová chromatografia. Separovaná látka má mať na silikagélovej platničke po vyvíjaní v eluente zvolenom pre FLASH – chromatografiu škvrnu vo výške, ktorej odpovedá $RF=0,35$. Pri delení viacerých látok s blízkymi RF hodnotami sa elučné činidlo volí tak, aby hodnotu $RF=0,35$ dosahovala stredná škvrna. Ak, naopak, majú delené látky dostatočne rozdielne RF hodnoty, pri správne zvolenom elučnom činidle dosahuje hodnotu $RF=0,35$ najmenej pohyblivá látka.

j) Plynová chromatografia

Vznik GC sa datuje rokom 1952, keď A. T. James a A. J. P. Martin publikovali delenie nižších mastných kyselín použitím plynu ako mobilnej fázy a kvapaliny, ako stacionárnej fázy. Použitie plynovej chromatografie v chemickej analýze viedlo k značnému pokroku v mnohých oblastiach analytickej chémie a k zásadným zmenám v organickej analýze. Mnohé analýzy, ktoré sa predtým nedali uskutočniť, alebo boli značne prácne, sa stali pomocou plynovej chromatografie bežnými.

Pomocou GC možno získať úplnejšie informácie o kvalitatívnom a kvantitatívnom zložení mnohozložkových zmesí. Plynovou chromatografiou možno analyzovať všetky plynné, kvapalné i tuhé látky, ktoré sú v chromatografických podmienkach prchavé a stabilné, ako i látky, ktoré možno chemickými premenami na takúto upraviť. Plynová chromatografia sa používa najmä ako analytická metóda, umožňuje však uskutočniť i separácie v preparatívnom, resp. výrobnom meradle.

Schéma plynového chromatografu

Medzi hlavné časti plynového chromatografu patrí:

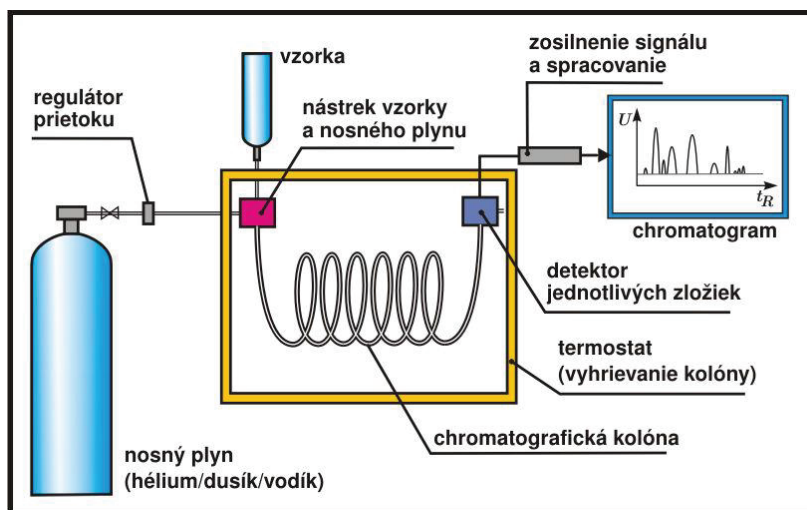
- injektor – slúži na nástrek vzorky,
- regulátor prietoku – zabezpečuje konštantný prietok nosného plynu a vzorky v kolóne,
- zásobník nosného plynu – nosný plyn predstavuje mobilnú fázu.

Najčastejšie býva

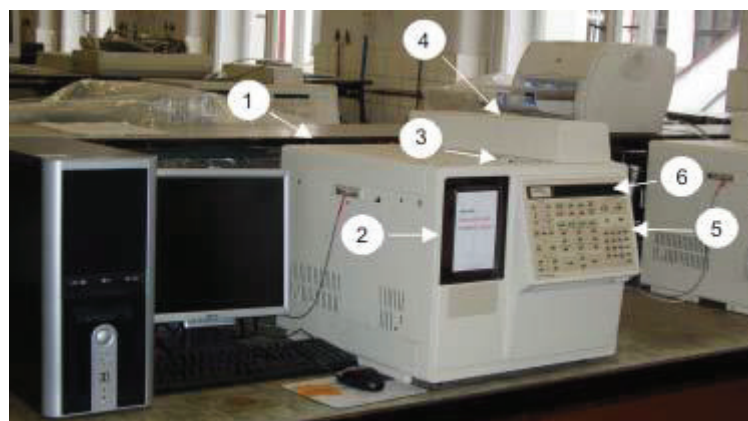
nosným plynom hélium, vodík alebo dusík,

- termostat – vyhrieva kolónu a udržiava jej stálu teplotu,
- kolóna – oceľová, sklená alebo kremenná trubica, podstatná časť plynového chromatografu, kde dochádza k separácii plynnej zmesi. Rozoznávame náplňové kolóny (dĺžka 0,5-5 m, priemer 2-5 mm), ktoré sú naplnené stacionárnou fázou a kapilárne kolóny (dĺžka 10-150 m, priemer 0,1-0,5 mm), kde stacionárna fáza je nanosená na vnútornom povrchu kolóny,

- detektor – zaznamenáva elúciu (vyplavovanie) zložiek už rozseparovanej zmesi,
- vyhodnocovacie zariadenie – v súčasnosti osobný počítač s príslušným softvérom.



Obr.60 Schematický náčrt plynového chromatografu.



Obr.61 Plynový chromatograf Varian 3350

1 - sieťový vypínač; 2 - časť s regulátormi prietokov a tlaku; 3 - injektor; 4 - kryt detektoru;
5 - ovládacia klávesnica; 6 – display

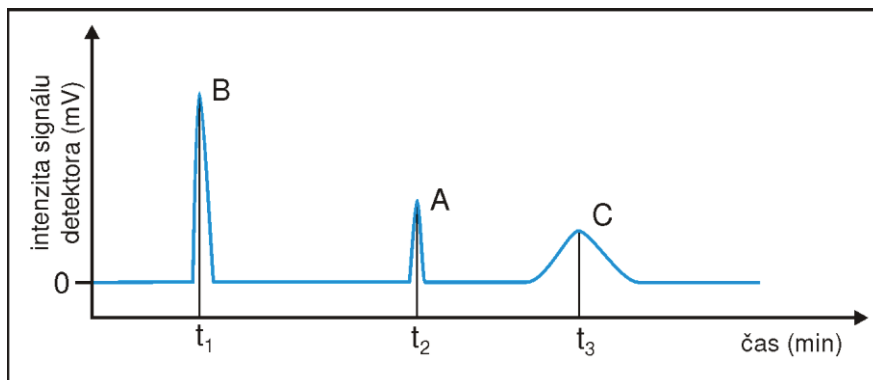
Princíp plynovej chromatografie

Podmienkou pre separáciu zložiek zmesi pomocou plynovej chromatografie je, že analyzovaná zmes musí byť plynná, alebo ľahko odpariteľná kvapalná (teplota varu do 300 °C). Malé množstvo vzorky (1-10 µl kvapalnej vzorky, 1-10 ml plynnej vzorky) sa jednorázovo dávkuje cez injektor do prúdu nosného plynu.

V injektore sa vzorka zohreje, prípadne odparí a nosným plynom je unášaná do kolóny. V kolóne dochádza k separácii zložiek zmesi podľa toho, akú afinitu vykazujú tieto zložky k stacionárnej fáze. Prvá vychádza z kolóny zložka, ktorá má k nej najnižšiu afinitu (je najslabšie zadržiavaná stacionárnou fázou). Ako posledná vychádza zložka, ktorá má k stacionárnej fáze najvyššiu afinitu (je najsilnejšie zadržiavaná v kolóne). Výstup už rozdelených zložiek zmesi z kolóny zaznamenáva detektor.

Z detektora vychádza elektrický signál, ktorý je spracovaný vyhodnocovacím zariadením (PC). Konečným výstupom je chromatografický záznam (chromatogram), ktorý obsahuje tzv. píky, prislúchajúce jednotlivým zložkám zmesi.

Poloha píku na časovej osi chromatogramu (os x) je mierou kvality zložky (identifikuje zložku), hovorí o tom ČO JE TO za zlúčeninu. Výška resp. plocha píku je mierou kvantity zložky v separovanej zmesi, hovorí o tom KOLKO je danej zložky v zmesi.



