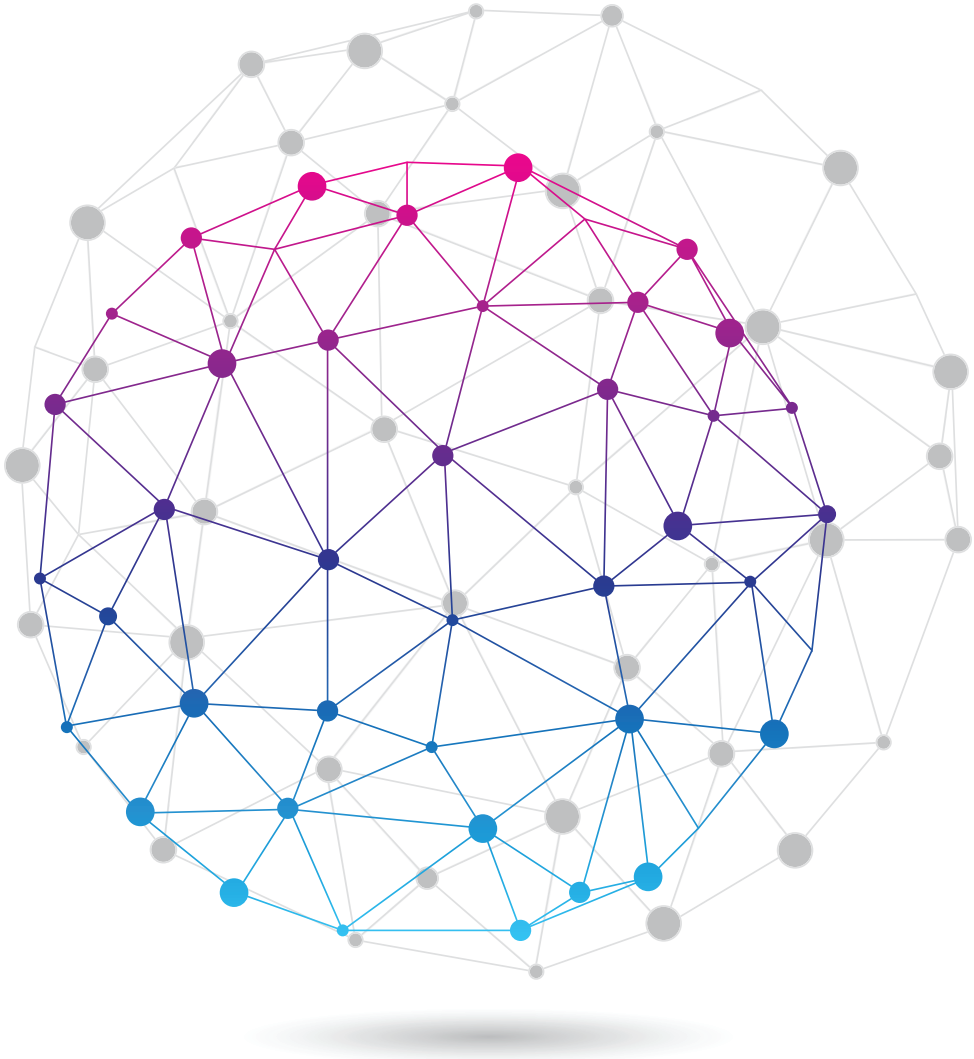
UNIVERZITA MATEJA BELA V BANSKEJ BYSTRICI

Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici
Fakulta prírodných vied

Ján Kurucz

Chémia sulfidického yperitu



BELIANUM

Banská Bystrica
2016

Chémia sulfidického yperitu

Ján Kurucz

CHÉMIA SULFIDICKÉHO YPERITU

Autor : © prof. Ing. Ján Kurucz, PhD.

Recenzenti:
doc. RNDr. Fridrich Gregáň, CSc.
doc. Ing. Pavol Glončák, CSc.
Ing. Jaroslav Durdiak, PhD.

Vydavateľ: © BELIANUM. Vydavateľstvo Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici
Edícia: Fakulta prírodných vied

Anotácia:
Monografia obsahuje základné poznatky z chémie sulfidického yperitu. Jednotlivé parametre sulfidického yperitu charakterizuje predovšetkým z hľadiska fyzikálnych, chemických a toxikologických vlastností, ale i z hľadiska predpokladov k chemickým reakciám, ako základu pre úspešnú analýzu a dekontamináciu. Monografia naznačuje možnosti použitia sulfidického yperitu potenciálne nielen z hľadiska vojenských účelov, ale i na teroristické účely voči civilnému obyvateľstvu.

ISBN 978-80-557-1121-8

Obsah

Úvod 5

1. Minulosť a súčasnosť sulfidického (S) yperitu 6
1.1. Islamský štát a S - yperit 10
2. Fyzikálne chemická charakteristika S – yperitu 16
2.1 Chemická štruktúra S - yperitu a základné údaje 18
2.2 Dispozície S - yperitu k chemickým reakciám 20
2.2.1 Mechanizmus spontánnej (samovoľnej) hydrolýzy S – yperitu 23
2.2.2 Reakcia S - yperitu s alkoholmi 24
2.2.3 Reakcia S - yperitu s tiolmi 25
2.2.4 Reakcia S - yperitu s amínmi 25
2.2.5 Oxidácia S - yperitu 26
2.2.6 Možné spôsoby prípravy S - yperitu 27
3. Klinické príznaky intoxikácie pľuzgierotvornými otravnými látkami 31
3.1 Toxicita S – yperitu 32
3.2. Mechanizmus toxického účinku S – yperitu 35
3.3 Osud S - yperitu v organizme 37
3.4 Distribúcia S - yperitu v organizme 39
3.5 Degradácia S - yperitu v organizme 41
4. Možnosti dôkazu S – yperitu 42
4.1 Kvalitatívny dôkaz S – yperitu 42
4.2 Kvantitatívne stanovenie S – yperitu 46
5. Charakteristika S - yperitu a požiadavky na jeho detoxikáciu 47
5.1 Analýza chemických dekontaminačných postupov S – yperitu 48
5.1.1 Mechanizmus reakcie yperitu s $R - O^-$ iónom 50
5.1.2 Mechanizmus reakcie S - yperitu s amoniakom a amínmi 50
5.1.3 Mechanizmus reakcie S - yperitu so sírnymi zásadami 50
5.2 Využitie chlórnanov na dekontamináciu S – yperitu 51
5.2.1 Mechanizmus reakcie S - yperitu s OCl^- iónom 52
5.2.2 Mechanizmus reakcie S - yperitu s HOCl a Cl_2 53
5.3 Využitie chlóramínov na dekontamináciu S – yperitu 53
5.3.1 Mechanizmus reakcie S - yperitu s monochlóramínom 54
5.3.2 Mechanizmus reakcie S - yperitu s dichlóramínom 55
5.3.3 Metódy likvidácie sýrskeho S – yperitu 55
6. Detekcia S - yperitu súčasnými prostriedkami chemického prieskumu 59
6.1 Detekčné a analytické prostriedky chemických toxických látok 59
6.2 Jednoduché detekčné prostriedky 64
6.2.1 Nasávače 64
6.2.2 Detekčné trubičky 65
6.2.3 Detekčný papier DP-3 68
6.2.4 Chemický detektor CHP-71 68
6.2.5 Chemický detektor CHP-05 (ČR) 70

7. Detektory a analyzátory chemických toxických látok 71
7.1 Detektor GDA -2 71
7.2 Osobný detektor bojových otravných látok ICAD 72
7.3 Detektor RAID -1 (Rapid Alarm Identification Detector) 73
7.4 Automatický detektor otravných látok(ACADA) GID-3 74
7.5. Perspektíva biosenzorov na detekciu yperitov 75

Záver 76
Literatúra 77

Úvod

Amsterdam 15. Februára 2016 (WebNoviny.sk) - Militanti z organizácie Islamský štát (IŠ) zaútočili vlani na kurdských bojovníkov v Iraku yperitom - jedovatou chemickou bojovou látkou, informovala dnes agentúra Reuters s odvolaním sa na nemenovaného diplomata. Podľa neho išlo o prvý známy prípad použitia chemických zbraní v Iraku od pádu režimu Saddáma Husajna.

Zdroj z Organizácie pre zákaz chemických zbraní (OPCW) potvrdil, že laboratórne testy preukázali prítomnosť yperitu po tom, čo vlani v auguste ochorelo na bojisku približne 35 kurdských bojovníkov, uviedol Reuters.

Kurdi boli údajne zasiahnutí yperitom počas bojov proti IS juhozápadne od mesta Arbíl, metropoly irackej autonómnej oblasti Kurdistan.

Podľa Reuters ale OPCW nezverejní informáciu, kto použil yperit. Ako však povedal nemenovaný diplomat, výsledky potvrdili, že chemické zbrane použili militanti z IŠ.

OPCW vlani októbri oznámila, že yperit bol v roku 2015 použitý v susednej Sýrii. IŠ tam podobne ako v Iraku kontroluje časť územia, na ktorom vyhlásil kalifát.

Odborníci sa domnievajú, že yperit pochádza buď z nedeklarovaných sýrskych chemických zásob, alebo sa militanti naučili, ako ho vyrobiť a ako ho použiť pri útoku raketami alebo mínometmi.

Uvedený prípad dosvedčuje snahy teroristických organizácií vyrobiť či nejakým iným spôsobom získať chemické zbrane konkrétne yperit.

Uvedená monografia je vkladom k poznaniu jednej z najznámejších bojových otravných látky, akým yperit bez diskusie je, súčasne ukazuje možnosti eliminovať jeho účinky poznaním jeho chemických a fyzikálnych vlastností.

Autor

1. Minulosť a súčasnosť sulfidického yperitu

Sulfidický yperit (ďalej S - yperit), v minulosti označovaný ako kráľ bojových chemických látok, pripravil v roku 1822 Belgičan **César-Mansuéte Despretz** (1791 – 1863), pôsobiaci ako profesor na parížskej polytechnike, kedy skúmal reakciu etylénu s chloridom sírnym, ale nepodarilo sa mu získať čistý yperit.

O necelých tridsať rokov neskôr francúzsky chemik **Alfred Riche** (1829 - 1908) publikoval článok popisujúci Despretzov experiment, avšak bez uvedenia jeho citácie, detailov reakcie a popisu dráždivých vlastností látky.

Prvým, kto spomenul nebezpečné vlastnosti yperitu, bol nemecký chemik **Albert Niemann** (1834-1861), ktorý je známy predovšetkým pre extrakciu kokaínu z juhoamerickej koky. Rok pred týmto objavom, teda v roku 1860 nasledoval Despretzov postup a opísal diabolsky páchnucu kvapalinu, ktorá po kontakte s pokožkou najprv nespôsobila nič, po niekoľkých hodinách sa však objavilo začervenanie a nasledujúci deň pľuzgiere, ktoré dlho hnisali a ťažko sa hojili.

Odporučil preto veľkú opatrnosť pri manipulácii. V rovnakom roku ako Niemann syntetizoval a popísal vlastnosti yperitu aj Brit **Frederick Guthrie** (1833-1886). Ten zašiel tak ďaleko, že látku ochutnal a jej prenikavú chuť potom prirovnal ku chrenu. Následné poškodenie epidermis jazyka pretrvávalo "mnoho dní" a bolo bolestivé.

Zistil tiež, že výpary poškodzujú epidermis v miestach s najtenšou kožou - teda medzi prstami a okolo očí a na koži zasiahnuté tekutou formou sa vytvárali pľuzgiere. Guthrieho popis a vlastnosti svetlo žltej kvapaliny zodpovedajú látke, ktorú vyrábali Briti počas prvej svetovej vojny.

$$2\ HOCH_2CH_2Cl + K_2S \rightarrow S(CH_2CH_2OH)_2 + 2\ KCl$$

$$3\ S(CH_2CH_2OH)_2 + 2\ PCl_3 \rightarrow 3\ S(CH_2CH_2Cl)_2 + 2\ H_3PO_3$$

Pravdepodobne úplne nezávisle na vyššie uvedených vedcoch opísal výrobu yperitu v roku 1867 tiež nemecký chemik **Victor Meyer (1848-1897)**. Pre jeho neznalosť predchádzajúceho výskumu svedčia dva argumenty: po prvé vychádzal z odlišných vstupných reagensov (zo sulfidu draselného a 2-chlóretanolu) a po druhé, v dobe vzniku publikácie pôsobil ako profesor chémie na univerzite v Göttingene, rovnako ako o 26 rokov skoršie Niemann.

Meyerov výsledný produkt bol čistejší, vysoko jedovatý, spôsobujúci s niekoľkohodinovým odstupom ťažko sa hojace rany.

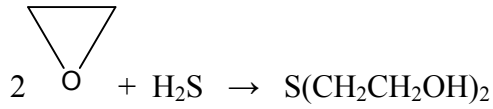
Ďalej opísal, že zriedená látka vyvolávala zápaly kože a u pokusných králikov jej výpary spôsobili zápal pľúc končiaci smrťou.

Tesne pred začiatkom prvej svetovej vojny vylepšil niektoré kroky Meyerovho postupu britský chemik **Hans T. Clarke (1887-1972)**. V tejto dobe študoval v rámci štipendijného pobytu v Berlíne s nemeckým chemikom Emilom Fischerom. V laboratóriu došlo k nehode a yperit z rozbitej banky postriekal Clarkovi nohu, ten potom strávil niekoľko mesiacov v nemocnici. Emil Fischer o tomto informoval v roku 1915 Nemeckú chemickú spoločnosť a predpokladá sa, že na základe tejto informácie bol yperit prvýkrát použitý ako chemická zbraň.

V roku 1912 bol tento postup upravený už spomínaným Clarkom. Namiesto chloridu fosforitého použil koncentrovanú kyselinu chlorovodíkovú a na prípravu tiodiglykolu použil lacnejší sulfid sodný. Tieto úpravy sa stali základom pre priemyselnú výrobu S - yperitu, navyše výhodou je, že tento postup poskytuje veľmi čistý produkt:

$$S(CH_2CH_2OH)_2 + 2\ HCl \rightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2 + 2\ H_2O$$

Ešte neskôr sa tiodiglykol vyrábal aj z etylénoxidu (oxiránu) a sulfánu (sírovodíka):



V priebehu storočia bola výroba S - yperitu ešte mnohokrát upravovaná a rôzne modifikovaná. Viac menej posledné úpravy jeho výroby sa uskutočnili v priebehu rokov 1939 - 1945, teda počas druhej svetovej vojny, kedy J.Vaughan prepracoval nový spôsob jeho výroby a to fotochemickou reakciou sulfánu (sírovodíka) a vinylchloridu pri teplote 15 - 25 °C:

$$H_2S + 2\ CH_2 = CHCl \rightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2$$

Týmto spôsobom možno získať yperit vo výťažku 70 - 80%. Ako vedľajší produkt tu vzniká 2-chlóretylmerkaptan. Preto v súvislosti s týmto postupom tento autor vypracoval ešte výrobu yperitu adíciou 2-chlóretántiolu (2-chlóretylmerkaptanu) na vinylchlorid, v takmer kvantitatívnom výťažku:

$$ClCH_2CH_2SH + CH_2 = CHCl \rightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2$$

Sulfidický yperit sa stal revolučným zlomom v chemickej vojne, prvýkrát bol použitý Nemeckom roku 1917 u belgického mesta Ypres (obr. 1).