Obr.62 Vzorový chromatogram z delenia trojzložkovej zmesi (zložky A, B, C). Časy t_1 , t_2 a t_3 sú tzv. retenčné časy zložiek a sú pre každú kolónu a zložku charakteristické. Súčet plôch všetkých troch píkov je v podstate 100 % zmesi. Plocha konkrétneho píku zložky delená plochou všetkých píkov je obsahovým zlomkom danej zložky v zmesi. Najväčšiu afinitu ku stacionárnej fáze mala zložka C, najnižšiu zložka B. Časová os reprezentuje retenčný čas.

Využitie plynovej chromatografie

Najvýznamnejšou oblasťou je použitie plynovej chromatografie ako analytickej metódy. Predstavuje ideálny prostriedok analýzy organických zlúčenín. Vysoká deliaca účinnosť kapilárnej plynovej chromatografie umožňuje analýzu mnohozložkových zmesí látok i s veľmi blízkymi vlastnosťami. Vysoká citlivosť detekcie dovoľuje použitie plynovej chromatografie ako stopovej analýzy.

Plynová chromatografia sa využíva vo veľkej miere pri analýze kontaminantov životného prostredia. V jednotlivých zložkách životného prostredia (voda, pôda, ovzdušie, biologický materiál) je možné stanoviť veľmi nízke obsahy škodlivých látok, často krát s toxickým a karcinogénnym účinkom, ako sú napríklad pesticídy, dioxíny, polychlórované bifenyly, chloroform vznikajúci pri dezinfekcii vody, ropné znečistenie a iné.

Významné je tiež využitie GC vo farmaceutickom priemysle pri výrobe liečiv, v potravinárskom priemysle pri kontrole potravín, taktiež pri kontrole spotrebných produktov z hľadiska emisie škodlivín do okolitého ovzdušia, najmä tých, čo obsahujú lepidlá a rôzne náterové hmoty.

Rovnako je významné využitie GC v chemickom priemysle pri výrobe vysoko čistých chemikálií, ako aj v medicínskych aplikáciách pri diagnostike ochorení na základe zistenej prítomnosti či neprítomnosti určitých látok v telesných tekutinách.

Plynová chromatografia je tiež nenahraditeľná pri dopingovej a drogovej kontrole, kde sa zisťuje prítomnosť týchto látok alebo ich metabolitov hlavne v moči a krvi, prípadne inom biologickom materiáli (sliny, vlasy...). A samozrejme mnohé iné aplikácie.

Je zrejmé, že plynová chromatografia ako analytická metóda má široké využitie v rôznych odvetviach a jej využiteľnosť sa ďalej rozširuje, najmä skúmaním nových možností

úpravy vzoriek do stavu vhodného pre plynovo chromatografickú analýzu.

Najspoľahlivejší spôsob kvalitatívneho vyhodnotenia v plynovej chromatografii je použitie hmotnostného spektrometra ako detektora (MSD). Tento detektor poskytne pre každý pík tzv. hmotnostné spektrum. Každá analyzovaná látka dáva obvykle pri elektrónovej ionizácii ión - radikál zodpovedajúci ionizovanej molekule (M^+) a fragmentované ióny zodpovedajúce častiam rozpadajúcej sa molekuly. Hmotnosti a množstvá vznikajúcich iónov sú pre danú látku charakteristické. Získané spektra sa porovnávajú so spektrami tabelovanými a látka je vo väčšine prípadov jednoznačne určená.

Množstvo separovanej látky vystupujúcej z kolóny sa meria detektormi. Obvykle používané detektory indikujú okamžitú koncentráciu látky na výstupe z kolóny. V tomto prípade je celkové množstvo látky úmerné ploche píku. Automaticky sa veľkosť plochy určuje s využitím dátastanice, ktorá býva súčasťou plynového chromatografu.

7.1.1 Plynový chromatograf s hmotnostnou detekciou GC-MS Agilent

Prístroj slúžiaci na analýzu organických látok, ktoré možno previesť do plynnej fázy. Praktické využitie tohto prístroja je veľmi široké od analýz bojových otravných látok, cez vyšetrovanie príčin požiaru, kedy dokáže identifikovať použité akceleranty horenia vo zvyškoch požiaru, toxických splodín horenia z požiaru, po identifikáciu neznámych kvapalín a plynov.

Spojením s vhodnou technikou odberu a zakoncentrovaní vzorky, akou je napr. odber vzorky z miesta nehody, adsorpcia na trubičku s aktívnym uhlím. Prístroj možno využiť na identifikáciu rôznych zápachov, ktoré môžu byť nebezpečné alebo dráždivé pre zasahujúce osoby alebo obyvateľstvo. Prístroj je tiež vybavený termodesorbčným zariadením.



Obr.63 Plynový chromatograf GC-MS Agilent

8. Metodický postup pri analýzach otravných látok

Vlastná chemická analýza otravných látok sa zaoberá ich kvalitatívnym a kvantitatívnym stanovením v ovzduší, v potravinách, vo vode, v teréne a na odevoch, na objektoch alebo na iných predmetoch, ktoré sú podozrivé z kontaminácie otravnou látkou. Používa sa na presné zistenie otravnej látky.

Tab. 10 Predmet určenia analýzy = analyt (1)

Zložky vzorku	Obsah
hlavné	1 – 100 %
vedľajšie	0,01 – 1 %
stopové	< 0,01 %

Analytické zisťovanie má rozsiahle možnosti použitia v odmorovaní, napríklad určenie najvhodnejšieho spôsobu odmorenia, ktoré je významné najmä pri zistení bojových zmesí otravných látok, pri stanovení otravnej látky v teréne a pod. Inou dôležitou úlohou pri chemickej analýze je zistenie, prípadne použitie novej skupiny otravných látok.

Stanovenie otravných látok netvorí osobitnú časť analytickej chémie, ale je jej dôležitou súčasťou. V chemickom dôkaze otravnej látky sa využívajú poznatky organickej i anorganickej kvalitatívnej analýzy.

Po získaní upravenej vzorky možno začať s vlastnou analýzou. Väčšina doposiaľ známych otravných látok obsahuje charakteristické funkčné skupiny alebo prvky, ktoré môžeme stanoviť. Elementárna analýza slúži na orientačné stanovenie prítomných otravných látok. Systematickou kvalitatívnou analýzou aniónov vzniknutých po mineralizácii (mineralizácia je rozklad organickej látky chemickými činidlami (napr. kyselinou sírovou) alebo spálením na jednoduché anorganické látky) organických zlúčenín sa zaoberal Bennet.

Výhodné je aj použitie chromatografického oddeľovania niektorých aniónov vzniknutých mineralizáciou otravnej látky. Predovšetkým stanovíme fosfor, ktorý je obsiahnutý v dnes najnebezpečnejších otravných látkach.

8.1 Stanovenie fosforu

Fosfor v mnohých organofosforových zlúčeninách možno rýchlo stanoviť takto:

Na malú porcelánovú misku odmeriame asi 0,5 až 1 ml vzorky a pridáme asi 10 až 20 kvapiek 1 % - ného roztoku peroxoboritanu sodného ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) vo vode. Porcelánovú misku položíme na sieťku alebo chytíme chemickými kliešťami, rýchlo odparíme temer do sucha a necháme trochu ochladiť.

K zvyšku prikvapkáme niekoľko kvapiek činidla, ktoré pripravíme rozpustením 2,5 g dihydrátu molybdénanu sodného ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) v 15 ml vody s 5 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a zmiešame s druhou zložkou činidla, pripravenou rozpustením 0,125 g dianizidínu v 2 ml ľadovej kyseliny octovej.

Činidlo pred použitím prefiltrujeme a prelejeme do hnej zäbrusovej reagenčnej fľašky s dobre tesniacou zátkou. Činidlo možno používať niekoľko mesiacov. Ak sú vo vzorke organické látky obsahujúce fosfor, vznikne na miske červenohnedá škvrna. Podobnú reakciu dáva aj arzén vo vyšších koncentráciách.

Ak robíme rozbor vzorky, kde predpokladáme vyššiu koncentráciu otravnej látky, najmä pri vzorkách zjavne veľmi kontaminovaných alebo pripravených z koncentrovaných otravných látok, stačí k jednej kvapke peroxoboritanu sodného ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), čerstvo pripraveného, prikvapnúť kvapku skúmanej vzorky, ináč je postup rovnaký.