V júli 1917 sa na západnom fronte schyľovalo už k tretej bitke pri belgickom mestečku Ypres. Cieľom útoku britských a francúzskych vojsk mala byť neutralizácia belgických prístavov, z ktorých vyrážali nemecké ponorky na Atlantik.

Obr. 1 Belgické mestečko Ypres

Nemci zhromažďujúce sa nepriateľské vojská bombardovali granátmi naplnenými pľuzgierotvornou kvapalinou - neskôr dostala názov horčičný plyn, či podľa miesta prvého použitia - yperit. Prvýkrát ho použili 12. 7. 1917 – pred viac ako 85 rokmi.

Tretia bitka pri Ypres sa napokon skončila veľkým neúspechom mocností Dohody. Okrem premyslenej hĺbkovej nemeckej obrany k tomu prispel i yperit. Jeho použitie považuje jeden z najuznávanejších vojenských teoretikov a historikov B. H. Liddel Hart za úspešný trik. Na použitie horčičného plynu ťažko doplatilo najmä britské delostrelectvo a oblasti s veľkým sústredením vojska.

Na rozdiel od dovtedy používaných dusivých plynov (hlavne chlóru a fosgénu) proti yperitu nestačila plynová maska. Istá sestrička Vera Brittainová napísala: „Želám si, aby tí, čo hovoria, že táto vojna musí pokračovať za každú cenu, videli vojakov s popáleninami spôsobenými yperitom. Veľké pľuzgiere farby horčice, nevidiace oči, celí zlepení a zmokvaní, stále lapajú po dychu, hovoria len šeptom, opisujú, ako sa im sťahujú hrdlá, a vedia, že sa zadusia.“

Yperit bol za vhodných podmienok schopný zamoriť zasiahnuté územie na celé dni. Výpary či aerosól, pôvodne olejovitej kvapaliny, spôsobovali na pokožke i slizniciach pľuzgiere omnoho horšie ako popáleniny. Liečiť sa dali len veľmi ťažko.

Bez ochranných oblekov však nemohla dopredu postupovať ani strana, ktorá yperit použila. Bol vhodný na obranné účely - obrana ale nebola problémom prvej svetovej vojny. Tanky sa len rodili a na zastavenie jazdy či pechoty stačilo spojenie guľomet –zákop a ostnatý drôt.

Po tomto útoku Veľká Británia, Francúzsko aj Spojené štáty americké začali tiež vyrábať a používať yperit. Po prvej svetovej vojne ho začal vyrábať aj Sovietsky zväz, Taliansko a Japonsko.

Yperit a predmníchovská Československá armáda (ČSA)

V dlhodobých plánoch ČSA bolo uvažované opatriť si chemické delostrelecké granáty a letecké bomby plnené fosgénom, ale aj dráždivými látkami. Dokument vydaný Hlavným štábom ČSA MNO z 15. decembra 1937 uvádza zoznamy chemických látok, ktoré v tej dobe Československá armáda mala v skladoch.

Tieto vojnové zásoby zahŕňali: 20 000 kg yperitu, 66 kg fosgénu, 2 500 kg difenylchlórarzínu, 2 732 kg chlóracetofenónu, 1 000 kg adamsitu a 177 500 kg kyseliny dymovej. Prípravy na použitie chemických zbraní boli pochopiteľne tajné a ich pravá identita bola zámerne tiež maskovaná pod kódovým označením "stabilizátory". Prvé chemické látky boli tiež pomenované kódovými názvami, napríklad yperit bol známy ako "sulfonal", fosgén ako "chloral" a difenylchlórarzín ako "sternit".

Spočiatku bolo navrhnuté k obrane Československa použitie malého množstva chemických zbraní v kombinácii s ostatnými v tej dobe klasickými obrannými prostriedkami. Velením armády sa predpokladalo, že účinná obrana územia republiky by bola dosiahnutá aj kontamináciou určeného povrchu terénu yperitom (rozstrekovaného z prenosných zariadení, vozidiel a železničných vagónov), ale aj položením a vlastným použitím chemických pozemných mín v záujmových lokalitách pre predpokladané obranné boje.

Na uskladnenie chemických bojových látok boli neskoršie postavené tri skladovacie objekty v týchto lokalitách: v Trněnom Újezde, Ostrove u Blanska a Skale pri Trenčíne. Najdôležitejšia látka yperit, bol skladovaný v uvedených lokalitách ako v 50 l sklenených balónoch umiestnených v kovových rámoch, ale aj v 200 l niklových bubnoch.

Yperit v histórii bol ešte použitý napríklad v roku 1925 Španielskom a Francúzskom proti Maroku, v roku 1935 Talianskom proti Etiópii, v rokoch 1934 - 1944 Japonskom proti Číne, 1963 - 1967 Egyptom proti Jemene a 1983 - 1988 Irakom proti Iránu a proti svojim vlastným obyvateľom Kurdom. Yperit bol irackou armádou používaný i v priebehu vojny

v Zálive 1990 - 1991, tak ako dokladajú údaje v tabuľke 1. Taktiež bol použitý niekoľkokrát v roku 2016 tzv. Islamským štátom (ďalej IŠ) proti kurdským bojovníkom.

Tabuľka 1 Chemické incidenty s yperitom počas vojny v Zálive v rokoch 1990 - 1991[3]

DÁTUM	ČAS	LOKALITA	POPIS UDALOSTI	ZDROJ HLÁSENIA
December 1990	-	Kuvajt	Iracké jednotky v Kuvajte v blízkosti hraníc so Saudskou Arábiou sú vyzbrojené yperitom	Hlásenie DIA USA
21. 01. 1991	08.45	KKMC	Namerané subletálne hodnoty yperitu v ovzduší	6. divízia Franc.
21. 01. 1991	15.40	KKMC	Namerané nízke hodnoty yperitu v ovzduší (neznámy pôvod)	Čs. protichemický prápor
24. 01. 1991	ráno	KKMC	Namerané nízke hodnoty yperitu v ovzduší (neznámy pôvod)	Čs. protichemický prápor
24. 01. 1991	ráno	KKMC (6 míl od)	Namerané nízke hodnoty yperitu v ovzduší (neznámy pôvod)	Čs. protichemický prápor
04. 02. 1991	22:00	hranice Kuvajt- SA	Iracké vojská presúvajú neznáme nádrže a majú nasadené protichemické odevy	24.pešia divízia USA
09. 02. 1991	08:32	hranice Kuvajt- SA	Zaznamenané iracké transporty chemických zbraní	101.VV divízia USA
10. 02. 1991	15:37	hranice Kuvajt- SA	Zaznamenané iracké transporty chemických a biologických zbraní	101.VV divízia USA
11. 02. 1991	-	Južný Kuvajt	Traja irackí dezertéri informujú o neznámej chemickej látke v RPG-7	Hlásenie DIA USA
12. 02. 1991	-	Južný Kuvajt	20.pešia divízia Iraku je vyzbrojená delami 155 mm yperitovými granátmi	Hlásenie DIA USA
22. 02. 1991	-	Kuvajt	Pri narábaní s chemickou muníciou zomrelo šesť irackých vojakov	Hlásenie DIA USA
22. 02. 1991	11:13	hranice Kuvajt- SA	V blízkosti hraníc nameraný yperit	2.lob 2.dnp USA
24. 02. 1991	06:35	prechod hraníc Kuvajt- SA	Cez priechod v irackom mínovom poli bol zistený yperit	2.dnp USA
24. 02. 1991	06:56	prechod hraníc Kuvajt- SA	Pri prekračovaní mínového poľa zistený yperit	6.pnp 2.dnp USA
25. 02. 1991	17:35	vnútri Kuvajtu	Zistený yperit prieskumným vozidlom FOX	11.pnp 1.dnp USA
26. 02. 1991	03:27	vnútri Kuvajtu	Zistený yperit prieskumným vozidlom FOX	11.pnp 1.dnp USA
28. 02. 1991	16:27	vnútri Kuvajtu	Zistený yperit prieskumným vozidlom FOX v nebezpečnej koncentrácii	7.pnp USA
28. 02. 1991	19:30	vnútri Kuvajt- City	Zistený yperit prieskumným vozidlom FOX v nízkej koncentrácii	1.dnp USA

Význam skratiek:

DIA USA - vojenská obranná spravodajská služba USA
KKMC - vojenské mesto kráľa Chálida, asi 60 km j. od mesta Hafar-al Batin, Saudská Arábia
6. divízia Franc. - tzv. Dauqetova divízia Francúzska
SA - Saudská Arábia
101. vv divízia USA - 101. vzdušná výsadková divízia USA
2.lob 2.dnp USA - 2. ľahká obrnená brigáda 2.divízie námornej pechoty USA
6.pnp 2.dnp USA - 6.pluk námornej pechoty 2.divízie námornej pechoty USA

1.1. Islamský štát a S - yperit

Teroristi z IŠ majú prakticky dve možnosti, ako sa k chemickým zbraniam, konkrétne yperitu dostať.

Prvou možnosťou je pokúsiť sa získať funkčné chemické zbrane z arzenálu niektorého z blízkych štátov. IŠ sa rozkladá na území Iraku a Sýrie, teda dvoch štátov, ktoré chemickými zbraňami disponovali. Okrem toho aktivitu islamistov môžeme pozorovať v Líbyi, ktorá tiež mala svoj rozvinutý chemický program alebo ostatne tiež aj v Egypte.

Druhou možnosťou je vlastná výroba chemických zbraní. Obe tieto cesty majú rad úskalí a problémov.

a) Možnosti získania S - yperitu IŠ

Jedným z miest, kde by IŠ mohol získať chemické zbrane je Irak. Ten po pristúpení k Dohovoru o zákaze chemických zbraní deklaroval existenciu dvoch bunkrov (č.13 a 41), ako s naplnenou tak i prázdnou chemickou muníciou, prekurzormi a tiež päť tovární, v ktorých sa v minulosti vyrábali chemické zbrane.

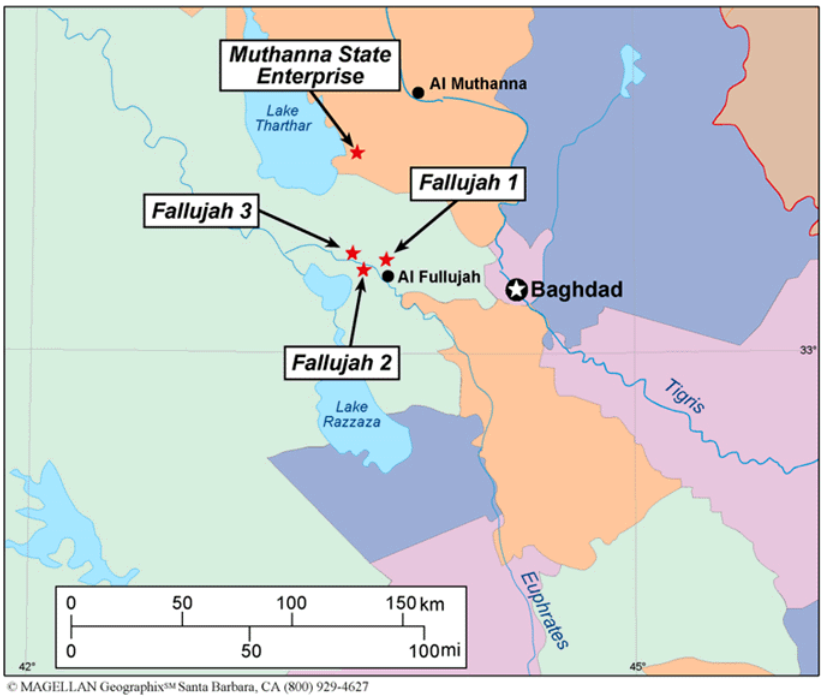
Obr. 2 Typické bunkre v objekte Muthanna na uloženie chemickej munície
(https://en.wikipedia.org/wiki/Muthana_State_Establishment)

Vzhľadom k poškodeniu samotnej munície a nebezpečnému toxickému prostrediu v bunkri však vlastná chemická munícia nemohla byť zničená (Správa Organizácie pre zákaz chemických zbraní (ďalej OPCW) 2010).

Situácia sa však nezmenila ani v roku 2013, keď v správe OPCW bolo iba konštatované, že Irak ďalej pracuje na určení vhodnej metódy na likvidáciu týchto chemických zbraní. Avšak situácia sa skomplikovala, keď IŠ získal pod svoju kontrolu bývalú továreň pre výrobu chemických zbraní Mathanna, v blízkosti mesta Samarra.

Figure 34. 155-mm mustard shells and wooden pallets.

Obr. 3 Iracké 155 mm delostrelecké granáty plnené S- yperitom
(https://en.wikipedia.org/wiki/Muthana_State_Establishment)



Obr.4 Mathanna sa nachádza asi 120 km sz. od Bagdadu

V priebehu prvej vojny (1990-1991) v Zálive bol tento objekt bombardovaný americkým letectvom a experti sa domnievajú, že munícia je značne skorodovaná a prakticky nevyužiteľná. Rovnako tak pravdepodobne došlo k degradácii chemických látok.

Obr. 5 Výsledok spojeneckého bombardovania objektu Muthanna
(https://en.wikipedia.org/wiki/Muthana_State_Establishment)

Vedľa toho bunker č. 41 obsahuje 2 000 kusov prázdnych nábojníc do diel kalibru 155 mm, ktoré sú, ale kontaminované yperitom. Ďalej je v bunkri 605 kusov jednotonových kontajnerov so zvyškami yperitu.

Podľa mienky expertov však materiál neobsahuje použiteľné chemické zbrane a bolo by veľmi ťažké alebo priamo nemožné ho využiť pre bojové účely. Na druhej strane, iné zdroje uvádzajú, že nie je možné presne určiť rozsah poškodenia a tým pádom i ďalší osud chemickej munície. Tento stav deklaruje aj OPCW vo svojej výročnej správe (OPCW 2010).

Získanie továrne al Muthanna IŠ tak nie je až tak veľkou bezpečnostnou hrozbou a pravdepodobne predstavuje veľké riziko pre samotných teroristov, ktorí by sa snažili kontaminovaný materiál využiť. Napriek tomu jej obsadenie IŠ znamená prekážku v boji proti šíreniu zbraní hromadného ničenia.

Ako v tejto súvislosti uviedol irácky veľvyslanec pri OSN, Irak kvôli strate kontroly nad al Mathanna nemôže splniť svoj záväzok v rámci Dohovoru o zákaze chemických zbraní. Po invázii USA a dlhodobej okupácii Iraku je nepravdepodobné, že by IŠ našiel na iných miestach Iraku funkčné chemické zbrane.