Tetra hydridohlinitan lítny (LiAlH_4) redukuje organické zlúčeniny fosforu na fosforovodík – PH_3 (bezfarebný jedovatý horľavý plyn cesnakového zápachu). Redukčné činidlo sa pripraví z 25 až 50 mg jemne práškovitého tetra hydridohlinitanu lítneho a 3 ml zmesi eténu (CH_2CH_2) a n-butyl éteru ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$) po 1,5 ml. Redukčné činidlo sa zmieša. Nerozpustná časť činidla neprekáža stanoveniu. Indikačný papierik na fosforovodík pripravíme napustením filtračného papiera roztokom 0,1 M dusičnanu strieborného (AgNO_3) v 95 % -nom etylalkohole ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) alebo vo vode. Zmenu pozorujeme vizuálne alebo fotokolorimetricky.

8.2 Stanovenie síry, arzénu, fosforu , dusíka a halogénov

Na stanovenie si pripravíme najprv asi 12 cm dlhé rúrky priemeru 4 až 6 mm, ktoré na jednom konci zatavíme a vyfúkame do tvaru banky, aby jeho obsah bol asi 0,5 až 1 ml.

Do takto pripravenej banky dáme trocha glukózy, na to môžeme použiť vhodnú sklenenú násypku. Pridáme kúsok sodíka veľkosti hrášku, ktorý zbavíme petroleja ponorením do absolútneho etylalkoholu. Potom pridáme asi 0,5 ml skúmanej vzorky. Počkáme kým sodík zreaguje s etylalkoholom na etylát sodný ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) a nakoniec ľahko zahrejeme.

Ak je všetok sodík zreagovaný, pridáme ešte ďalší kúsok sodíka. Veľmi pomaly začneme zahrievať, najlepšie mikro horákom vrchnú časť banky a potom

zahrievame obsah celej banky až do červeného žiaru po dobu 2 až 3 minút. Dbáme na to, aby sa sklo netavilo. Banku necháme mierne schlaadiť a ešte horúcu ponoríme do 2 až 3 ml destilovanej vody v porcelánovej miske. Banka praskne, zvyšok opatrne pinzetou odlomíme a dáme do misky.

Misku preniesieme na stojan s kruhom a sieťkou a ľahko zahrievame za neustáleho miešania sklenenou tyčinkou. Len čo začne voda vriť, kahan odstavíme a 1 až 2 minúty ešte miešame. Obsah misky prefiltrujeme, k tomu účelu použijeme čo najmenší kúsok filtračného papiera. Zvyšok na filtri ešte krúživým pohybom spláchneme 1 až 2 ml teplej vody. Prvky obsiahnuté v otravných látkach máme teraz v roztoku osobitne vo forme aniónov : F^- , Br^- , I^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CN^- , CNS^- . Pri tavení organických látok obsahujúcich fosfor alebo arzén so sodíkom vzniká aj fosfid alebo arzenid, ktorý uvoľní vodou prchavý fosforovodík (PH_3) alebo arzenovodík (AsH_3).

Pre spresnenie elementárnej analýzy môžeme doplniť mineralizáciu vzorky o oxidáciu suchou cestou takto: 1 ml vzorky zmiešame s rovnakými dielmi bezvodého uhličitanu sodného (Na_2CO_3) a dusičnanu draselného (KNO_3) v množstve do 1 g v niklovom tégliku s viečkom. Pomaly odparíme etylalkohol a zvýšime teplotu až sa zmes topí.

Oxidačné tavenie trvá niekoľko minút. Vychladnutú taveninu vylúhujeme teplou vodou. Na mineralizáciu možno použiť aj iné spôsoby. Organofosforové otravné látky možno napríklad po reakcii s 8 % - ným peroxodisíranom amonným ($(NH_4)_2S_2O_8$ v 2 až 10 % - nom hydroxide sodnom a po okyslení kyselinou dusičnou (HNO_3) stanoviť rovnako ako PO_4^{3-} .

Stanovenie jednotlivých aniónov

a) Stanovenie halogénov (mimo fluóru)

Vzorku 0,5 ml okyslíme zriedenou kyselinou dusičnou a zahrejeme do varu, aby sme odstránili prípadne prítomný kyanovodík (HCN) alebo sulfán (H_2S). Po ochladení pridáme niekoľko kvapiek roztoku dusičnanu strieborného ($AgNO_3$). Ak je prítomný chlór, bróm alebo jód – objaví sa zrazenina.

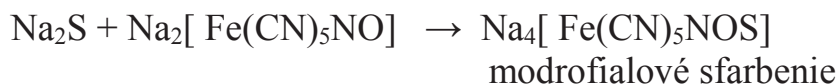
b) Stanovenie síry

Do vzorky 0,5 ml pridáme niekoľko kvapiek 5 % - ného roztoku nitroprusidu sodného $Na_2[Fe(CN)_5NO]$.



Obr. 64 Nitroprusid sodný

Za prítomnosti síry sa objaví modrofialové sfarbenie. Priebeh chemickej reakcie je nasledovný:



c) Stanovenie kyanidov (vznikajú ak je v látke prítomný dusík)

K 0,5 až 1 ml vzorky pridáme niekoľko kvapiek 1 až 2 percentného roztoku chlóraminu T ($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NClNa}$) vo vode a niekoľko kvapiek pyridínového činidla. Za prítomnosti kyanidu vznikne chlórkyan, ktorý s uvedeným činidlom poskytne červené farbivo.

Alebo iným spôsobom pridáme ku vzorke okyslenej kyselinou octovou 2 až 3 kvapky 1 % - ného benzidínu ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$) v 50 % ľadovej kyseliny octovej a zamiešame. Potom pridáme 1 kvapku 1 % - ného vodného roztoku síranu meďnatého (CuSO_4). Za prítomnosti kyanidu vznikne modré sfarbenie alebo modrá zrazenina benzidínovej modrej. Jodidy dávajú zelenú zrazeninu.

d) Stanovenie fosforu

K 1 ml vzorky pridáme 1 až 2 kvapky koncentrovanej kyseliny dusičnej a 1 kvapku molybdénanu amónneho ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$), ktorý pripravíme za tepla rozpúšťaním 7,5 g molybdénanu amónneho a 50 ml vody. Ak sa nerozpustí, pridávame po kvapkách amoniak, až dôjde k rozpusteniu. Po ochladení za miešania pridáme 50 ml kyseliny dusičnej. Na získanie roztoku sa pridá 7,5 g kyseliny vínnej ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$). Po prefiltrovaní je činidlo pripravené na rozbor.

Skúmavku so vzorkou ľahko zahrejeme a po ochladení pridáme 1 kvapku benzidínového roztoku získaného rozpustením 0,1 g benzidínu ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$) -4-(4-aminofenyl)anilín (alebo jeho hydrochlorid) v 10 ml ľadovej kyseliny octovej, doplneného do 100 ml destilovanou vodou.

K roztoku potom pridáme niekoľko kvapiek 20 % - ného amoniaku alebo nasýteného octanu sodného (CH_3COONa) vo vode. Ak vznikne modré sfarbenie je prítomný fosfor. Arzén dáva obdobné sfarbenie. Fosfor od arzénu netreba oddeľovať.

e) Stanovenie fluóru

Vzorku 0,5 až 1 ml okyslíme kyselinou octovou, povaríme, ochladíme a niekoľko kvapiek kvapneme na zirkón alizarínový papierik (metóda Zr-alizarínova, ktorá je po úprave používaná ako štandardná metóda rozboru vôd, metóda je vhodná pre koncentrácie fluoridov do $1,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), ak sa objaví žltá škvrna, je prítomný fluór.

Reagenčný papierik pripravíme omočením pásika filtračného papiera v roztoku zloženom z 3 ml 1 % alkoholického roztoku alizarínu (červené moridlové farbivo, ktoré sa vyrába z antracénu, antrachinónové farbivo) s 2 ml 0,4 % vodného roztoku chloridu alebo dusičnanu zirkoničitého $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$. Červenkastý pásik filtračného papiera vysušíme. Pred vlastným použitím papierik ovlhčíme kvapkou 80 % kyseliny octovej. Za prítomnosti fluóru vznikne žltá škvrna voľného alizarínu, rozrušením farebného zirkón alizarínového laku v dôsledku, tvorby bezfarebného komplexu $[\text{ZrF}_6]^{-2}$.

f) Stanovenie arzénu

Do banky odmeriame asi 1 ml vzorky, okyslíme zriedenou kyselinou sírovou a pridáme zinok zbavený arzénom. Banku uzavrieme zátkou, ktorej stredom prechádza otvorená rúrka priemeru 2 až 3 mm. Do nej zasunieme reagenčný papierik nasiaknutý nasýteným alkoholickým roztokom bromidu ortuťnatého HgBr_2 (alebo chloridu). Týmto roztokom môžeme impregnovat' aj buničitú vatú, ktorú môžeme tiež použiť na stanovenie arzénu.