Druhým štátom, na ktorom sa rozkladá územie IŠ je Sýria. Podľa tureckých, arabských a západných spravodajských služieb Sýria mala donedávna na svojom území cez tisíc ton yperitu, sarínu a látky VX, ktoré boli uskladnené v okolí 50 miest. Potom čo sarínový útok 21.8.2013 na predmestí Damasku usmrtil 1700 ľudí, Sýria pod silným medzinárodným tlakom pristúpila k Dohovoru o zákaze chemických zbraní.

K augustu 2014 sa podarilo zničiť 1 040 deklarovaných ton chemických látok v kategórii I (bojové látky) a 260 ton prekurzorov v kategórii 2 (OPCW 2014c). Do októbra 2014 potom spoločná misia OPCW a OSN splnila svoj mandát a zo Sýrie odsunula všetky nebezpečné chemické látky, ktoré sú v súčasnosti likvidované na špeciálne prispôsobených lodiach plaviacich v Stredozemnom mori alebo v prístavoch vybraných štátov, medzi nimi Nemecku, Fínsku a Veľkej Británii (OPCW 2015).

Hoci demilitarizačné misie OPCW prebiehajúce v podmienkach občianskej vojny možno hodnotiť ako veľký úspech, chemické zbrane na území Sýrie môžu predstavovať problém. Z akých dôvodov?

Po prvé, je otázka či režim Bašára al Asada deklaroval všetky chemické zbrane. OPCW v tomto ohľade nemá žiadny nástroj pre overenie, či deklarácia Sýrie bola úplná. Ako príklad neúplnej deklarácie môže slúžiť líbyjská deklarácia, kedy povstalci po zvrhnutí Kaddáfího našli ukryté zásoby chemických zbraní.

Po druhé, misia OPCW v Sýrii začala 1. októbra 2013, teda päť týždňov po chemickom útoku v Damasku. Počas týchto piatich týždňov mohlo dôjsť k ukrytiu či odcudzeniu časti chemickej munície zo strany Assadových jednotiek, dezertérov alebo povstalcov, keďže bolo zrejmé, že sa Sýria pozornosti medzinárodných inšpektorov nevyhne.

Napokon, OPCW potvrdila, že v apríli 2014 bol zo strany Asadových vojakov "systematicky a opakovane" použitý chlór na dediny Talnanes, Al Tamanah a KafrbZeta v severnej Sýrii (OPCW 2014d).

Sýrsky režim zhadzoval na rebelov barelové bomby naplnené 50 až 100 litrami chlóru 28. augusta 2014. Útok bol vykonaný v čase, keď chemická demilitarizácia bola v plnom prúde. Hoci chlór je relatívne dostupná látka, jeho použitie nasvedčuje, že Asadov režim na použitie podobných prostriedkov úplne nerezignoval.

S chemickým odzbrojením však Sýria stratila väčší potenciál ako pravdepodobný zdroj bojových chemických látok pre teroristov z IŠ.

Veľký potenciál pre získanie chemických zbraní zo strany IŠ mala aj Líbya. Keď pristúpila k Dohovoru o zákaze chemických zbraní v januári 2004, tak následne deklarovala takmer 25 ton yperitu, 1 300 ton prekurzorov, 3563 prázdnych leteckých bômb a tri továrne (Sebha, Rabta a Tarhunah), ktoré v minulosti produkovali chemické zbrane.

Po páde režimu Muamara Al-Kaddáfího Líbya v roku 2012 deklarovala ďalšie chemické zbrane umiestnené v juhovýchodnej Líbyi v blízkosti al Ruwagha. Do roku 2012 boli dve továrne (Sebha a Trhunah) zlikvidované a posledná zvyšná továreň (Rabta) bola konvertovaná na účely nezakázané dohovorom.

Napriek tomu však neboli všetky chemické látky zničené (OPCW 2014). K februáru 2014 sa podarilo zničiť všetky chemické zbrane kategórie 1 (čiže yperit), avšak prekurzory (v súčasnosti umiestnené na vojenskej základni v blízkosti al Ruwagha), zničené neboli a ich likvidácia je plánovaná do konca roka 2016 (OPCW 2014b).

Ak teroristi z IŠ môžu niečo z Líbye získať, sú to práve tieto prekurzory, medzi ktoré patrí chlorid fosforitý.

Obdobne ako Irak, aj Líbya sa stáva možným cieľom teroristov v pátraní po chemických zbraniach. Niektoré médiá dokonca informovali o zisku chemických zbraní na území Líbye. V februári 2015 arabské noviny Asharq Alawsat vydali správu, že sa extrémisti zmocnili líbijských chemických zbraní obsahujúcich yperit a sarín. Noviny tiež informovali, že extrémisti údajne vykonali s nájdenými zbraňami experimenty.

Posledná z krajín ktorá bojuje s problémami vnútornej nestability je Egypt, ktorý pravdepodobne má svoj vlastný chemický program(viď materiály OSN). Egypt použil v rokoch 1963 až 1967 fosgén a yperit počas občianskej vojny v Jemene. Okrem toho v minulosti vyrábal sarín a látku VX, ktoré dodal v roku 1972 Sýrii.

Okrem dôkazov o spolupráci so Sýriou a Irakom však o vývoji egyptského chemického programu za posledných 40 rokov nie je príliš veľa informácií z voľne dostupných zdrojov.

Po chemickom odzbrojení v regióne, ktoré sa v posledných dvoch rokoch po útokoch v Damasku zintenzívnilo, sa priestor IŠ získať funkčné chemické zbrane zásadne zmenšil.

Z pohľadu zisku dokončených zbraní islamistami tak najväčší problém môžu predstavovať nedeklarované, ukryté zásoby chemických zbraní a prekurzory chemických

látok pre prípad, že by sa teroristi pokúsili chemické zbrane sami vyrobiť. Táto možnosť predstavuje druhú cestu, ktorou si môže IŠ chemické zbrane opatriť.

b) Možnosti výroby vlastného S - yperitu IŠ

Výroba chemických zbraní vyžaduje vhodný materiál, vhodné podmienky, ale i určitú mieru odbornosti. Cieľom pre zisk vhodného materiálu môžu byť priemyselnej zóny, poľnohospodárske zariadenia alebo univerzity, ktoré disponujú tiež laboratórnym vybavením.

Využitie týchto zdrojov bolo v minulosti viditeľné napr. u teroristickej siete al Abud, ktorým sa podarilo z bagdadskej priemyselnej zóny získať väčšinu potrebných látok na výrobu tabunu.

Nedostatok niektorých látok a potrebné know-how (napriek zajatiu skúseného chemika) sa ukázalo ako najväčší problém pri výrobe tabunu. Po neúspechu vyprodukovať tabun sa záujem siete preniesol na produkciu dusíkatého yperitu, ktorý sa im takmer podarilo vyrobiť, nebyť zásahu koaličných síl a následnej konfiškácie prekurzorov.

Sieti sa neskôr napriek tomu podarilo v malom množstve vyrobiť ricín, ktorý by bol schopný usmrtiť niekoľko ľudí, ak by bol správne použitý. Prípad siete Al Abud prekvapuje rýchlosťou, s ktorou teroristi dokázali zabezpečiť potrebné zdroje a vhodné laboratórne podmienky priamo v Bagdade. Snaha hľadať vhodné zázemie sa však nevzťahuje iba na hlavné mesto.

Napr. hneď po druhej invázii USA a spojencov v roku 2003 sa podarilo americkej armáde zabezpečiť laboratórium v Kurdistane, v ktorej prebiehali pokusy s výrobou chemických zbraní. Okrem laboratórií môžu predstavovať problém aj univerzity. Napr. z Mosulskej univerzity sa IŠ údajne podarilo získať urán, ktorý môže byť použitý na výrobu špinavej bomby.

Obdobne nebezpečenstvo predstavujú továrne, v ktorých sa chemické látky vyrábajú. Záujem vzbudzujú tiež iné miesta. Napr. v januári 2015 sa teroristi z IŠ snažili získať kontaminovaný odpad, ktorý pracovníci OSN zakopali počas dekontaminácie v blízkosti Tikrítu. Miesto bolo chránené betónovou štruktúrou, ktorú sa teroristi márne pokúšali vyhodiť do povetria trhavinami.

Vzhľadom na rozsiahlosť územia pod kontrolou IŠ a možnej spolupráci s ďalšími sieťami, je veľmi pravdepodobné, že IŠ má prístup k chemickým látkam potrebným na výrobu chemických zbraní. Obdobne ako pri sieti Al Abud alebo Al Káida však hlavnú prekážku predstavuje dostatok vyškolených chemikov, ktorí by boli schopní vyrobiť bojové látky.

Práve na týchto odborníkov sa zameriava ich záujem. 24. januára 2015 bol blízko Mosulu zabitý popredný odborník Islamského štátu na výrobu chemických zbraní Abu Malik, známy tiež pod menom Salih Jasim Muhammed Falah al-Sabawi. Malik sa podieľal ako operátor na irackom chemickom programe a od roku 2005 začal aktívne spolupracovať so sieťou al-Káida a neskôr tiež s IŠ (Reuters 2015). Podľa slov vojenských predstaviteľov možno jeho zabitie hodnotiť ako krátkodobé oslabenie personálnych kapacít IŠ v oblasti výroby chemických zbraní.

Aj táto cesta teda prináša rad problémov. V dohľadnej dobe pravdepodobne nie je možné predpokladať, že by IŠ získal kapacitu vyrábať sulfidický yperit, ktorý by mohol byť vo veľkom využitý na bojisku. Táto skutočnosť však nevylučuje použitie yperitu v malom množstve. Vzhľadom na komplikovanosť výroby látok s vysokou letalitou sa teroristi skôr zameriavajú na použitie dostupnejších látok, predovšetkým chlóru pri bombových útokoch, ako dokazujú útoky z poslednej doby. Napríklad v januári 2015 došlo k nehode v továrni na výrobu bômb v blízkosti Mosulu. Pri príprave bomby s chlórom došlo k nekontrolovanému úniku látky, čo vyvolalo paniku v priľahlých obytných častiach.

V júli 2014 bolo údajne zaznamenané použitie yperitu blízkosti kurdskej dediny Avdiko, neďaleko mesta Koban (Ain al Arab). Časopis Middle East Review of International

Affairs zverejnil fotky, na ktorých traja mŕtvi kurdskí bojovníci nemajú zranenia po guľkách, avšak ich tela pokrývajú popáleniny a biele miesta. Tieto prejavy s veľkou pravdepodobnosťou zodpovedajú expozícii chemickými látkami, zrejme yperitom.

Časopis rozoberá tiež možný pôvod týchto látok. Očití svedkovia hovorili o chemickej továrni neďaleko mesta Rakka (Rakka (arabsky الرقــة - ar-Rakka, latinsky Callinicum je mesto v strednej časti severnej Sýrie na brehu rieky Eufrat, približne 160 kilometrov na východ od Aleppa. Je hlavným mestom guvernorátu Rakka a od roku 2014 tiež sídlom Islamského štátu. Má zhruba 200 tisíc obyvateľov), kam mohli byť chemické látky dopravené z irackej továrne al Muthanna . Ak by sa tu naozaj potvrdilo použitie yperitu, znamenalo by to že IŠ disponuje znalosťami a istými (hoci značne obmedzenými) kapacitami využívať tento druh chemickej zbrane na bojisku.

Obr. 6 Pohľad na hlavnú ulicu v meste Rakka

2. Fyzikálne chemická charakteristika S - yperitu

Sulfidický yperit patrí medzi **pľuzgierotvorné bojové otravné látky** a môžeme ich charakterizovať ako vysoko toxické látky, pre ktoré je typický devastujúci, zle sa hojaci efekt na tkanivá, založený na ich cytotoxicite.

Pľuzgierotvorné otravné látky sa rozdeľujú podľa chemického zloženia na 4 podskupiny:

1. podskupina sulfidických yperitov t.j. zlúčenín analogických klasickej pľuzgierotvornej látke bis-(2-chlóretyl)sulfid, ďalej oxolový yperit a pod.,

2. podskupina dusíkatých yperitov, jedná sa o deriváty tris-(2chlóretyl)amínu,

3. podskupina zlúčenín obsahujúcich v molekule arzén (lewisit, fenyldichlórarzán a pod.),

4. podskupina látok typu fosgénoxim.

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 látky charakteristické morfologické známky ako je opuch a pľuzgiere. Ich teroristické použitie je však limitované dobou latencie pred prejavmi akútnej intoxikácie.

Fyzikálne a chemické vlastnosti pľuzgierotvorných otravných látok

Klasické pľuzgierotvorné otravné látky sú v čistom **stave** bezfarebné až žltkasté kvapalné zlúčeniny s pomerne vysokým bodom varu, vysokou hustotou, nízkou výparnosťou a vysokou hutnosťou pár, vysokou schopnosťou penetrácie, pomerne vysokou chemickou stabilitou a stálosťou v teréne. Výnimku v tomto zmysle predstavuje fosgenoxim. Dioxín je biela kryštalická látka bez zápachu, ktorá sa topí pri 305°C. Vo vode je prakticky nerozpustný (všeobecne rozpustnosť polychlórovaného dibenzodioxínu klesá s obsahom chlóru), odoláva hydrolýze, účinkom kyselín a zásad, ale aj teplotám do 700 °C. Degradácia dioxínu v pôde je odhadovaná na 3-12 rokov.

Z hľadiska chemickej reaktivity sa jedná o zlúčeniny s výraznými dispozíciami k alkylačným reakciám. Patria medzi tzv. bifunkčné alebo polyfunkčné **alkylačné** látky, ktoré sú schopné vytvárať intramolekulárne aj intermolekularne mostíky.

V chemickej munícii alebo iných prostriedkoch napadnutia sa môžu vyskytovať samostatne, ale aj v rôznych taktických zmesiach. V minulosti boli navrhnuté základné taktické receptúry **HT, HQ alebo najznámejší HL**, ktorá pri zložení 37% yperitu a 63% lewisitu tuhne pri -25 °C, ma hutnosť pár 6,5 a maximálnu koncentráciu pár 2730 mg/m^3 (pri 20 °C). Schopnosť yperitu rozpúšťať **ostatné** otravné látky je všeobecná, sú známe napríklad jeho zmesi s fenyldichlorarsanem, difosgénom, chlórpikrínom alebo s nervovo paralytickým látkami sarínom a somanom. V minulosti boli testované aj prípravky yperitu s určitým biologickým agensom. Táto okolnosť mení fyzikálno-chemickú a toxikologickú charakteristiku pľuzgierotvorných látok, sťažuje ich diagnózu a neobyčajne komplikuje aj ich terapiu.

Obr. 7 Tvár zasiahnutá yperitom
(wordpress.com)

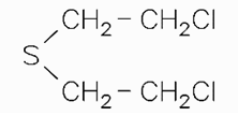
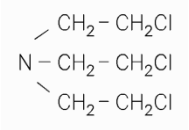
Obr. 8 Noha a ruka zasiahnutá po expozícii sulfidickým yperitom
(wordpress.com)

Pľuzgierotvorné látky v súčasnej dobe nepovažujeme z vojenského hľadiska za najperspektívnejšie. I tak, ale stále zostávajú v odhadoch pravdepodobnosti ich použitia na poprednom mieste.

Z hľadiska odhadov použitia sú zaraďované hneď za toxické chemické látky nervovo paralytické, a to najmä z dôvodu veľkého množstva doposiaľ skladovaných zásob na svete. Medzi ne patria i zásoby určené k likvidácii v duchu medzinárodnej Zmluvy o zákaze chemických zbraní a tiež nedostatočne zlikvidované nemecké a japonské chemické zbrane po 2. svetovej vojne, ktoré boli predovšetkým potopené v svetových moriach.

Pľuzgierotvorné látky sú v súčasnosti reprezentované yperitmi a lewisitom.

Tabuľka 2 Prehľad najvýznamnejších pľuzgierotvorných látok[21]

Názov	*Značenie*	*Chemické názvy*	*Štruktúrny vzorec*	*Skupenstvo 20 °C*	*Bod topenia, °C*	*Bod varu, °C*
Sulfidický yperit	H, HD, HS	bis(2-chlóretyl) sulfid; 2,2´-dichlóretylsulfid		bezfarebná olejovitá kvapalina	14	216 - - 224 rozklad
Dusíkatý yperit	HN-3, TS 160	tris(2-chloretyl) amín; trichlórtrietylamín		žltá olejovitá kvapalina	-4	230 rozklad
Lewisit	α-Lewisit L-1, M-1	dichlór-(2-chlórvinyl)arsín;2-chlórvinyldichlórarsín	$ClCH=CHAsCl_2$	hnedá olejovitá kvapalina	-17	190

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

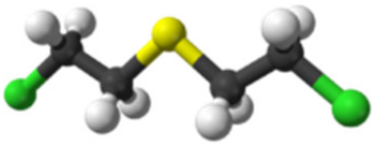
gume). Vo vode sú nepatrne rozpustné (napriek tomu schopné vytvoriť vo vode zdraviu nebezpečnú koncentráciu).

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.

Najdôležitejšou látkou tejto triedy je sulfidický yperit **H, HD** (Mustard gas, Sulphur mustard), ktorý bol nazývaný kráľom bojových chemických látok.

2.1 Chemická štruktúra S - yperitu a základné údaje

Sulfidický yperit (HD) bis-(2-chlóretyl)sulfid (tzv. yperit LOST po výrobcoch **Lo**mmelovi a **St**einkopfovi).



$S(C_2H_4Cl)_2$

bis-(2-chlóretyl)sulfid **Molekula yperitu**

Základné charakteristiky sulfidického yperitu
Relatívna molekulová hmotnosť: 159,07
Bežný fyzikálny stav: slabožltá až tmavohnedá olejovitá kvapalina; čistý je bezfarebný
Zápach: horčicový, cesnakový, chrenový, po spálenej gume
Teplota varu: pri bežnom tlaku sa rozkladá pred dosiahnutím bodu varu; 228 °C
Teplota tuhnutia: 14,45 °C
Hustota: kvapalná: 1,2685 g/ml pri 25 °C ,tuhej látky: 1,372 $g.cm^{-3}$ pri 0 °C
Hustota pár: 5,4
Tlak pár: 14,132 Pa pri 25 °C
Viskozita: (extrapolovaná) 3,951 mPa.s pri 25 °C a7,748 mPa.s pri 0 °C
Povrchové napätie: 42,5 mN/m pri 25 °C a45,9 $mN.m^{-1}$ pri 0 °C
Teplota vzplanutia: 105 °C
Teplota rozkladu: 180 °C
Rozpustnosť: vo vode takmer nerozpustný, 0,92 g/100 g roztoku pri 22 °C; dobre rozpustný v tukoch, benzíne, petroleji a väčšine organických rozpúšťadiel
Hydrolýza: hydrolyzuje iba objem rozpustený vo vode – rýchlosť hydrolýzy teda závisí od množstva rozpusteného yperitu vo vodnej fázy. **Podstatne rýchlejšie však hydrolyzuje s vodným roztokom hydroxidov.**
Stálosť pri uskladnení: pri uskladnení v oceľových nádobách sa po viac ako 50 rokoch rozloží iba malé množstvo.
Reakcie s kovmi a inými materiálmi: ak je čistý, má zanedbateľný vplyv na oceľ; yperit pre vojenské účely koroduje oceľ rýchlosťou 2,54 µm/mesiac pri 65 °C.

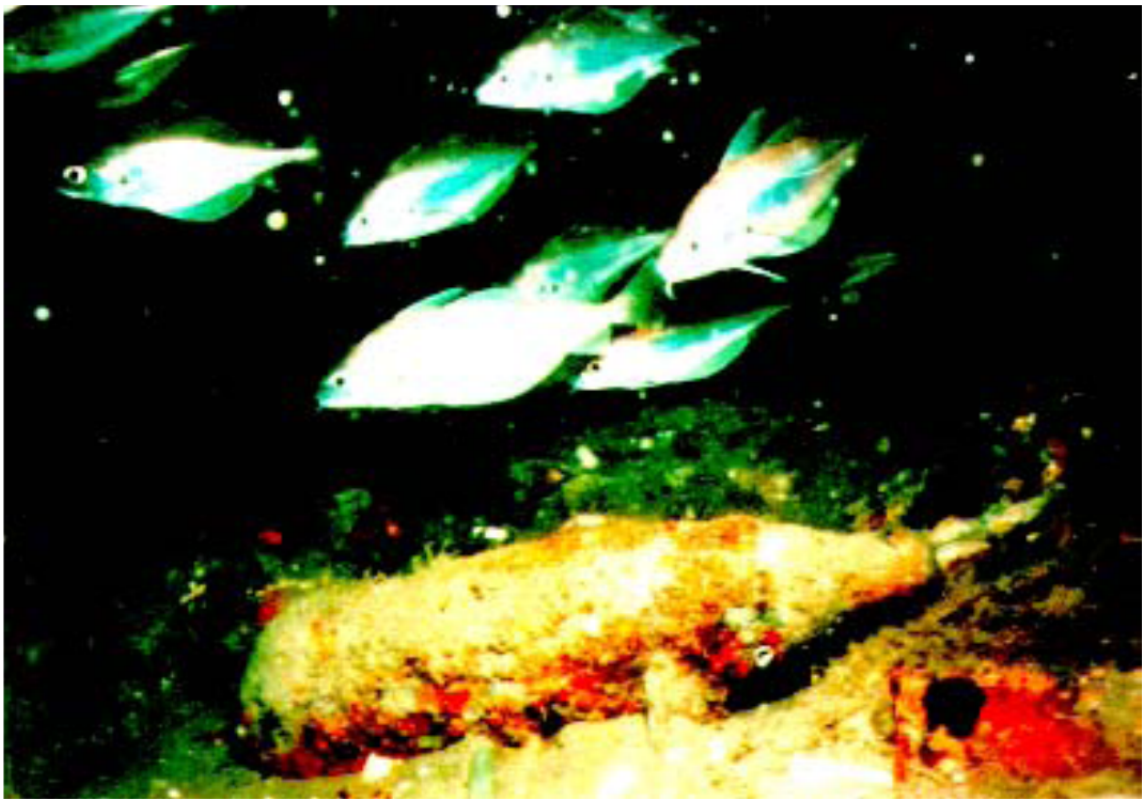
Nasýtené pary sulfidického yperitu majú vyššiu hustotu než vzduch, takže sa hromadia pri zemi. V miernom podnebí, ako napríklad v Európe počas 1. aj 2. svetovej vojny, dochádzalo k odparovaniu yperitu postupne, takže sa predlžuje doba možnej expozície, obzvlášť v uzavretých priestoroch a v miestach pod úrovňou terénu. Naopak pri vyšších teplotách napr. počas iracko – iránskej vojny prispelo odparovanie významne k zvýšeniu koncentrácie rozptýlenej látky vo vzduchu.

Tabuľka 3 Perzistencia vybraných látok [22]

Chemická látka	**Slnečno, slabý vietor 15 °C – 10 °C**	**Vietor, dážď 15 °C – 10 °C**	**Slnečno, sneh**
Soman	2,5 – 5 dní	3- 12 hod.	1 – 6 týžd.
Sarín	¼ - 4 hod.	¼ - 1 hod.	1- 2 dni
VX	3 – 21 dní	1- 12 hod.	1 – 16 týžd.
Yperit	2 – 7 dní	½ - 2 dni	2 – 8 týžd.

Na povrchu pôdy zostáva sulfidický yperit aktívny v závislosti na počasí niekoľko dní. Tento čas sa v teplom a veternom prostredí skracuje. V priaznivom prostredí, ale môže zotrvávať po niekoľko rokov aj desaťročí, oveľa dlhšie, než sa pôvodne predpokladalo. Dlhodobé riziko so sebou priniesla likvidácia yperitu po oboch svetových vojnách, kedy boli sudy s toxickým obsahom zhadzované do mora či do vyfáraných baní.

Vo vode, vzduchu i v pôde dochádza k postupnému chemickému rozkladu yperitu, takže nehrozí jeho prenikania do spodných vôd, či hromadenie v rastlinách alebo zvieratách.



Obr.9 Chemická munícia - yperit na dne Severného mora
(www.mir.gdynia.pl/wp-content)

2.2 Dispozície S - yperitu k chemickým reakciám.

Do úvahy pripadajú reakcie na väzbách C-Cl, C-S, ako aj na samotnom atóme síry.

Pri posudzovaní sulfidického yperitu z chemického hľadiska je potrebné zhodnotiť jeho schopnosti zúčastniť sa niektorých významných chemických reakcií. Ideálnou požiadavkou by bolo, aby sa yperit nezúčastnil žiadnych chemických reakcií a tým bol neobyčajne rezistentným.

Poznámka- keby bol úplne rezistentný, tak by bol potom aj biologicky neúčinný.

Toto samozrejme nikdy nie je splnené. Rezistencia yperitu voči chemickým činidlám vyplýva z jeho reaktivity voči týmto činidlám a z toho vyplávajúcich príslušných typov reakcii. Významnými chemickými reakciami z hľadiska posúdenia chemických vlastností yperitu a tým i jeho dekontaminácie, detekcie, ale i stálosti v terénnych podmienkach pri pôsobení atmosférických vplyvov, sú napríklad hydrolýza, oxidácia.

Všeobecné faktory pôsobiace na reaktivitu otravnej látky

Vzťah medzi chemickou štruktúrou molekúl a ich reaktivitou je nevyhnutnou súčasťou chémie. Časom, skladovaním a kontaktom s obalovým materiálom a pri použití v kontakte s materiálom terénu, zložkami atmosféry, najmä vlhkosti, oxidu uhličitého, kyslíka, yperit s týmito zložkami postupne reaguje za vzniku príslušných zložiek rozkladu.

Fyzikálno chemické vlastnosti organických zlúčenín, reaktivity ako aj biologických účinkov, teda aj yperitu súvisia so štruktúrou týchto zlúčenín.

Reaktivita yperitu sa prejavuje najmä na väzbách C- Cl a väzbách C-S a teda aj atómoch chlóru a síry. Intramolekulové interakcie sú v porovnaní s intermolekulovými interakciami podstatne slabšie, čo sa prejavuje napríklad aj v relatívne vysokej teplote varu yperitu.

Polárna väzba C- Cl umožňuje desiatky nukleofilných substitúcii s mnohými nukleofilnými činidlami s centrom nukleofility na atómoch kyslíka, síry, dusíka, uhlíka, halogénov a ďalších atómov (voda, hydroxidy, alkohol a alkoxidy, amoniak a amíny, halogenidy, karbanióny, hydridy a ďalšie nukleofilné činidlá.

Väzba C-S je menej polárna než väzba C-Cl, avšak o to polarizovateľnejšia. Elektrónové páry na atóme síry spôsobujú že reaguje ako nukleofilné činidlo napríklad s halogénalkánmi za vzniku stabilných sulfóniových solí (alkylácie) a nie je vylúčená ani intramolekulová alkylácia za vzniku trojčlánkového heterocyklického katiónu.

Prítomnosť síry umožňuje realizovať s použitím vhodných oxidačných činidiel aj oxidačné reakcie na atóme síry za vzniku sulfoxidov a sulfónov. Opísaná je aj eliminačná reakcia spojená s odštiepením molekuly chlorovodíka v chlóretylovej skupine.

Na atóme síry sa prejavuje aj bázicita, keďže voľný elektrónový pár môže vytvoriť väzbu s protónom danej kyseliny za vzniku príslušnej soli. Táto skutočnosť zvyšuje reaktivitu C-S väzby a umožňuje ju aj polárne rozštiepiť v reakcii s nuklefilnými činidlami.

Pomerne dobre sú preštudované aj vzťahy biologických účinkov molekuly yperitu v závislosti od štrukturálnych parametrov molekuly napríklad rozdeľovacích koeficientov.

Vlastnosti, reaktivitu a biologické účinky yperitu avšak aj iných štrukturálne blízkych zlúčenín výrazne ovplyvňujú aj možné substituenty v týchto molekulách a to ich indukčnými, mezomérnymi a stérickými efektmi.

Zhrnutie

Indukčný a mezomérny efekt sú elektrónové vplyvy. Mezomérny efekt sa prejavuje len u konjugovaných zlúčenín. Indukčné a stérické efekty sa uplatňujú u všetkých molekúl, ich vplyv je však výrazný len v najtesnejšej blízkosti reakčného centra. S rastúcou vzdialenosťou ich efekt prudko klesá.

Kovalentná väzba medzi dvoma atómami s rozdielnymi elektronegativitami je polarizovaná. Miera polarizácie je priamo úmerná absolútnej hodnote rozdielu ich

elektronegativít. Elektronegatívnejší atóm tým získava malý záporný náboj, elektropozitívnejší atóm potom získava rovnako veľký kladný náboj. Vplyvom týchto nábojov potom dochádza k indukovanej polarizácii susedných väzieb rovnakým smerom ako v pôvodnej polárnej väzbe. Táto indukovaná polarita je najvýraznejšia v bezprostrednej blízkosti polárnej väzby, s rastúcou vzdialenosťou sa rýchlo zmenšuje.

Jej dôsledkom je ľahšie (resp. ťažšie) heterolytické štepenie indukovane polarizovanej väzby, i tým i vyššia (nižšia) reaktivita danej zlúčeniny k elektrofilným alebo nukleofilným činidlám. Substituenty priťahujúce elektróny (v smere polarizácie príslušnej väzby) vykazujú záporný indukčný efekt (-I), substituenty odpudzujúce elektróny majú kladný indukčný efekt (+I).

Konjugačný efekt sa prejavuje výhradne u konjugačných systémov. Ide taktiež o elektrónový efekt. Posunom elektrónov spôsobených zapojením voľných elektrónových párov do konjugácie dôjde ku zvýšeniu alebo zníženiu hustoty elektrónov na reakčnom centre, čo však výrazne ovplyvní jeho reaktivitu.

Stérický efekt sa uplatňuje väčšinou v priamej blízkosti reakčného centra a prejavuje sa zmenou väzbových uhlov. Vplyv stérického efektu je v porovnaní s elektrónovými efektmi pomerne značný. Podstatou stérických zábran je neväzbová energia viacatómovej molekuly. Niekedy je malá a neovplyvňuje reakčnú rýchlosť.