V prípade ak vznikne na papieriku žltá škvrna, svedčí to o prítomnosti arzénu. Ak je sfarbenie málo intenzívne, ovlhčíme tyčinkou namočenou do roztoku jodidu draselného (KI) celý papierik. Za prítomnosti arzénu sa objaví hnedá škvrna vzniknutého komplexu (ortuťnaté soli arzenovodíka a jodidu draselného).

g) Stanovenie sulfokyanidov- HNCS (vznikajú ak je v látke prítomný dusík a síra)

Vzorku 0,5 ml okyslíme kyselinou chlorovodíkovou a pridáme 1 kvapku 1 % až 2 % -ného roztoku chloridu železitého (FeCl_3), ku ktorému sme pridali niekoľko kvapiek koncentrovanej kyseliny dusičnej a chlorovodíkovej. Za prítomnosti kyseliny tiokyanatej (HNCS) vznikne červené sfarbenie.

Poznámka

Stanovením jednotlivých prvkov ešte nie je systematická analýza vzorky skončená. Získané výsledky potvrdíme ešte stanovením jednotlivých OL. Pri negatívnom zistení jednotlivých prvkov obsiahnutých v OL opakujeme stanovenie opäť.

Vodný výluh odparíme na najmenší objem - asi 1 ml a stanovenie vykonáme kvapkovou analýzou na vhodnej porcelánovej miske. Na tavenie so sodíkom je niekedy výhodné OL z roztoku adsorbovať na vhodnom aktívnom uhlí alebo inom sorbente. Takto možno vykonať aj elementárnu analýzu OL obsiahnutých vo vode. Po vysušení adsorbent tavíme so sodíkom alebo inakšie mineralizujeme.

8.3 Dôkaz fenylovej skupiny

V organickej chémii sa ako fenyľ, fenylová skupina či fenylový kruh (často sa píše skráteno ako Ph alebo Φ , grécke písmeno fi) označuje funkčná skupina so vzorcom C_6H_5- , kde je šesť atómov uhlíka usporiadaných v kruhovej štruktúre. Táto hydrofóbná, veľmi stabilná aromatická uhľovodíková jednotka je obsiahnutá v mnohých aromatických zlúčeninách.

Mnohé aromatické zlúčeniny, ktoré majú voľnú p- polohu sa pôsobením formaldehydu a kyseliny sírovej intenzívne sfarbiajú. Vznikajú rôzne metylénové farbivá. Väčšina otravných látok obsahujúcich fenylovú skupinu sa pri tejto reakcii sfarbuje červeno. Činidlo pre túto reakciu si pripravíme z 0,2 ml 37 % formaldehydu v 10 ml koncentrovanej kyseline sírovej.

8.4 Dôkaz etylénovej skupiny

Zlúčeniny obsahujúce skupinu $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ dávajú zahrievaním s bezvodým chloridom zinočnatým acetaldehyd, ktorý možno dokázať bežnými spôsobmi, najlepšie reakciou s roztokom morfolínu ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$) a nitroprusidu sodného.

Vzorku látky (1 až 2 kvapky) zmiešame s bezvodým chloridom zinočnatým v rúrke, aká bola opísaná už pri elementárnej analýze. Rúrku prikryjeme papierikom ovlhčeným činidlom a zahrievame v kovovom bloku (v digestóriu) na teplotu 220 až 230°C. Citlivosť je 0,02 až 0,03 mg.

8.5 Dôkaz jednotlivých OL v pôvodnej vzorke

Stanovenie jednotlivých OL tvorí podstatnú časť systematickej analýzy. Výber analytických reakcií nemôže byť náhodný. Jednotlivé analytické reakcie sa nesmú navzájom rušiť. Pri stanovení väčšieho počtu OL vo vzorke majú byť špecifické aspoň v oblasti OL. Ak tomu tak nie je, treba použiť vhodnú kombináciu činidiel a reakcií na spoľahlivé stanovenie jednotlivých vo vzorke obsiahnutých OL.

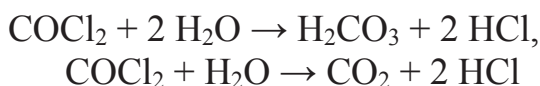
Chloračné a oxidačné činidlá pôsobia nepriaznivo na kvalitatívne stanovenie OL. Jednotlivé prípady treba najprv uvážiť na základe predbežných zistení a vhodne odstrániť rušivo pôsobiace látky. Množstvo vzorky na analýzu odoberieme podľa predpokladanej koncentrácie OL z celkového množstva vzorky asi 0,3 až 1 ml. Vzorka nám musí vystačiť pre 15 až 20 stanovení.

8.5.1 Dôkaz fosgénu a difosgénu

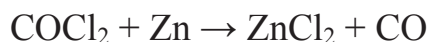
Obidve otravné látky majú spoločné činidlo. Stanovíme ich najlepšie dokazovacím papierikom na fosgén. Ináč môžeme stanoviť fosgén a difosgén vzdušnou extrakciou vzorky. Obidve otravné látky obsiahnuté vo vzduchu poskytnú s činidlom obsiahnutým v premývačke modré sfarbenie. Najlepšie je použiť činidlo, ktoré pripravíme rozpustením 1 g p-dimetylaminobenzénaldehydu ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$), 1 g dimetylanilínu ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$), 1 g 2-naftolu ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$) a 20 ml vysušeného benzénu. Iné vhodné činidlo pripravíme rozpustením 20 ml 4-(p-nitrobenzyl)pyridínu ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) v 6 ml etylizobutylkarbinolu. Roztok sa sfarbí žltá až oranžovo.

Ďalšie chemické reakcie fosgénu

Pôsobením vody sa za normálnej teploty pomaly, za zvýšenej teploty rýchlejšie, hydrolyzuje za vzniku kyseliny chlorovodíkovej a kyseliny uhličitej resp. oxidu uhličitého:



Pôsobením niektorých kovov v práškovej podobe, napr. zinku alebo cínu sa rozkladá na chlorid príslušného kovu a oxid uhoľnatý:

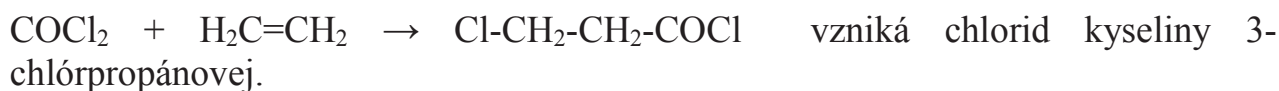


S organickými alkoholmi reaguje za vzniku esterov kyseliny uhličitej, napr. reakciou s etanolom:



kedy vzniká dietyléster kyseliny uhličitej, čiže uhličitan etylnatý.

Reakciou s alkénmi (olefínmi) vznikajú chloridy chlórovaných karboxylových kyselín, napr. adíciou fosgénu na etén (etylén):



8.5.2 Dôkaz chlórkyánu a iných halogénkyánov

Vzduch vedieme do činidla, ktoré pripravíme rozpustením 50 mg benzidínhydrochloridu v 10 ml pyridínu a zriedením vodou do 20 ml. Ak je reakcia pozitívna – vyvíja sa rýchlo červené sfarbenie. Pri nižších koncentráciách je vývoj farbiva pomalší. Činidlom môžeme stanoviť aj fosgénoxim, ale vznik farbiva je menej intenzívny. Toto činidlo dáva s koncentrovanejšími roztokmi chlórámínu T a B modré sfarbenie.

8.5.3 Dôkaz kyanidu a kyanovodíka

Asi k 0,5 ml vzorky prikvapkáme niekoľko kvapiek pyridínbenzidínového činidla na halogénkyán a niekoľko kvapiek 1 až 2 % roztoku chlórámínu T vo vode. Vznikne podobné červené sfarbenie ako pri halogénkyánoch. Ak nie sú prítomné kyanidy alebo kyanovodík a ak pridáme veľký prebytok chlórámínu T, vznikne modré sfarbenie, ináč vznikne špinavočervené sfarbenie.

Ďalšie možné spôsoby :

K 0,5 ml vzorky kvapneme niekoľko kvapiek činidla, ktoré pripravíme zmiešaním 1 ml 3 %-ného roztoku octanu meďnatého, 10 ml nasýteného roztoku benzidínacetátu vo vode (pripravíme z benzidínu a ekvivalentného množstva kyseliny octovej) a 16 ml vody.

Za prítomnosti kyanidov vznikne modré sfarbenie.

Použitie roztoku na prípravu papierikov na kyanovodík je taktiež možné. Špecifické je stanovenie kyanidov a kyanovodíka na berlínsku modrú. K vzorke kvapneme niekoľko kvapiek hydroxidu draselného a síranu železnatého. Vzorku zahrievame pri 50 až 60° C asi po dobu 5 minút, potom ochladíme, prípadne prefiltrujeme. Okyslíme kyselinou chlorovodíkovou alebo sírovou do kyslej reakcie

a kvapneme niekoľko kvapiek chloridu železitého alebo síranu železitého. Za prítomnosti kyanidov vznikne modré sfarbenie alebo zrazenina.

8.6 Dôkaz jednotlivých látok v upravenej vzorke

8.6.1 Dôkaz chlórpicrínu

K 0,5 až 1 ml vzorky pridáme niekoľko kvapiek 1 až 2 % - ného vodnoalkalického roztoku kyanidu draselného. Mierne zahrievame asi po dobu 1 minúty. Ochladíme a pridáme niekoľko kvapiek pyridínbenzidínového činidla. Po pozitívnej reakcii vznikne červené sfarbenie.

Iný (medzi OL) špecifický spôsob stanovenia chlórpicrínu je Griesovým a Hosvayovým činidlom. K vzorke pridáme kúsok kovového sodíka. Po rozpustení sodíka ešte ľahko a krátko zahrejeme, ochladíme, okyslíme kyselinou octovou, znovu dôkladne ochladíme a pridáme 1 ml Griesového a Hosvayového činidla, ktoré pripravíme takto : Rozpustíme 0,5 g kyseliny sulfanilovej $C_6H_7N_1O_3S_1$ v 150 ml 20 % kyseliny octovej. Osobitne rozpustíme 0,1 g α – naftylamínu v 20 ml vriacej vody.

Roztok α – naftylamínu má byť temer bezfarebný. Po ochladení ho opatrne pridáme k skoršie pripravenému roztoku kyseliny sulfanilovej. Nerozpustený zvyšok α – naftylamínu necháme v pôvodnej nádobe. Pri pozitívnej reakcii vzniká červené sfarbenie. Reakciu dávajú dusitany a oxidačné látky. Činidlo je stále v dobre uzavretej hnedej fľaške asi 1 až 2 mesiace. α –naftylamín $C_{10}H_9N$ je karcinogénna látka.

8.6.2 Dôkaz S- yperitov a N- yperitov

Na špecifické stanovenie S- yperitov a N- yperitov použijeme dvojkomponentné činidlo, ktoré pripravíme rozpúšťaním 5 g tiomočoviny ($CSNH_2$) v 100 ml 2-etoxyetanolu ($C_4H_{10}O_2$) alebo etylalkoholu (nerozpustný podiel kvalitatívnemu stanoveniu neprekáža). Rozpustíme 0,5 g síranu nikelnatého ($NiSO_4$) v 50 ml destilovanej vody. Vzniknutý roztok doplníme do 100 ml 20 % - ným amoniakom.

Stanovujeme takto :

K 0,3 až 0,5 ml vzorky pridáme 0,1 až 0,5 ml roztoku tiomočoviny a zahrievame do varu asi 1 až 3 minúty. Ochladíme, okyslíme ľadovou kyselinou octovou (0,3 ml) a k ochladenému roztoku pridáme amoniakálny roztok síranu nikelnatého. Vznikne červené sfarbenie, ktoré vytrepeme do chloroformu po zriedení vzorky 1 až 2 ml vody. Iné otravné látky túto reakciu neposkytujú.

Pre N-alkyl-bis(2-chlóretyl)amíny je reakcia menej citlivá. Pri inom spôsobe možno namiesto nikelnatej soli použiť vodný 0,5 % roztok nitroprusidu sodného, s ktorým vznikne v neutrálnom prostredí fialové sfarbenie.

8.6.3 Dôkaz 1,2 –bis(2 chlóretyltio)etánu

Potrebné činidlá pripravíme rozpúšťaním 0,1 g o-dianizidínu v 100 ml absolútneho etylalkoholu, 0,1 g octanu meďnatého v 100 ml destilovanej vody a 0,1 ml kyseliny octovej. Na analýzu potrebujeme ešte 18 N kyselinu sírovú.

Vlastné stanovenie uskutočníme pridaním niekoľko kvapiek o-dianizidínu k 0,5 ml vzorky. Vyčkáme asi 30 sekúnd a pridáme niekoľko kvapiek octanu meďnatého. Roztok dobre premiešame a po 2 až 10 minútach pridáme asi 0,5 ml 18 N kyseliny sírovej. V prítomnosti bis(2 chlóretyltio)etánu vznikne červené sfarbenie.

8.6.4 Dôkaz dusíkatých yperitov(N-yperitov)

K 0,5 ml vzorky pridáme 0,1 až 0,5 ml vody a 0,5 ml Dragendorfovho činidla. Za prítomnosti dusíkatých yperitov alebo iných látok s terciárnym dusíkom vznikne oranžová zrazenina.

Yperit dáva oranžový zákal. Pre lepšiu koaguláciu zrazeniny vzorku mierne zahrejeme.

Dragendorfovo činidlo pripravíme rozpúšťaním 5 g zásaditého dusičnanu bizmutitého alebo uhličitanu bizmutitého v 70 ml destilovanej vody a 10 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Druhý roztok pripravíme rozpustením 70 g jodidu draselného v 100 ml destilovanej vody. Obidva roztoky zmiešame a prefiltrujeme. Roztok má červenú farbu.

K 2,5 ml roztoku N-yperitu vo vode pridáme 2,5 ml 95 % -ného etylalkoholu a niekoľko kvapiek 5 % - nej kyseliny octovej na okyslenie.

Po pridaní 0,5 ml 5 %-ného alkoholického roztoku 8-oxichinolínu roztok dobre premiešame. Napokon pridáme 0,5 ml 10 % -ného roztoku uhličitanu sodného vo vode a usilovne trepeme po dobu asi 30 sekúnd. Po 90 minútach státia pri laboratórnej teplote odoberieme potrebné množstvo do kyvety kolorimetra a zmeriame absorpciu. Podľa vopred vynesenej kalibračnej krivky zistíme množstvo N-yperitu. Kvalitatívny dôkaz je analogický s vizuálnym pozorovaním farebnej zmeny.

8.6.5 Dôkaz lewisitu

K 0,5 ml vzorky pridáme 0,2 až 0,3 ml 25 % -ného hydroxidu draselného a ak je potrebné, ochladíme. Potom pridáme 0,5 ml 50 % -nej kyseliny octovej a rýchlo ochladíme prúdom vody.

Pridaním Ilosvayovho činidla pri pozitívnej reakcii vznikne sfarbenie do červena. Ilosvayove činidlo pripravíme rozpustením 2 g dusičnanu meďnatého (je možné použiť aj síran meďnatý) v 25 ml destilovanej vody. Za miešania tyčinkou pridáme 8 g hydrochloridu hydroxilamínu ClH_4NO a asi 10 ml 20 % -ného amoniaku, až vznikne len ľahko namodralý roztok. Doplníme do 100 ml.

Takto pripravené činidlo je však málo stále, preto radšej pripravíme dva roztoky. V 12,5 ml rozpustíme 2 g dusičnanu meďnatého a v rovnakom množstve vody 8 g hydrochloridu hydroxylamínu. Zmiešame v potrebnom množstve rovnaké diely obidvoch roztokov a pridáme potrebné množstvo amoniaku na odfarbenie činidla a doplníme vodou. Stanovenie je špecifické.

Stanovenie môže rušiť väčšie množstvo cis - izoméru 2 – chlórvinylidichlórarzínu, ktorý sa hydroxidom rozkladá na vinylchlorid.

8.6.6 Stanovenie metyl a etyldichlórarzínu, difenylchlórarzínu a difenylkyánarzínu

Pre špecifické rozlíšenie alifatických a aromatických arzínov (okrem lewisitu) nie sú k dispozícii vhodné analytické metódy. Na identifikáciu alifatických a aromatických arzínov používame niektoré preparatívne metódy. Vzniknuté produkty potom izolujeme a identifikujeme podľa bodu topenia. Pre identifikáciu sú vhodné odpovedajúce sírniky alebo kyseliny.