Zo skutočností, ktoré boli zatiaľ uvedené o vplyvoch polarity a stérického efektu, je možné vysloviť predpoklad, že u molekúl otravnej látky bude podobnosť indukčného pôsobenia dosť všeobecná, podobnosť konjugačného pôsobenia bude obmedzená na menší počet zlúčenín a reakcií a podobnosť stérického pôsobenia bude úzko spätá s geometrickou podobnosťou priestorového usporiadania v okolí reakčného centra molekuly.

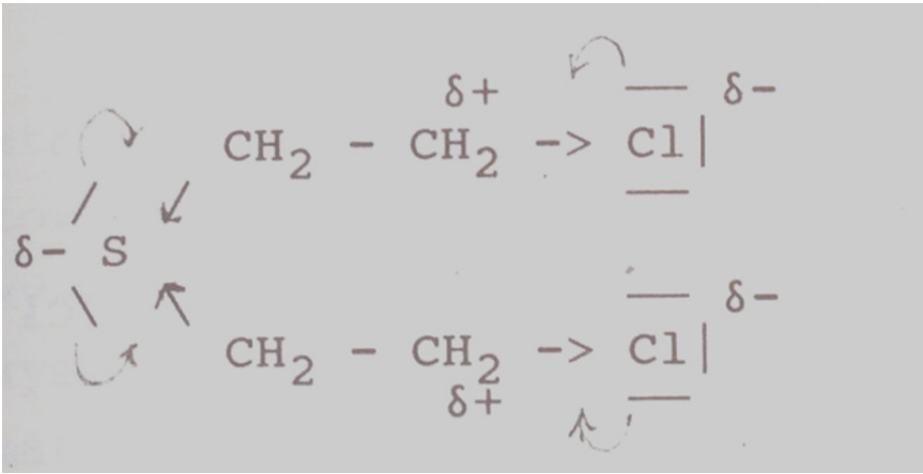
Akýkoľvek zásah do stavby molekuly otravnej látky jeho vlastnosti mení. Na tom je založené odmorovanie otravnej látky. Otravné látky musia byť stále voči vzdušnej vlhkosti a vzdušnému kyslíku.

Nesmie prebiehať chemická reakcia už samotných látok. Otravné látky musia byť tiež tepelne odolné a nemajú pôsobiť korozívne na kovy.

Len málo známych látok vyhovuje úplne všetkým týmto požiadavkám

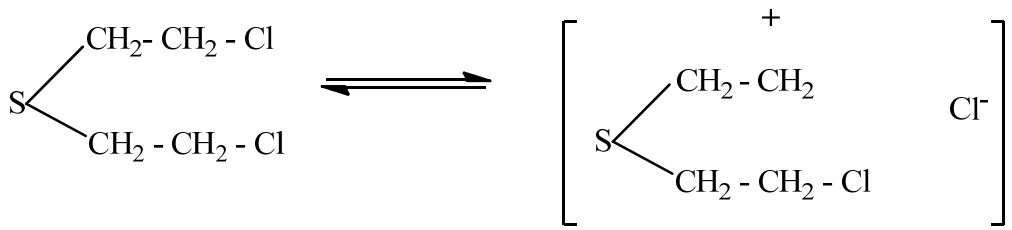
Teda: požiadavkou na ideálnu otravnú látku je jej stálosť voči reakciám, ktoré charakterizujú vplyv prostredia na otravnú látku. Táto má byť stála voči hydrolýze, oxidačným procesom, stála pri vyšších teplotách, neaktívna voči obalovým materiálom a chemickým vplyvom pôdy.

Sulfidický yperit je súčasne alkylchloridom a tioéterom. Z vyznačených efektov polarity vyplýva, že najpolárnejšou väzbou je väzba medzi atómom uhlíka a chlóru.

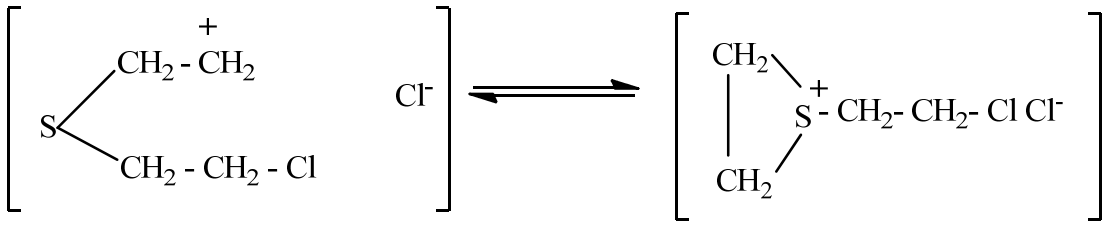


Induktívne a konjugačné pôsobenie substituentov v štruktúre yperitu

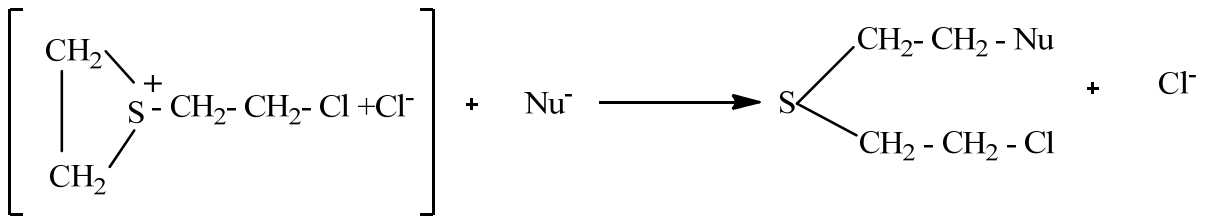
V prostredí polárneho rozpúšťadla dochádza k polárnemu rozštiepeniu väzby C- Cl za vzniku chloridového aniónu a karbkatiónu (karboniového katiónu)čo umožňuje priebeh substitúcií mechanizmom S_N1.



Vlastný karbkatión sa stabilizuje cyklizáciou spojenou s presunom kladného náboja na atóm síry za vzniku tiiranového cyklu.



A až potom tento intermediát reaguje s vlastným nukleofilným činidlom:



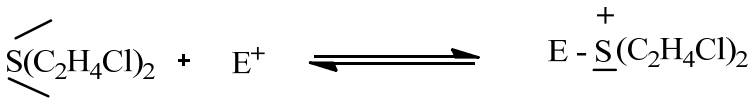
Dvojstupňovou reakciou dôjde k substitúcii obidvoch atómov chlóru nukleofilnými činidlami za vzniku zlúčenín typu:

$$Nu - CH_2 - CH_2 - S - CH_2 - CH_2 - Nu,$$

ktoré môžu byť podstatne menej toxické ako samotný yperit (podľa použitého nukleofilu) a tieto reakcie možno využiť na odmorenie yperitu.

Avšak solvolytické štiepenie väzby C - Cl ako kineticky riadiaci dej je za normálnych podmienok veľmi pomalé, k rýchlemu odmoreniu yperitu sa využívajú reakcie elektrofilného ataku na atóm síry. Jedna z najstarších metód odmorenia yperitom je pomocou chlórového vápna, (chlórnan vápenatý)..

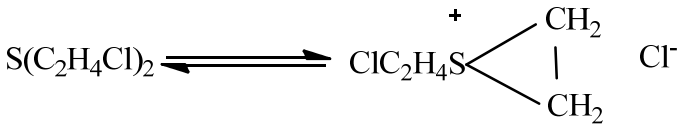
Dva voľné elektrónové páry nachádzajúce sa na pomerne málo elektronegatívnom atóme síry umožňujú reakcie yperitu s elektrofilnými činidlami za vzniku sulfónových solí:

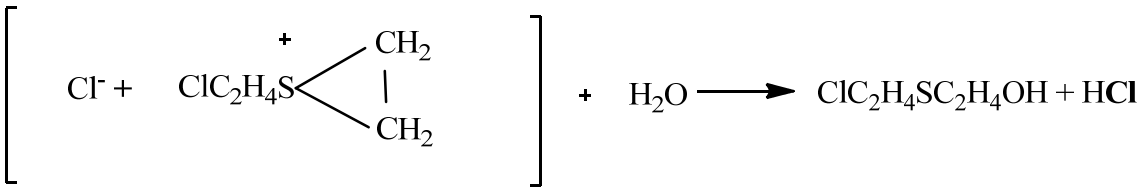


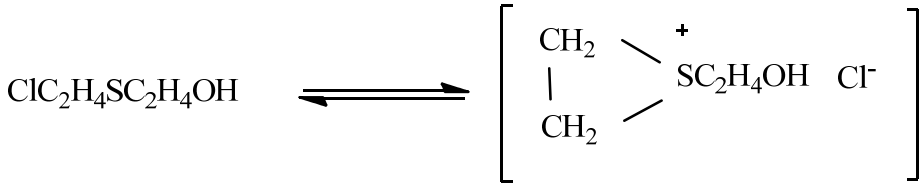
2.2.1 Mechanizmus spontánnej (samovoľnej) hydrolýzy S - yperitu

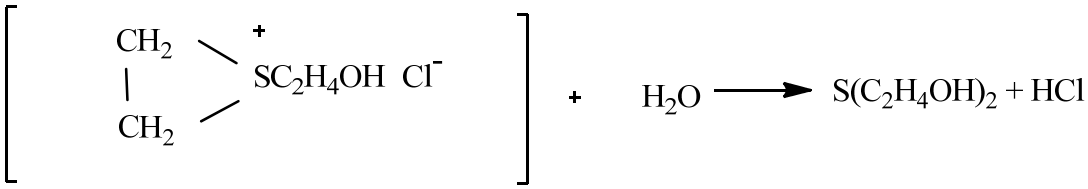
Hydrolýza yperitu je považovaná za základnú chemickú reakciu, ktorá je vhodná k získaniu podstatne menej toxickej látky, než je samotný yperit Najvhodnejším reaktantom v tejto hydrolýze je vodný roztok alkalického hydroxidu, alebo aj samotná voda. Táto chemická reakcia je rozhodujúca pre stabilitu počas skladovania yperitu (všade prítomná vlhkosť) a teda aj schopnosť danej látky zamoriť na určitú dobu vodné zdroje.

Pri molekulách yperitu rozpusteného vo vodnom prostredí (pri 293 K sa rozpustí asi 0,81 g/dm^3) dochádza v reakcii s vodou k štiepeniu väzby C - Cl za tvorby karbkatiónu, ktorý sa stabilizuje cyklizáciou za vzniku zlúčeniny tiiraniového typu, ktorá bude rýchlo reagovať s vodou. Reakcia je dvojstupňová a zjednodušene ju môžeme znázorniť:









Výsledkom týchto procesov je vznik bis(2-hydroxyetyl)sulfidu (tioglykolu) a tým pádom dôjde i k odmoreniu yperitu. Najpomalším a teda kineticky riadiacim dejom je disiciácia (solvolýza) väzby C- Cl. V tomto prípade ide o monomolekulárovú reakciu. Pre kinetiku platí vzťah:

$$\mathbf{r = k_1.c_y,}$$

kde:

k_1 je konštanta reakčnej rýchlosti odštiepenia prvého atómu Cl z S - yperitu,
c_y je molárna koncentrácia yperitu.

Pri štúdiu hydrolýzy yperitu bolo zistené, že rýchlosť odštiepenia druhého atómu Cl je viacej ako dvakrát rýchlejšia než odštiepenie prvého atómu Cl. Spontánna hydrolýza yperitu má pre praktické odmorovanie len obmedzený význam.

Produkty hydrolýzy

Látkam vzniknutými pri hydrolýze yperitu, ako aj jeho analógom, musí byť tiež venovaná osobitá pozornosť. V niektorých prípadoch sú taktiež toxické a hydrolýzou tak nedochádza k podstatnému a žiaducemu zníženiu celkovej toxicity.

Ak budeme posudzovať hydrolýzu ako najjednoduchšiu odmorovaciu reakciu, potom z hľadiska hodnotenia yperitu musíme uvažovať aj o stálosti voči kyselinám a alkáliám, ktoré samotný proces hydrolýzy urýchľujú. Väčšina otravných látok je veľmi málo stála, najmä voči alkáliám. Stálosť voči kyselinám je obyčajne vyššia.

2.2.2 Reakcia S - yperitu s alkoholmi

Pri reakcii s alkoholmi dochádza prechodne k vzniku cyklických sulfóniových iónov, ktoré môžu ďalej reagovať hydroxy skupinami postranných reťazcov bielkovín. Reakcia prebieha pomalšie pri nižšom pH. Yperit poskytuje s alkoholmi a alkoholátmi nukleofilné substitúcie. Podľa reakčných podmienok vznikajú mono- alebo bis- alkoxyderiváty.

Intramolekulovej cyklizácii yperitu napomáha zvýšená teplota a vodné prostredie, preto sú jeho pôsobením viac ohrozené vlhké časti tela, ako sú oči, dýchací trakt alebo sliznice tráviacej trubice.

Yperit reaguje s alkoholátmi alkalických kovov (R; etanol, metanol, atď.) za vzniku éterových skupín:

$$S(C_2H_4Cl)_2 + 2NaOR \rightarrow S(CH_2CH_2OR)_2 + 2\ NaCl$$

2.2.3 Reakcia S - yperitu s tiolmi

Tioly a soli tiolov analogicky ako alkoholy reagujú na väzbách C- Cl v molekule yperitu za vzniku jednej resp. dvoch sulfidových skupín. Tioly v porovnaní s alkoholmi sú reaktívnejšie nukleofilné činidlá.

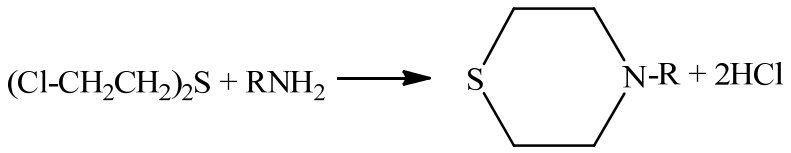
Pri reakcii s tiolmi dochádza k alkylácii. Dva chloridové ióny yperitu môžu postupne reagovať aj s dvoma molekulami tiolov - a to buď rovnakými alebo aj rôznymi.