Pre kvalitatívne stanovenie sa spokojíme stanovením arzénu po mineralizácii a skupinovým stanovením sírovodíkovou vodou alebo nasýteným roztokom dusičnanu ortuťnatého. Najbežnejšie je stanovenie sírovodíkovou vodou, s ktorou arzíny poskytnú vo vode nerozpustné suldidy.

Spôsob stanovenia je takýto :

K 0,3 až 0,5 ml vzorky pridáme 2 až 3 ml čerstvo pripravenej sírovodíkovej vody okyselenej niekoľkými kvapkami koncentrovanej kyseliny chlórrovodíkovej. Za prítomnosti alifatických arzínov vznikne biela alebo nažltlá zrazenina, pri malých koncentráciách len zákal. Citlivosť je asi 20 mg/l niektorého alifatického arzínu.

Aromatické arzíny stanovíme obdobným spôsobom, avšak miesto vodného roztoku sírovodíka použijeme nasýtený alkoholický roztok sírovodíka. Zmiešame rovnaké diely vzorku (asi po 0,5 až 1 ml) alkoholického roztoku sírovodíka. Ochladíme ľadovou vodou a trením tyčinkou o steny urýchlíme kryštalizáciu vzniknutého sulfidu.

Alifatické arzíny poskytujú zrazeninu s nasýteným roztokom dusičnanu ortuťnatého vo vode. Reakcia je však málo citlivá. Pre stanovenie môžeme tiež použiť komplexu sírovodíka s niektorou organickou látkou. V analyzovanej vzorke zeminy spravidla poznáme či je vzorka zamorená kvapalinou alebo pevnou látkou, prakticky už voľným okom, i na základe subjektívnych príznakov.

Aromatické arzíny majú dráždivý účinok, ktorý vzhľadom k nepatrnému tlaku pár (musí pôsobiť vo forme dymu) je v podstate mizivý. Toto vodítko nám pomôže pri rozlíšení aromatických a alifatických arzínov. Kyánovú skupinu v difenylarzínu stanovíme po jej odštiepení 2 až 3 % - ným alkoholickým hydroxidom sodným za varu.

8.6.7 Stanovenie adamsitu

Pri zamorení pôdy alebo pri zachytení dymu vzniknutého z adamsitu na filtračnom papiery je možné pozorovať žltý alebo zelený nádych na vzorke. Extrakt vzorky má žltú alebo zelenú farbu. Získaný extrakt odparíme na porcelánovej miske takmer do sucha a pridáme kvapku koncentrovanej kyseliny sírovej. Za prítomnosti adamsitu vznikne čierne sfarbenie.

Iný možný spôsob stanovenia adamsitu :

K 0,5 ml vzorky po odparení väčšej časti etylalkoholu pridáme niekoľko kvapiek koncentrovanej kyseliny dusičnej a jednu kvapku 30 % - ného hydroxidu draselného. Vznikne červeno fialové zafarbenie.

8.6.8 Stanovenie chlóracetofenónu a brómbenzylkyanidu

K 0,1 až 0,3 ml vzorky pridáme asi 1 ml 0,5 % - ného roztoku m-dinitrobenzénu v etylalkohole a niekoľko kvapiek 5 % - ného roztoku hydroxidu sodného vo vode.

Za prítomnosti chlóracetofenónu získame červené zafarbenie. Brómbenzylkyanid dáva žlté hnedé zafarbenie, ktoré je zreteľnejšie po zriedení vodou.

Ak je prítomný brómbenzylkyanid tak časť vzorky povaríme s 2 % - ným až 3 % - ným alkoholickým hydroxidom a stanovíme kyanidy.

8.6.9 Dôkaz organofosforových otravných látok

K 0,5 ml vzorky pridáme 0,5 ml tlmivého roztoku (pH 8 až pH 9) a niekoľko kvapiek činidla na organofosforové látky. Oranžové až červené sfarbenie svedčí o pozitívnej reakcii. Sfarbenie vzniká okamžite iba pri vyšších koncentráciách organofosfátu. Je výhodné súčasne so vzorkou pozorovať farbu asi rovnakého objemu činidla 15 až 20 minút. Vzniknuté farbivo sa môže po zriedení vodou (0,5 až 1ml) extrahovať benzénom.

Príprava potrebných činidiel :

Tlmivý roztok získame rozpúšťaním 16 g primárneho fosforečnanu draselného a 9 gramov hydroxidu draselného v 1000 ml destilovanej vody zbavenej oxidu uhličitého. Vzniknutý roztok zmiešame v pomere 1:1 s acetónom, ktorý pred použitím predestilujeme najskôr s manganistanom draselným a potom s hydroxidom sodným. Acetón nesmie obsahovať aldehydy a peroxidy.

Ďalšie zložky činidla pripravíme rozpúšťaním 1,3 g dihydrochloridu o-dianizidínu v 100 ml destilovanej vody. Napokon pripravíme 1 % - ný roztok peroxidu vodíka.

Činidlo vhodné na stanovenie sarínu a diizopropylfluorofosfonátu vznikne z 23 dielov tlmivého roztoku a pridaním po jednom diele ďalších komponentov činidla.

Činidlo vhodné na stanovenie tetraetylpyrofosfátu pripravíme v obdobnom zložení, no s tým rozdielom, že namiesto jedného dielu dihydrochloridu o-dianizidínu pridáme 3 diely. Ak nemáme k dispozícii dihydrochlorid o-dianizidín, môžeme použiť o-tolidín alebo benzidín.

Činidlo s použitím dihydrochloridu o-tolidínu má toto zloženie:

Fosfátový tlmivý roztok pH 8,8.

S jeho prípravou sme sa už zoznámili skôr, no potrebujeme pripraviť ešte 1 % - ný roztok hydrochloridu o-tolidínu vo vode a 1 % - ný roztok perboritanu vo vode. Vlastné činidlo pripravíme 5 až 10 minút pred použitím zmiešaním 20 ml tlmivého roztoku a 5 ml roztoku dihydrochloridu. Z tohto množstva odmeriame 10 ml a pridáme 4 ml 1 % - ného perboritanu. Na stanovenie stačí pridať k 0,5 ml vzorky 0,5 ml činidla a porovnať sfarbenie so slepým pokusom. Vývoj farbiva je rýchlejší a farba je intenzívnejšia.

Činidlo s benzidínom pripravíme z 2,3 % - ného roztoku benzidínu (b.t. 128 až 129°C z benzénu) v acetóne a 0,25 % - ného roztoku perboritanu sodného vo vode. Pred použitím zmiešame 2 ml roztoku perboritanu sodného s 0,5 ml roztoku benzidínu a 2 ml tlmivého roztoku. Postup stanovenia je rovnaký ako pri o-toluidín hydrochloride. Okrem organofosforových látok poskytne vo vyšších koncentráciách analogické sfarbenie difosgén.

Na stanovenie organofosforových zlúčenín možno využiť aj ostatné analytické metódy stanovenia. Tabun a sarín môžeme odlišiť v alkalickom prostredí dôkazom kyanidov alebo fluóru podľa stanovenie kyanidov alebo fluoridov.

Biochemická metóda stanovenia organofosfátov

K 0,5 ml 1 % - ného roztoku sušenej konskej plazmy vo vode pridáme 0,5 ml roztoku brómtymolovej modrej a tlmivého roztoku. (Základné roztoky sa pripravujú z 0,1 g brómtymolovej modrej v 2 ml alkoholu a 2 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného po doplnení do 100 ml.

Michelov tlmivý roztok sa pripraví rozpustením 1,2371 g barbiturátu sodného, 0,1361 g primárneho fosforečnanu draselného, 17,53 g NaCl v 900 ml vody a pridaním 11 ml 0,1 N HCl. Po premiešaní sa doplní na 1000 ml, prípadne podľa potreby sa upraví pH na 8,00 0,1 N HCl.)

Používaný roztok brómtymolovej modrej vznikne z 10 ml základného roztoku brómtymolovej modrej, 20 ml vody a 10 ml tlmivého roztoku. Po pridaní 0,5 ml tohto roztoku a 0,1 ml zamorenej vody sa temperuje v termostate pri 37°C po dobu 5 minút, potom sa pridá 0,1 ml 2,5 % - ného roztoku acetylcholínchloridu vo vode a ešte sa temperuje pri rovnakej teplote 20 minút. Sleduje sa vzniknuté sfarbenie, ktoré odpovedá pomernej aktivite cholinesterázy.

9. Biosenzory a možnosti ich využitia

Biosenzory sú citlivé snímače, vhodné na detekciu fyzikálne – chemických veličín a látok v biologických prostrediach. Sú to zariadenia, ktoré v sebe zahŕňajú biologicky rozpoznávací (senzitívny) element, napojený na fyzikálne – chemicky prevodník – signálový menič.

V tejto kombinácii sa generujú a prenášajú elektrické signály, ktoré snímajú veľkosť sledovaných veličín, napr. koncentrácie látok. Celý systém je spracovaný tak, aby bol použiteľný bez ďalších elementov a špecifický k cieľovej látke.

Potenciál využitia biosenzorov leží predovšetkým v ich selektivite, kontinuálnosti a finančnej nenáročnosti ich prevádzky. Ponúkajú tak sľubnú alternatívu k používaným chemickým preukazníkom a vysoko presným, avšak nákladným zariadením pracujúcim na princípe mobilných hmotnostných spektrometrov.

9.1 Biosenzory pre zisťovanie nervovoparalytických látok

Biosenzor je zariadenie pozostávajúce z biorekogničnej zložky a fyzikálno - chemického prevodníka (senzora). Vhodnou biorekogničnou zložkou sú vďaka svojej citlivosti voči pôsobeniu nervovoparalytických látok acetylcholinesteráza a butyrylcholinesteráza.

V rámci súčasného výskumu však prevláda záujem o acetylcholinesterázu ako rekogničný element. V spojení s cholinesterázami už boli popísané elektrochemické aj optické biosenzory. Elektrochemické biosenzory založené na cholinesterázach môžu jednoducho využívať potenciometrický princíp, kedy je aktivita cholinesterázy vyjadrená ako zmena pH média.

Acidifikácie je dosiahnuté pridaním natívneho substrátu acetylcholínu (resp. butyrylcholínu), čo vedie k uvoľneniu kyseliny octovej znižujúcej pH daného média.

Druhou skupinou elektrochemických biosenzorov sú ampérometrické, ktoré v spojitosti s acetylcholinesterázou najčastejšie používajú alternatívny substrát acetylthiocholín.

Uvoľnený tiocholín môže byť ľahko oxidovaný na ditiol pri vložení potenciály približne 400 mV oproti najčastejšie používanej argentchloridovej elektróde. Napätie je možné ďalej redukovať použitím modifikujúcich látok.

Tento prístup môže byť použitý k diagnostike otráv organofosfátmi sledovaním aktivity krvných cholinesteráz. Amperometrický biosenzor s imobilizovanou butyrylcholinesterázou bol napr. použitý ku konštrukcii detekčného systému pre stanovenie nervovoparalytických látok vo vzduchu.

Takto bolo možné detegovať už 0,1 mg sarínu v kubickom metri vzduchu. Biosenzor môže fungovať aj v rámci systému injektujúceho kvapalnú vzorku do reakčnej cely. Časová odozva na prítomnosť organofosfátov je veľmi rýchla – môže sa pohybovať v poriadku niekoľkých sekúnd. Inou možnosťou je nahradiť

biosenzor jednoduchým senzorom a cholinesterázu injektovať do reakčnej cely súčasne s analyzovanou vzorkou.

Biosenzory pre stanovenie nervovoparalytických látok nemusia byť založené len na cholinesterázach. Niektoré štúdie zaoberajúce sa biosenzormi využívajú fosfotriesterázy, enzýmov, ktoré schopné hydrolyzovať organofosfáty. Ich hlavná výhoda oproti cholinesterázam spočíva v inom princípe sledovania koncentrácie analytu.

Zatiaľ čo u biosenzorov s imobilizovanými cholinesterázami dochádza v prítomnosti organofosfátov k ireverzibilnej inhibícii, fosfotriesterázy tento analyt iba štiepia a životnosť biosenzorov, tým nie je nevyhnutne poznačená.

Z hľadiska fyzikálneho princípu sú potom tieto biosenzory založené na sledovaní zmeny pH v kombinácii s pH elektródou (potenciometrické) alebo optickým prevodníkom s vhodným pH senzitívnym chromogénom.

9.2 Biosenzory pre zisťovanie pľuzgierotvorných látok

Petetin a spol. použili senzor SnO_2 pre detekciu pár tiodiglykolu, štruktúrneho analógu yperitu. Princíp senzora spočíva v interakcii medzi redukujúcou molekulou a povrchom senzora z SnO_2 , ktorá vedie k dočasnému vzrastu vodivosti.

Tieto interakcie sú však závislé na teplote senzora, ktorá môže dosiahnuť až $600\text{ }^\circ\text{C}$. Pri vysokých teplotách však dochádza k rozpadu tiodiglykolu na ďalšie zložky, ktoré tiež vyvolávajú nešpecifickú odozvu senzora. Z tohto dôvodu nie je spomínaný typ senzora vhodný pre detekciu teplotne nestabilných zlúčenín ako je napríklad tiodiglykol.

Loui a spol. vyvinuli kompaktný súbor piezorezistívnych mikroramienok pre detekciu plynov, vrátane yperitu. Každý senzorový element súboru sa skladá z polymérov alkénov nanesených na jednej strane mikroramienka. Plynné analyty rýchlo difundujú do polymérového filmu, ktorý reverzibilne napučí a zmení povrchové napätie, čo vedie k mechanickému prehnutiu mikroramienka a vzniknutá výchylka potom vytvára zmeny v piezorezistencii. Senzor umožňuje stanovenie yperitu s limitom detekcie $0,94\text{ ppm}$, avšak s veľmi nízkou selektivitou.

Detekcia yperitu za pomoci biosenzorov nebola doteraz široko študovaná, predovšetkým kvôli nedostatku vhodných biorekogničných elementov.

Optický biosenzor využívajúci celé bunky fotosyntetických organizmov *Chlorella* a *Nostoc* testovali Sanders a spol. Biosenzor monitoroval odozvu fotosystému II na prítomnosť yperitu, dibutyl sulfidu, analógu yperitu a niektorých nervových látok. Tento biosenzor nebol selektívny, ani neumožnil dostatočne citlivú detekciu otravnej látky.

Pre detekciu yperitu nie sú zatiaľ k dispozícii žiadne biosenzory využívajúce selektívnu enzýmovú aktivitu, pretože enzýmy premieňajúce yperit neboli do nedávnej doby známe. Objav konverzie yperitu bakteriálnymi enzýmami halogén alkandehalogenázami otvára novú oblasť vývoja biosenzorov k účinnej detekcii tejto skupiny otravných látok.

Dehalogenázy izolované zo *Sphingobium japonicum* UT26, *Rhodococcus rhodochrous* NCIMB 13064 či *Mycobacterium bovis* 5033 / 66 katalyzujú hydrolýzu sírneho yperitu za vzniku tioglykolu, chloridového iónu a protónu.

9.3 Budúcnosť biosenzorov pre detekciu otravných látok

Ako už bolo spomenuté potenciál biosenzorov leží predovšetkým v ich vysokej selektivite, kontinuálnej detekcii analytu a finančnej nenáročnosti prevádzky.

Vysokú selektivitu stanovenia môže priniesť použitie špecifických biorekogničných elementov, ako sú enzýmy a protilátky. Nové objavy prírodných katalyzátorov, enzýmov, aktívnych k rôznym otravným látkam dnes otvárajú sľubnú oblasť vývoja biosenzorov.

Účinok rôznych enzýmov možno tiež ľahko kombinovať bez rizika vzájomného negatívneho ovplyvnenia a umožniť tak prípravu univerzálneho biosenzoru citlivého k viacerým typom otravných látok (multienzymový biosenzor).