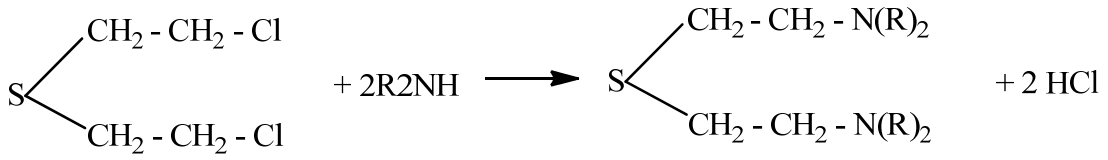
$$R\text{-}SH + (Cl\text{-}CH_2CH_2)_2S \rightarrow R\text{-}SCH_2CH_2SCH_2CH_2\text{-}Cl + HCl$$
$$R\text{-}SCH_2CH_2SCH_2CH_2\text{-}Cl + R\text{-}SH \rightarrow R\text{-}SCH_2CH_2SCH_2CH_2S - R + HCl$$

Alkylácia tiolov pôsobením yperitu

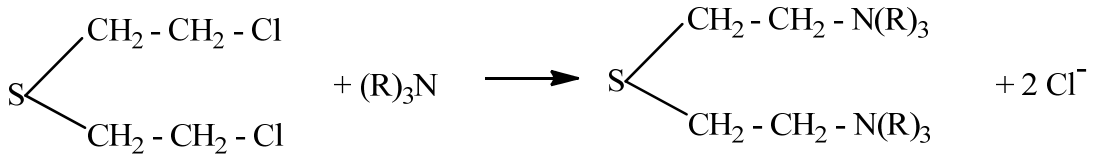
2.2.4 Reakcia S - yperitu s amínmi

Yperit reaguje s primárnymi, sekundárnymi a terciárnymi amínmi, u proteínov a fosfolipidov týmto spôsobom dochádza k modifikáciám.





Reakciou yperitu s terciárnymi amínmi vznikajú mono- alebo bis- kvartérne amóniové soli:

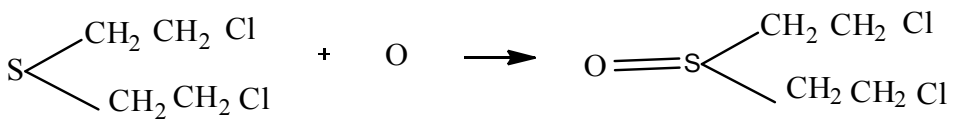


Reakcia yperitu s primárnymi, sekundárnymi a terciárnymi amínmi

2.2.5 Oxidácia S - yperitu

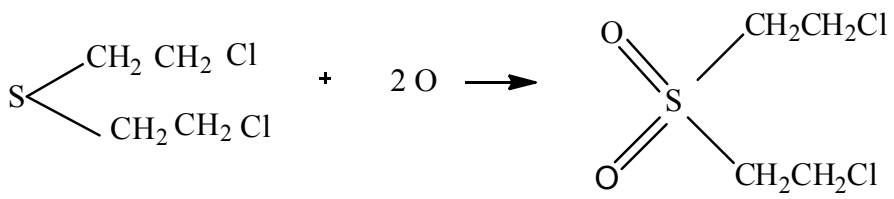
Oxidácia síry yperitu je všeobecne považovaný za užitočný dekontaminačný postup, hlavne preto, že výsledné produkty sú kryštalické tuhé látky, ktoré nemajú tendenciu k perkutánnej absorpcii kožou.

Oxidáciou S - yperitu na sulfoxid až sulfón nedochádza k dostatočnému odmoreniu, pretože produkty sú toxické a sulfón má dokonca aj pľuzgierotvorné účinky (podľa Priemyselnej toxikológie – 2. časť, má sulfón aj veľmi výrazný dráždivý účinok):



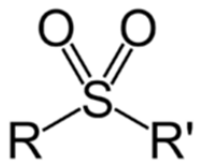
(1)

Oxidácia teda v tomto hore uvedenom spôsobe odmorenia nevedie k vzniku netoxických zlúčenín. Pravdepodobne platí, že miernou oxidáciou vznikne (1) málo toxický bis-(2-chlóeretyl)sulfoxid, energickou oxidáciou (2) vznikne vysoko toxický bis-(2-chlóretyl) sulfón:



(2)

Sulfóny – organické látky všeobecného vzorca R–SO_2–R', kde R, R' sú alkylové alebo arylové skupiny. Pripravujú sa napríklad oxidáciou organických sulfidov a sulfoxidov.



Štruktúra sulfónov

Sulfóny sú látky chemicky veľmi málo reaktívne, bez zápachu, dobre kryštalizujúce a odolné proti redukčným činidlám. Takže sú potrebné k získaniu netoxických produktov ďalšie oxidačné reakcie, medzikroky, ktoré vedú ku vzniku netoxických produktov odmorovania. Jeden z možných postupov je v opakovanom pôsobení etanolátu sodného na sulfoxid.

Sulfoxidy – majú všeobecne vzorec RS (= O)-R ', kde R a R' sú uhlíkové skupiny.

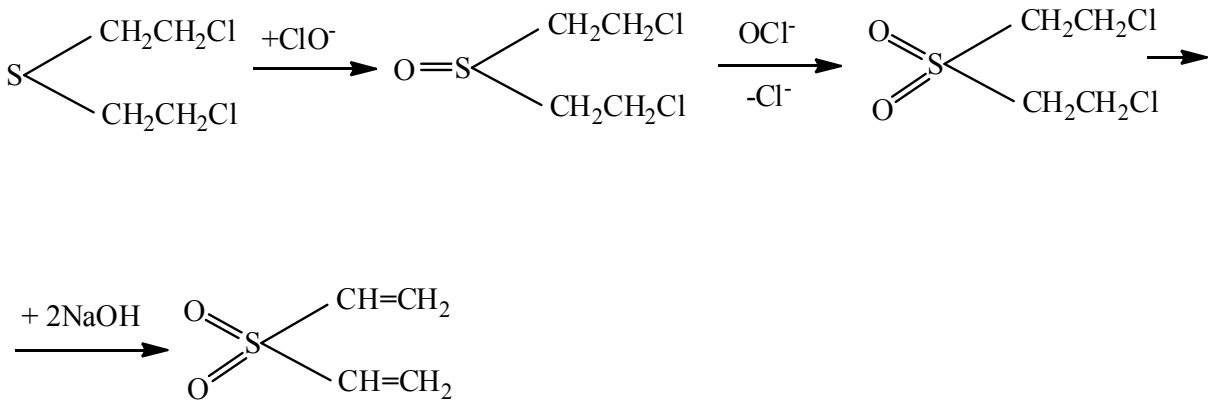
Násobnú väzbu S = O v sulfoxidoch možno vyjadriť aj rezonančnou štruktúrou.

Rezonančná štruktúra sulfoxidov

Za najvýznamnejšie reakcie spojené s eliminácciou možno považovať pôsobenie chlórnanových iónov v alkalickej oblasti na sulfidický yperit.

Mechanizmus eliminácie bis-(2-chlóretyl)sulfónu vzniknutého oxidáciou yperitu chlórnanovými iónmi na divinylsulfón v alkalickom prostredí v skutočnosti sa uskutočňuje podstatne zložitejšie za vzniku zmesi produktov.

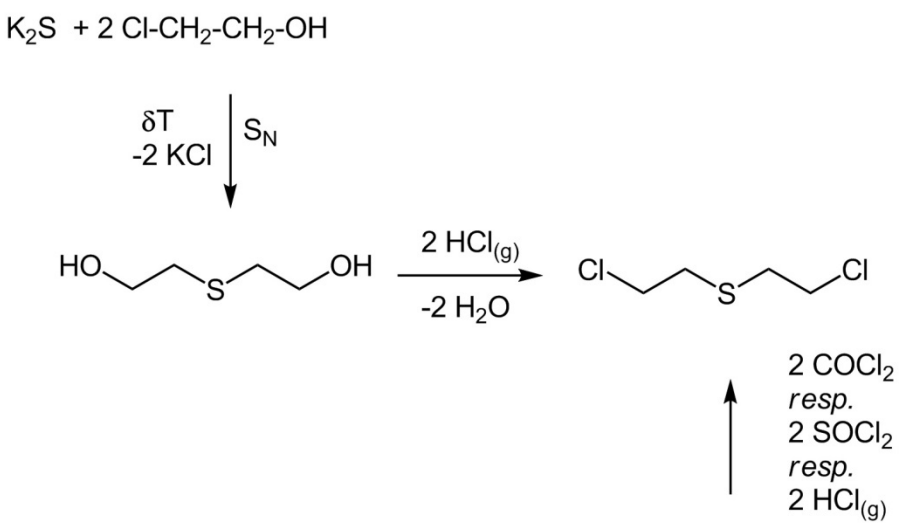
Príklad eliminačnej reakcie S - yperitu :



2.2.6 Možné spôsoby prípravy S - yperitu

1. Nemecká metóda (Lommel-Steinkopfova metóda): Alkalický sulfid reaguje s 2-chlóretanolom (etylénchlórhydrínom) nukleofilnou substitúciou na bis-(2-hydroxyetyl-)sulfid (3-tripentán-1,5 diol; „tiodiglykol“). Tento prekurzor reaguje za zvýšenej teploty s plynným chlorovodíkom na yperit (bis-(2-chlóretyl-)sulfid; 1,5-dichlór-3-tiapentán) (1).

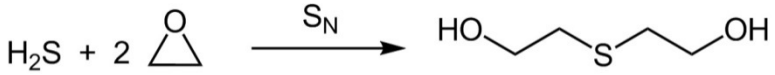
1.



V poslednom stupni tejto prípravy sa okrem chlorovodíka používa aj oxalylchlorid.

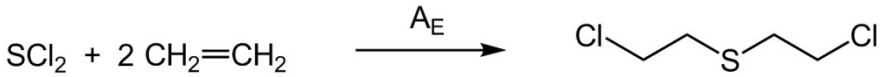
2. Moderná metóda: Tiodiglykol sa vyrába reakciou sulfánu (sírovodíku) s oxiránom (etylénoxid) v plynnej fáze; v ďalšom stupni sa 3-tripentán-1,5 diolu S_N reakciou s tionylchloridom alebo oxalylchloridom pripraví yperit (2).

2.



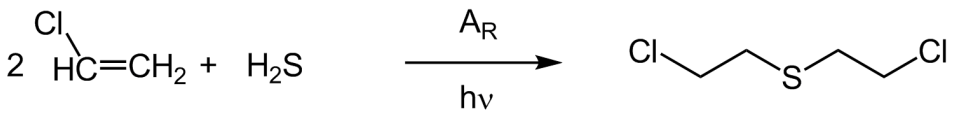
3. Stará metóda: Vinylchlorid sa vyrába priamou syntézou plynnej HCL a acetylénu. Guthrie-Levinsteinova metóda**:** Chlorid sírnatý SCl_2 reaguje elektrofilnou adíciou s eténom na yperit za katalýzy práškového (koloidného striebra) (3).

3.



4. Lazierova metóda: Sulfán sa radikálovým mechanizmom aduje za UV- ožarovania na vinylchlorid (4).

4.



Príprava vzorky bis - (2-chlóretyl)sulfidu pre laboratórne účely

Do zábrusovej banky obsahu asi 10 ml odvážime 0,12 g tiodiglykolu. Pridáme zrniečko pemzy. Na zábrusovú banku nasadíme spätný chladič, ktorého horným koncom pridáme naraz 0,2 ml tionylchloridu rozpusteného v 2 ml benzénu. Na hornú časť chladiča nasadíme trubičku naplnenú striedavo silikagélom alebo zrnitým aktívnym uhlím a chlóramínom T. Obidva konce trubičky upcháme chumáčikmy sklenenej vaty.

Reakčnú zmes mierne vo vodnom kúpeli zahrejeme po dobu asi 10 minút na teplotu 60ºC. Potom ochladíme ľadom a soľou, hornú časť chladiča otvoríme a naraz pridáme 5 ml etylalkoholu s ďalším zrniečkom pemzy. Chladič opäť uzavrieme bezpečnostným uzáverom a zmes opäť vo vodnom kúpeli zahrejeme do mierneho varu po dobu 5 minút. Obsah banky dochladíme ešte ľadovou vodou a zazátkujeme zabrúsenou zátkou. Nezabudneme výstražne označiť.

Banku postavíme do vhodne veľkej kadičky, ktorú tiež označíme. Vzniknutý roztok obsahuje celkom asi 140 mg surového bis-(2-chlóretyl)sulfidu. Pri práci dbáme, aby z chladiča neodkvapla ani kvapka na pracovný stôl alebo na sieťku.

Na chladič znova nasadíme inú banku obsahu asi 50 ml., odstránime uzáver a chladič dôkladne opláchneme 10% -nym roztokom chlóramínu T v 50% vodnom - alkoholickom roztoku. Asi 50 ml tohto roztoku použijeme tiež k odmoreniu bezpečnostného uzáveru tak, že tyčinkou uvoľníme silikagél, ktorý spolu s rúrkou i použitou tyčinkou ponoríme do pripraveného roztoku odmorovacej látky vo vhodnej kadičke.

Po uplynutí asi 1 až 2 hodín aparatúru rozoberieme, odmorovací roztok z banky pridáme do kadičky, kde odmorujeme bezpečnostný uzáver a chladič i s bankou vložíme do hrnca, zalejeme vodou, pridáme lyžicu sódy s emulgátorom a zahrejeme do varu. Po 1 hodine prestaneme zahrievať. Po ochladení chladič i banku umyjeme vo vlažnej vode s prísadou emulgátoru.

Opláchneme v studenej tečúcej vode aj v destilovanej vode. Sklo máme teraz opäť dobre odmorené a pripravené pre ďalšiu prácu. Po ukončení analýzy získanej vzorky nalejeme do banky odmorovací roztok a ďalej postupujeme rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcom prípade.

Poznámka: Celú prácu robiť v digestóriu!

Od pridania tionylchloridu robíme všetky práce v predpísaných ochranných prostriedkoch.

Výroba niektorých bojových chemických látok, predovšetkým yperitu, je veľmi jednoduchá, ak sú k dispozícii základné komponenty na jej prípravu.

Stanovenie náhradných látok za yperit

Pripravme si 0,5 až 1 %- né roztoky náhradných látok v etylalkohole. Pri analýze postupuje rovnako, ako pri skutočných otravných látka i keď v niektorých prípadoch napr. pri stanovení lewisitu alebo chlórpikrínu, je rozklad hydroxidom sodným zbytočný, pretože vo vzorke už máme acetylén alebo dusitan sodný.

Tabuľku náhradných látok môžeme použiť pre nacvičenie spôsobu odoberania vzoriek a ich analýzu vrátane stanovenia náhradných látok vo vzorkách v ovzduší.

Pary náhradných látok môžeme nasávať priamo z vhodnej nádoby. Prchavejšie látky môžeme použiť pre imitáciu zamorenia terénu.

Laboratórne cvičenie s náhradnými látkami vykonávame bez ochranných prostriedkov jednotlivca, ale aj s nimi, aby si účastníci zvykli na sťažené pracovné podmienky.

Po niekoľkých cvičných stanoveniach v prostriedkoch individuálnej ochrany môžeme pristúpiť k analýze skutočných otravných látok.

Tabuľka 4 Náhradné látky vhodné pre cvičné stanovenie yperitu[14]

NÁHRADNÁ LÁTKA	POUŽITÉ ČINIDLO	SFARBENIE	PREDSTAVUJE OL
Dibrómmetán (Dichlóretán)	tiomočovina roztok Ni^{2+}	červené	S a N - yperity
Trietanolamín N-metyldietanolamín	Dragendorfovo činidlo	červená zrazenina	N - yperity

3. Klinické príznaky intoxikácie pľuzgierotvornými otravnými látkami

Klinické príznaky akútnej intoxikácie pľuzgierotvornými otravnými látkami sa u zasiahnutého organizmu objavujú až po pomerne dlhej dobe latencie a zvyčajne dominujú príznaky vyvolané lokálnym poškodením v závislosti od brány vstupu škodliviny do organizmu.