10. Odporúčaná súprava pre výjazd na vykonanie chemického prieskumu v mieste havárie

K tomu, aby chemický prieskum mohol splniť všetky požiadavky, musí byť výjazdová skupina vybavená aspoň základnými pomôckami. V tejto kapitole je uvedený všeobecný zoznam a niektoré konkrétne príklady tých najnutnejších a najmenej ekonomicky aj technicky náročných detekčných prostriedkov a pomôcok, ktoré sú potrebné pre vykonanie chemického prieskumu:

a) Prostriedky na získanie základných informácií o nebezpečnej látke a chemickú situáciu: ďalekohľad, databanka nebezpečných látok (napr. ALFADAT, BETADAT) alebo notebook s databázou nebezpečných látok;

b) Jednoduché detekčné prostriedky: systémy nasávač – detekčná trubička, popr. súprava Detegas;

c) Explozimetre či iné detektory vykazujúce určitý stupeň univerzálnosti: detektory horľavých plynov a pár PD-5, PD-6, PD-81, popr. fotoionizačný detektor DL-101;

d) Prístroj na presné meranie koncentrácie látok v ovzduší: fotoionizačný detektor DL-101, čipový merací systém Dräger CMS popr. iný vhodný detektor či analyzátor;

e) Jednoduché prostriedky pre rýchle určenie základných ukazovateľov vody: na meranie hodnoty pH tužkové pH metre, popr. indikátorové pH papieriky, na meranie vodivosti: vreckový konduktometer;

f) Prostriedky pre zistenie meteorologickej situácie: napr. súprava MET-CHEM;

g) Prostriedky pre odber vzoriek životného prostredia: súprava pre odber vzoriek, premývačky s vhodnými rozpúšťadlami, odberové valce, sorpčné trubičky a univerzálne nasávače pre odber plyných vzoriek, súprava pre odber vzoriek vody, zariadenie pre odber kalov z dna studní, fľaše so širokým hrdlom, fľaše na vodu, plastové vrecká, pinzety, lyžice, nožnice, ostatné potrebné pomôcky (štítky, písacie potreby).

V prípade výjazdu k havárii s únikom neznámej látky je potom nevyhnutné vybavenie prenosným laboratóriom typu Hazcat alebo analyzátorom umožňujúcim vykonávať identifikáciu látky. Ak nie je k dispozícii, je potrebné vykonať charakterizáciu popr. identifikáciu v stacionárnej laboratóriu po odobratí vzorky.

Uvedené prostriedky sú potrebné na vykonanie vlastného prieskumu a splnenie jeho cieľov. Je potrebné ich doplniť o ďalšie potrebné prostriedky, ako sú prostriedky individuálnej ochrany, prostriedky komunikácie a pod.

Záver

Zneužitie zbraní hromadného ničenia (ZHN), ktoré sú súčasťou výzbroje armád významného počtu štátov, z ktorých nie všetky sú demokratickými právnymi štátmi odhodlanými bezo zvyšku dodržiavať medzinárodné dohovory o zákaze použitia týchto zbraní, je v súčasnej dobe reálnou hrozbou.

Toto nebezpečenstvo je potom ešte hrozivejšie, ak krajina vlastniaca tento arzenál úzko spolupracuje alebo podporuje rôzne teroristická hnutia alebo skupiny. Tiež určitá nedbalosť a nedostatočné zabezpečenie možných zdrojov ZHN vytvára priaznivé podmienky pre ich možné zneužitie.

Prípadné riziko použitia zbraní hromadného ničenia v konvenčnej vojne je dnes viac menej iba teoretické. Oveľa reálnejšia je možnosť ich teroristického použitia v rámci tzv. asymetrického boja. Jedná sa o kategóriu, postihujúcu nesúmernosť síl, prostriedkov, ale aj medzinárodných a morálnych zábran a operačných možností medzi teroristickými skupinami a štátmi.

Teroristické organizácie nie sú zviazané medzinárodnými dohovormi o zákaze, výskume a vývoji zbraní hromadného ničenia. Zostáva teda len otázkou času, než budú samovražední atentátnici vybavovaní aj napr. chemickou muníciou. Nebude im záležať ani tak na efektívnosti použitia ZHN, ale na vyvolaní paniky a strachu medzi obyvateľstvom. Útoky z 11. septembra 2001 jasne ukázali vynaliezavosť a zákernosť teroristického počínania k naplneniu fanatických a pre normálne zmýšľajúceho človeka nepochopiteľných cieľov.

Literatúra

1. www.analytika.sk/skripta/terminologia
2. BISSONNETTE, M.C. aj.: Person-portable Analytical Instruments Review. Environmental Technology Centre, Emergencies Science Division, Ottawa 1994.
3. Propagační materiály firem Oritest s.r.o., Bruker Saxonix Analytik GmbH, Dräger, Auer, Hygitest, AIM Safety Company, HNU Systems, MLU, Merck, Oldham, Haztech Systems, Inficon, ETG.
4. Práce se soupravou PCHL-75. [Resortní předpis CO-51-4]. MO ČSSR, Praha 1980.
5. ČAPOUN, T., NOVOTNÁ, M., KOVALIČOVÁ, H.: Detekce vybraných škodlivin průkazníkovými trubičkami na otravné látky. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč, ICO ČR 1996.
6. ČAPOUN, T., NOVOTNÁ, M., KOVALIČOVÁ, H.: Příspěvek k použití průkazníkových trubiček na otravné látky pro detekci průmyslových škodlivin. In: Informační zpravodaj ICO ČR, 7, č. 1, L. Bohdaneč 1996, s.5.
7. ČAPOUN, T.: Kalibrace detektorů DL-101, PD-6 a GADET-P na vybrané průmyslové škodliviny. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč, ICO ČR 1994.
8. ČAPOUN, T.: Detektory plynů PD-5 a PD-6 - racionální pomocníci při plnění úkolů chemického průzkumu v civilní ochraně. In: Informační zpravodaj ICO ČR, 5, č. 2, L. Bohdaneč 1994, s. 45.
9. ČAPOUN, T.: Zkušenosti s měřením koncentrace průmyslových škodlivin v ovzduší fotoionizačním detektorem DL-101. In: Informační zpravodaj ICO ČR, 5, č. 2, L. Bohdaneč 1994, s. 53.
10. ČAPOUN, T.: Příspěvek k měření koncentrace škodlivin v ovzduší fotoionizačním detektorem DL-101. [Pomůcka]. Lázně Bohdaneč, ICO ČR 1997.
11. HAZCAT. Chemický identifikační systém. Haztech Systems, Inc., San Francisko 1992.
12. John R. Ferraro: Kazuo Nakamoto, Chris W. Brown: Introductory Raman spectroscopy. Academic Press 2003
13. Materiály firmy RMI, s.r.o. (Stručný návod k obsluze přenosného Ramanova spektrometru First Defender)
14. Portable detector for hazardous gases and chemical agents GDA 2. Technical Data. AIRSENSE Analytics GmbH, Schwerin.
15. Gas Detector Array 2. Manual GDA 2. Version 1.3. AIRSENSE Analytics GmbH, Schwerin 2006.
16. ČAPOUN, T., KRYKORKOVÁ, J.: Testování nového detektoru plynů GDA 2. Informační zpravodaj. Lázně Bohdaneč. 1/2008
17. HALÁMEK, E., KOBLIHA, Z., *Potenciální bojové chemické látky*. Chem. Listy 105, 2011.

18. PITSCHMANN, V., HALÁMEK, E., KOBLIHA, Z., TTUŠAROVÁ, I.,
Výzkum detekčních trubiček pro bojové chemické látky v České Republice. 2010.
19. <http://sk.wikipedia.org/wiki/Chromatografia>
20. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromatography>
21. SOJÁK, L., a kolektiv: *Separačné metódy v organickej chémii*. Univerzita Komenského v Bratislave (1989).
22. http://sk.wikipedia.org/wiki/Plynov%C3%A1_chromatografia
23. DURDIÁK, J., GLONČÁK, P. : *Hrozba nekonvenčného terorizmu 21.storočia*. Verbum Ružomberok, 2011, ISBN 978-80-8084-794-4
24. www.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf
25. <http://referaty.atlas.sk>
26. TOMEČEK, I., MATOUŠEK, J.: *Analýza bojových otravných látok*. Bratislava SVTL, 1963, 256 s.
27. BIDMANOVÁ, Š. a kol.: Biosenzory k včasné detekci otravných látok. Chem. Listy 104, 302, 308 (2010)

Názov: Teoretické základy analýzy otravných a priemyselných škodlivých látok
Rozsah: 143 strán
Vydanie: prvé, 2016
Formát: CD
Náklad: 100 ks
Vydavateľ: Belianum. Vydavateľstvo Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici
Edícia: Fakulta prírodných vied, 2016
Tlač: Equilibria,s.r.o., Košice

ISBN 978-80-557-1114-0



ISBN 978-80-557-1114-0



9 788055 711140