Pre postihnutú pokožku je charakteristická doba latencie bez akýchkoľvek príznakov (vrátane dráždenia trvajúce 4 až 6 hodín) potom začervenanie a opuch, sprevádzané pocitom svrbenia a pálenia.

Za cca 12 hodín sa začnú tvoriť na periférii zasiahnutej kože drobné pľuzgieriky, ktoré sa postupne zlievajú v stále väčšie pľuzgiere až sa vytvorí veľký pľuzgier nad celou zasiahnutou plochou (viď obrázok 10). Zasiahnutie očí sa prejaví výraznými subjektívnymi ťažkosťami, charakterizovanými pocitmi pálenia, rezania, svetloplachosťou a pocitom cudzieho telesa v oku, sprevádzanými opuchom a začervenaním viečok i spojiviek.

V prípade ťažkého zasiahnutia oka môže dôjsť k hlbokému zápalu rohovky, ktorý môže skončiť aj vytvorením rohovkového vredu a viesť až k zápalu dúhovky.

V najťažších prípadoch dochádza až k strate celého oka. Inhalačná intoxikácia sa klinicky prejavuje po niekoľko hodinovej latencii ako ľahký katar horných dýchacích ciest v prípade ľahkej intoxikácie. Zasiahnutý najprv pociťuje tlak a dráždivý kašeľ, ktorý sa môže zmeniť v kašeľ produktívny s expektoráciou hlienu s prímesou krvi.

Objektívne môžeme pozorovať u takého zasiahnutého vysilenosť, vysoké teploty (až 39 °C) a na pľúcach nález charakteristický pre bronchopneumóniu. V ťažších prípadoch hrozí smrť po 3 až 4 dňoch od intoxikácie. U tých, čo prežili dochádza po 4. dni intoxikácie ku klinickému zlepšeniu.

Obr. 10 Tvár zasiahnutá S – yperitom
(wordpress.com)

Perorálna otrava sa prejaví nevoľnosťou, bolesťami v epigastriu, úporným vracaním a hnačkami s prímesou krvi. Strata tekutín spolu s priamym toxickým účinkom otravnej látky vedie k stavom, ktoré sa podobajú ťažkým hnačkovým ochoreniam ako je cholera. Stav môže byť skomplikovaný hypovolemickým šokom zo straty tekutín alebo závažnými infekčnými komplikáciami v prípade perforácie tráviacej trubice.

Medzi celkové príznaky otravy patria poruchy motoriky, apatia, depresia a melancholické stavy, útlm krvitvorby z dôvodu poškodenia kostnej drene, znížená odolnosť k sekundárnej infekcii a funkčná porucha celého kardiovaskulárneho systému.

Za vlhkého počasia je možné poškodenie ľudského organizmu dosiahnuť aj pri podstatne nižších koncentráciách yperitu. Rýchlosť prenikania yperitu do organizmu rastie s teplotou. Poškodený organizmus je veľmi citlivý k sekundárnym infekciám.

3.1 Toxicita S - yperitu

Perkutánna (perkutánny – pôsobiaci cez kožu) smrteľná dávka je závislá najmä od zasiahnutej plochy. Pri expozícii 64 mg/kg/hodina nastáva smrť po niekoľkých hodinách. Rýchlosť prieniku cez kožu je priamo úmerná teplote a vlhkosti vzduchu.

Pri inhalácii pár alebo aerosólu yperitu je LCt_{50} = 900 až 1500 mg.min/m^3; pri expozícii 70 mg.min/m^3 nastáva ľahké podráždenie očí, pri 100 mg.min/m^3 nastáva čiastočné vyradenie z činnosti kvôli podráždeniu očí, pri 200 mg.min/m^3 nastáva úplné vyradenie z činnosti kvôli dočasnej slepote.

Pri expozícii 100 až 400 mg.min/m^3 vzniká na koži erytém (zápal sprevádzaný sčervenaním), pri 200 až 1.000 mg.min/m^3 vznikajú ťažké popáleniny na koži, vyraďujúce z činnosti. Pri dávkach 50 µg/cm² kože vzniká erytém po 5 minútach, pri 250 až 500 µg/cm² vznikajú pľuzgiere po 5 minútach. Účinky yperitu sú kumulatívne.

Toxicita:
oči: veľmi citlivé aj na nižšie koncentrácie,
pokožka: toxický pri veľkých expozíciách,
vdychovanie: veľmi toxický,
ochrana: špeciálna ochrana ,
typ látky: pľuzgierotvorná látka s oneskoreným účinkom,
účinok: oneskorený: hodiny, dni.

Opakovaná expozícia môže spôsobiť zvýšenie citlivosti. Yperit v lete kontaminuje terén na 3 až 7 dní, v zime až niekoľko týždňov, no pri teplotách pod 14 °C tuhne.

Toxikologické údaje sulfidického yperitu (porovnanie)

Tabuľka 5 Maximálne a letálne koncentrácie vybraných látok[23]

CHEMICKÁ LÁTKA	MAXIMÁLNA KONCENTRÁCIA		LC pre t_e=10 minút [g/m^3]
	vypočítaná C^{20}_{max}[g/m^3]	dosiahnuteľná C^{20}_{max}/50[g/m^3]	
Sarín	11,5	0,23	* 0,1
Soman	2,06	0,0412	* 0,025
VX	$1,6.10^{-3}$	$0,032.10^{-3}$	* 0,003
Yperit	0,6	0,012	0,15
Fosgén	6,370	0,127	0,50
Kyanovodík	900	18	0,20

Pľuzgierotvorné otravné látky v bojových koncentráciách patria medzi jedy so smrtiacim účinkom na ľudský organizmus. Aj keď táto skupina látok zďaleka nedosahuje toxicity nervovoparalytických látok, ich toxicita nie je zanedbateľná.

U sulfidického yperitu sa LD_{50} pri perkutánnej intoxikácii pohybuje v rozmedzí 40 - 60 mg/kg hmotnosti, zatiaľ čo pľuzgierotvorného efektu býva dosiahnuté už v hodnotách 0,03 - 1,0 mg/kg. V prípade perorálnej otravy sa pohybuje hodnota LD_{50} okolo 10 mg/kg.

Pri inhalačnej otrave dosahuje LCt_{50} hodnoty 1,5 g/min/m^3. Prah účinku pre podráždenie očí sa udáva 0,12 mg/m^3 pri expozícii 45 minút a 0,5 mg/m^3 pri expozícii 10 - 15 minút.

Koncentrácia 1 mg/m^3 pri dobe pôsobenia 8 - 10 hodín alebo 5 mg/m^3 pri dobe pôsobenia 15 minút spôsobí stredné poškodenie, ťažké poškodenie očí spôsobí koncentrácia 10 mg/m^3. Aj pre ťažké poškodenie očí je skrytá doba účinku (latencia) 2 - 3 hodiny.

Klinicky priebeh otravy S- yperitom

Akútna otrava yperitom

V závislosti na vstupe do organizmu zasahuje yperit oči, dýchacie cesty, pokožku, gastrointestinálny trakt a vyvoláva všeobecnú intoxikáciu. Charakter intoxikácie má viacero všeobecných klinických príznakov ako napríklad: bezbolestný kontakt (len pri veľmi vysokých koncentráciách v prípade inhalačného pôsobenia sa môže u zasiahnutého objaviť nutkanie ku kýchaniu), doba latencie, vznik chemických popálenín a nekróz na mieste kontaktu, náklonnosť k infekciám, oslabenie ochranných imunologických reakcií zasiahnutého organizmu a náchylnosť k sekundárnej infekcii, znížená schopnosť regenerácie tkanív a uzdravenie organizmu, rozvoj kachexie (uvoľnenie psychickej energie) a depresie, zvýšená citlivosť na opakovaný kontakt s toxickou látkou a mnohé závažné následné stavy.

Účinok na oči

Na kontakt s yperitom najcitlivejšie reagujú oči. **Ľahká forma** vzniká už pri koncentrácii pár 5 mg/m^3. Po 0,5 až 3 hodinách dochádza k páleniu, pocitu cudzieho telesa v oku, svetloplachosť, slzenie a opuch spojoviek.

Tento obraz nekomplikovaného zápalu spojiviek odznieva po 1-2 týždňoch. **Stredná forma** otravy s obrazom komplikovaného zápalu spojiviek sa rozvíja pri vyšších koncentráciách pár. Okrem očí sú zasiahnuté očné viečka a vačky, príznaky pretrvávajú 20 až 30 dní.

Ťažká forma otravy vzniká najmä pri zasiahnutí kvapalným yperitom. Po krátkej dobe latencie sa rozvíja zápal spojiviek, za 2 dni dochádza k zakalenie rohovky s následnou nekrózou sprevádzanou sekundárnou infekciou, ktorá konci zvyčajne stratou zraku. Vonkajším príznakom je deformácia očných viečok.

Účinok na dýchacie cesty

Ľahká forma zasiahnutia dýchacích ciest yperitom sa preukáže po dobe latencie 12 hodín aj vac. Objavujú sa príznaky rinitídy, faryngitídy a laryngitídy, ktoré odznievajú asi po 10 dňoch. U strednej formy otravy sa po 6 hodinách dostavia príznaky faryngitídy a laryngitídy, za dva dni sa rozvinie klinicky obraz yperitovej tracheobronchitídy s nekrotickým charakterom. Odumretá sliznica priedušnice a priedušiek sa môže odlúčiť a byť príčinou pľúcnej atelektázy, pneumónie a hnisania.

V prípade ťažkej formy sa už za 2 hodiny objavia a na druhy deň dosahujú vrcholu príznaky zápalu dýchacích ciest. Za 3 dni sa rozvinie yperitová pneumónia, jednak pôsobením samotnej toxické látky a jednak vplyvom sekundárnej infekcie spôsobenej znížením obranyschopnosti organizmu. Priebeh pneumónie komplikuje absces pľúc a následná pľúcna atelektáza.

Pri inhalácii vysokých koncentrácií alebo pri ašpirácii kvapalného yperitu sa rozvíja nekrotická pneumónia sprevádzaná chrlením krvi, ťažkým dýchaním a leukopéniou. Tieto

príznaky sa niekedy podobajú ako pri zasiahnutí fosgénom, dostavujú sa poruchy vedomia a záchvaty kŕčov. Prognóza je vážna, otrava zvyčajne končí smrťou.

Účinok na pokožku

V závislosti od dávky môžu vznikať tri štádia intoxikácie, erytematózna, bulózna a nekrotická, čo zodpovedá ľahkej, strednej a ťažkej forme otravy. **Ľahká forma** otravy vzniká v prípade pôsobenia pár yperitu o koncentrácii od 2 mg/m^3 po 3-hodinovej expozícii alebo pôsobením kvapalné látky o hustote zamorenia 0,01 mg/cm^2.

Po dobe latencie asi 12 hodín sa objavia erytémy, za 4-5 dni dochádza k pigmentácii s odlupovaním pokožky, za 7-10 dni príznaky odznievajú a na mieste erytému ostáva pigmentácia. **Stredná forma** vzniká pri koncentrácii yperitových pár 150 mg/m^3 alebo pôsobením kvapalnej látky o hustote zamorenia 0,1 mg/cm^2.

Doba latencie je 2-4 hodiny. Za 8-12 hodín sa na pozadí erytému objavia menšie pľuzgieriky ("chemické popáleniny"), ktorých rozmery sa postupne zväčšujú a svojho maxima dosahujú za 4 dni. Vytvára sa erozívny povrch, ktorý sa za 2-3 týždne epitelizuje.

Ťažká forma otravy, typická pre zasiahnutie kvapalnou látkou, sa manifestuje zjazveným povrchom pľuzgieru s narušenými okrajmi. S nástupom sekundárnej infekcie sa rozvíja nekrotická dermatitída, ktorá sa hojí až 3-4 mesiace. Aj po uzdravení zostávajú biele jazvy ohraničené pigmentáciou.

Účinky pri perorálnej otrave

Hoci je perorálna otrava málo pravdepodobná, najmä pri hrubom porušení režimových opatrení (napríklad konzumácia nepreverených potravín a nápojov) ju nemožno vylúčiť. Otrava gastrointestinálneho traktu sa vyznačuje krátkou dobou latencie. Do jednej hodiny po požití kontaminovanej vody alebo potravín sa dostavujú bolesti v nadbrušku, nevoľnosť a pretrvávajúce vracanie. Dochádza k nekróze sliznice, objavuje sa horúčka a hnačky s prímesou krvi. Pri vyšších dávkach môže dôjsť k perforácii do žalúdka alebo čriev spojenej so sepsou brušnej dutiny a následným fatálnym priebehom.

Účinky na centrálny nervový systém

Väčšina zasiahnutých osôb už od čias 1. svetovej vojny mela nešpecifické neuropsychické prejavy otravy ako bolesti hlavy, úzkosť, obavy z budúcnosti, nepokoj, zmätok a letargiu. U iránskych veteránov hospitalizovaných v priebehu počiatočného štádia intoxikácie boli pozorované kŕče.

Všeobecný toxický účinok yperitu

Všeobecný toxický účinok sa prejavuje zvýšením telesnej teploty, nevoľnosťou, vracaním, hnačkou, poruchami srdcového rytmu, kardiovaskulárnou nedostatočnosťou, kachexiou, zmenami krvného obrazu a toxickú nefropatiu.

Následné stavy intoxikácie pľuzgierotvornými látkami

Pľuzgierotvorné látky patri k otravným látkam s dlhodobým účinkom na organizmus. Po zasiahnutí človeka vzniká celý rad závažných patologických stavov, ktoré nezriedka vedú k čiastočnej alebo trvalej invalidite.

Dlhodobé následky sa prejavujú u dýchacej sústavy, pokožky, očí aj gastrointestinálneho traktu, dochádza k narušeniu imunitného systému. Sú popísané veľmi rozmanité neuropsychopatické zmeny. Yperit a najmä dioxín majú preukázateľne mutagénne, teratogénne a kancerogénne účinky, u ostatných látok možno tieto účinky predpokladať.

Liečba zasiahnutého yperitom

Spočíva v okamžitej dekontaminácii zasiahnutého roztokom chlóramínu B v 0,5 - 1,0% koncentrácii a opláchnutím veľkými množstvami čistej vody. Viditeľné kvapôčky yperitu sa majú odsať suchým vatovým tampónom a až potom dekontaminovať oxidantom.

Odporúča sa ošetriť zasiahnuté plochy roztokmi a masťami jódpovidónu, ktorý údajne okrem dezinfekcie aj spomaľuje a zmierňuje pľuzgierotvorný účinok yperitov.

Pri požití sa odporúča opakovaný výplach žalúdku 0,5 - 1,0‰ roztokom manganistanu draselného a následné podanie aktívneho uhlia v dávke ca. 1 g/kg t.h..

Špecifické antidótum (protijed) neexistuje, odporúčajú sa vysoké dávky kortikoidov, ako prednizón, metylprednizolón, dexametazón apod., ďalej hydratácia pacienta (v prípade nutnosti infúzne) a symptomatická liečba, ako analgetiká (morfín), lokálne anestetiká do očí, antiseptické a antibiotické ošetrenie rán, prípadne aj preventívna antibiotická clona.

Účinnosť aminokyslín s voľnými sulfhydrylovými skupinami (napr. N-acetylcysteín) a vysoko dávkovaných vitamínov nie je spoľahlivo doložená, môže sa však skúsiť.

3.2. Mechanizmus toxického účinku S – yperitu

Napriek vysokej pozornosti venovanej štúdiu yperitu nie je mechanizmus ich toxických účinkov ešte úplne preskúmaný. V súčasnej dobe sa vysvetľuje celým komplexom postupne alebo súčasne prebiehajúcich procesov - pôsobením hydrolyticky uvoľnenej kyseliny chlorovodíkovej, rádiomimetickým účinkom, interakciou s aminokyselinami, peptidmi, bielkovinami a s enzýmami, ale najmä zásahmi do metabolizmu nukleoproteínov.

a) Pôsobenie kyseliny chlorovodíkovej

Yperit, ktorý je rozpustný v lipidoch, rýchlo, behom 20 až 30 minút, penetruje bunky, v ktorých ľahko podlieha hydrolytickej disociácii za vzniku kyseliny chlorovodíkovej, ktorá mení pH prostredia a vyvoláva prvé príznaky narušenej bunkovej štruktúry.

b) Rádiomimetický účinok

(Spočíva v interakcii látok danej skupiny s DNA, z ktorej sú uvoľnené – „vytrhnuté“ pyrimidínové bázy cytozín alebo tymín, čím dochádza k rozštiepeniu reťazcov dvojšpirály DNA. Toto je podobné biologickému účinku po ožiarení, preto sa tento efekt označuje ako rádiomimetický).

Yperit vytvára reaktívny tiraniový katión, ktorý vyvoláva disociáciu vody a lipidu a spôsobuje rádiomimetický účinok, ktorý je v mnohom podobný pôsobeniu ionizujúceho žiarenia.

Medzi prvé napadnuté cieľové štruktúry patria lymfocyty a leukocyty zodpovedné za imunitu organizmu. Dochádza k inhibícii celej rady enzýmov a enzymatických systémov vrátane diaminooxidázy, ktorá zabezpečuje inaktiváciu histamínu.

V dôsledku toho sa histamín kumuluje vo veľkých koncentráciách a vyvoláva procesy vnímané ako popáleniny. Napadnuté sú najmä tkanivá a orgány, v ktorých sa uskutočňuje zvýšené bunkové delenie.

c) Reakcie s aminokyselinami, peptidmi a bielkovinami

V minulosti bol popísaný rad reakcii yperitu s jednotlivými funkčnými skupinami aminokyselín, peptidov a bielkovín, najmä s karboxylovou (-COOH), sulfanylovou (-SH), amínovou ($-NH_2$) alebo fosfátovou skupinou vyskytujúce sa napr. u prekurzora nukleových kyselín, nukleozidov, rôznych substrátov a prvku energetického metabolizmu.

Vznikajú pritom komplexy s výrazne zmenenými vlastnosťami pôvodných látok, ktoré tak nie sú schopné plniť svoju biogénnu funkciu. V prípade bielkovín môžu vznikať aj komplexy so zmenenými imunobiologickými vlastnosťami, ktorý pôsobí na autológny organizmus ako cudzorodá bielkovina.

Modelovým príkladom môže byť reakcia yperitu s redukovanou formou glutatiónu, ktorý pôsobí ako antioxidant a ochraňuje bunky pred účinkami toxických voľných radikálov. V dôsledku rýchleho naviazania yperitu na -SH skupinu glutatiónu sa však táto ochranná

vlastnosť stráca. Okrem toho sú narušené aj jeho ďalšie biochemicky dôležité funkcie (glutatión slúži i ako koenzým niektorých enzýmov, zúčastňuje sa transportu aminokyselín cez bunkové membrány).

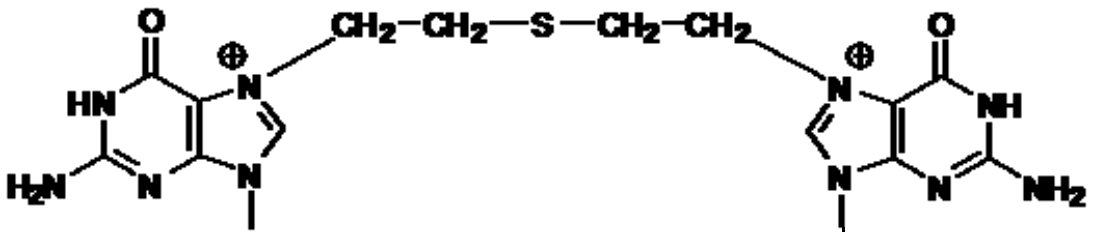
d) Vplyv na enzýmy a enzymatické systémy

Yperit relatívne ľahko reaguje s mnohými enzýmami, čo sú vo svojej podstate tiež proteíny. Významne postihuje najmä energetický metabolizmus. V procese glykolýzy spotrebováva alebo vyčerpáva koenzým nikotínamidadeníndinukleotid (NAD), ktorý pôsobí katalyticky na prenos elektrónu pri syntéze adenosintrifosfátu (ATP). Pri zástave syntézy ATP dochádza k jeho vyčerpaniu a následným sekundárnym zmenám, ktoré sa prejavia až odpadávaním životných funkcií bunky. Účinkom na enzým hexokinázu napadá yperit prvý stupeň fosforylácie glukózy, ktorým je prenos fosfátovej skupiny z ATP na glukózu. Je zaujímavé, že vo vysokých koncentráciách je yperit účinným inhibítorom mozgovej acetylcholínesterázy, čím niektorých autori vysvetľujú prejavy celkovej otravy organizmu pri zasiahnutí vysokými dávkami, podobné niektorým prejavom napadnutia nervovo paralytickými latkami.

e) Vplyv na nukleoproteíny bunečných jadier

Rozhodujúcim zásahom yperitu sú ribonukleové kyseliny (RNA) a hlavne kyselina deoxyribonukleová (DNA), ktorá je u bunkových organizmov nositeľkou genetickej informácie.

V oboch prípadoch sa yperit prejavuje ako účinné monofukčné aj bifunkčné alkylačné činidlo, ktorá napadá purínove a pyrimidínove bázy nukleových kyselín, najmä guanín, adenín a cytozín, za vzniku alkylderivátov, ktoré sú nestabilné a uvoľňujú sa z reťazca. Pri pôsobení yperitu na DNA bolo popísané priečne spojenie ("cross-linking") medzi dvoma vláknami DNA alkyláciou guanínu s reaktívnymi centrami na N-7 (viď schéma). V závislosti na stupni poškodenia DNA mutuje, stáva sa veľmi labilným, degraduje a predovšetkým vytváraním priečneho spojenia stráca schopnosť replikácie. Blokovaním transkripcie je postihnutá syntéza RNA a následne syntéza proteínu, čo vedie k bunkovej smrti. Pre yperit je charakteristická najmä inhibícia tvorby protilátok, ktorej dôsledkom je oslabenie a možné zlyhanie imunitného systému organizmu.



Alkylácia reziduí guanínu yperitom („cross linking“)

3.3 Osud S - yperitu v organizme

Zvyčajnými bránami vstupu S- yperitu do organizmu sú nechránená pokožka, dýchacie orgány, oči a ak je požitá kontaminovaná potrava, tak i taviacich trakt.

Brány vstupu S-yperitu do organizmu

Brána vstupu do organizmu je dôležitým faktorom , ktorý spolupôsobí pri rozplavovaní jedu v organizme, ovplyvňuje metabolizmus jedu a rad ďalších skutočností, ktoré navonok registrujeme ako absolútnu veľkosť účinnej dávky, dobu latencie, rýchlosť nástupu príznakov a pod. Z uvažovaných brán vstupu sa za najdôležitejšie z hľadiska možného použitia otravnej látky považujú dýchacie orgány, očné spojivky, sliznice a cez pokožku.

Rýchlosť a intenzita účinku škodliviny závisí od rýchlosti resorpcie.

Táto rýchlosť je podmienená týmito faktormi :

- chemickými vlastnosťami škodliviny (napr. štruktúra, rozpustnosť, prchavosť),
- koncentráciou škodliviny,
- bránou vstupu škodliviny do organizmu,
- rezistenciou organizmu,
- lokálnymi pomermi v organizme.

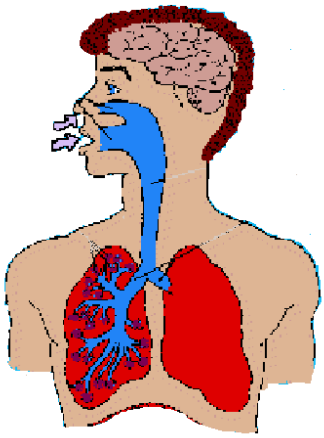
Je treba si uvedomiť, že na priebeh otravy má najmä vplyv množstvo otravnej látky, ktoré preniklo do organizmu a v prípade prieniku častíc otravnej látky do pľúc bude mať význam veľkosť častíc tejto látky. Obmedzený význam sa prisudzuje prieniku jedov do organizmu zažívacím ústrojenstvom. Tento spôsob intoxikácie je závislý len na požití kontaminovanej vody či potravín.

Pre kritériá na posúdenie toxicity otravnej látky (na základe pokusov na potkanoch) sa stanovili tieto akceptované skupiny látok:

Vstup pľúcami – inhalačná cesta

Inhalácia otravných látok je najdôležitejšou a najčastejšou bránou vstupu do organizmu spoločne s vdychovaným vzduchom. Určité množstvo vdýchnutej látky sa v pľúcach zachycuje a vstrebáva, ďalšia časť je opäť vydýchnutá. V respiračnom aparáte sa vstrebávajú plyny, pary a dobre rozpustné aerosóly.

Väčšie a menej rozpustné častice, ktoré sa zachytili v dýchacích cestách sú pohybom riasinkového epitelu transportované do nosohltanu, môžu byť prehltnuté, resorbované až v tráviacom trakte. Nebezpečné sú teda nielen veľmi jemné častice, ktoré sa dostanú do alveol, ale ja častice väčšie, pretože ich toxický účinok závisí na hmotnosti, ktorá rastie s treťou mocninou ich priemeru.

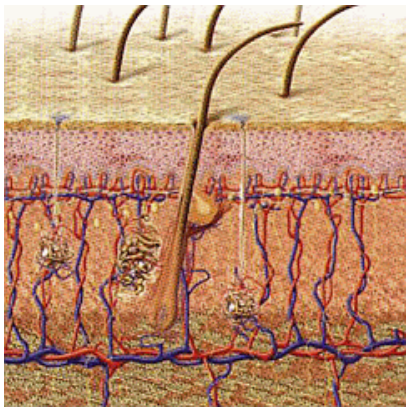


Obr. 11 Vstup yperitu dýchacími cestami

Vstup pokožkou

Tento druh vstupu otravnej látky býva občas podceňovaný. Vážne otravy akútneho, alebo chronického charakteru môžu byť spôsobené látkami organickými, zvlášť takými, ktoré sú rozpustné v lipidoch a vo vode.

Táto cesta sa môže stať významnou u vysokotoxických látok, kde ani ochranná maska so správnym filtrom nezaručuje dostatočnú ochranu. Prienik škodlivín kožou môže byť navyše rýchly a môže vyvolať rýchlo otravu. Príkladom sú organofosforové alebo nikotínové pesticídy.

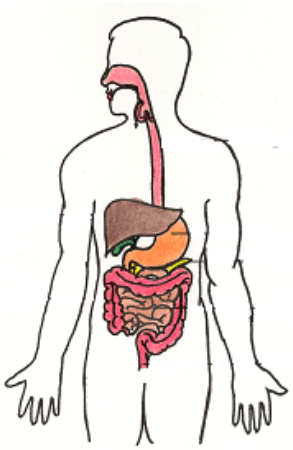


Obr.12 Absorpcia yperitu pokožkou

Opakovaný kontakt niektorých látok s kožou môže vyvolať aj precitlivenosť na tieto látky ako alergén. Organizmus a sa takto alergizuje a tak môže dôjsť alebo k miestne reakcii kože(ekzémy), ako aj reakcii celkovej, napr. astma a iné reakcie. Najviac prienik chemických látok a možnú alergizáciu zvyšuje aj nešetrné odmasťovanie kože, umývanie kože organickými rozpúšťadlami (acetón, éter, petroléter a iné), drobné poranenia, poleptania, poškrabnutia, mikro poškodenia sklenou vatou, odreniny

Vstup zažívacím aparátom (gastrointestinálnym traktom)

Zažívacím aparátom vstupujú otravné látky do organizmu často aj nedbalosťou napr. pri jedle s neumytými alebo nedostatočne umytými rukami.



Obr.13 Vstup yperitu gastrointestinálnym traktom

Vstup ústnou dutinou

Dutina ústna sa vyznačuje tým, že v nej dochádza veľmi rýchlo k vstrebávaniu lipofilných látok, alebo látok v neionizovanej forme a preto sa ich účinok na organizmus, receptor, alebo cieľový orgán prejavuje už v priebehu niekoľko málo sekúnd.
Tiež tento účinok je omnoho silnejší ako pri požití rovnakého množstva škodliviny zažívacím aparátom. V dutine ústnej sa vstrebaná látka rýchlo a priamo dostáva do krvného obehu a nemusí prechádzať slizničnými a metabolickými bariérami tenkého čreva a pečene.

Podobne rýchle vstrebanie, bez bariér tenkého čreva pečene sa v lekárskej praxi dosahuje aplikáciou napr. liekov do konečníka. Škodlivina sa do zažívacieho traktu môže dostať aj zložitejšou cestou, ako napr. prehltávaním niektorých látok v podobe prachu, alebo aerosólu, ktoré sa zachytili v horných dýchacích cestách, v nose a nosohltane.

Vstup parenterálne

Za parenterálnu bránu vstupu biologicky účinnej látky či škodliviny považujeme inú cestu vstupu látky do organizmu ako zažívacím aparátom – napr. injekčne do svalu, do žily, podkožne (subkutálne), do brucha (intraperitoneálne) a pod. Inhalačná cesta pľúcami sa pokladá tiež za cestu parenterálnu.

Pri aplikácii na pokožku sa asi 80% yperitu vyparí, 10% zostane na koži a zvyšných 10% je vstrebané systémovo a je distribuované do rôznych tkanív. Pri pokusoch s intravenóznym podaním S- yperitu králikom, prenikol do celého tela, s vyššími koncentráciami v pečeni, obličkách a pľúcach. Približne 20% S -yperitu sa vylúčilo počas 12 hodín a väčšina do 3 dní. Pri pokusoch na psoch sa dosiahla rovnováha medzi tkanivovou a intravenóznou koncentráciou počas 5 minút.

Pri podaní rádioaktívne značeného yperitu terminálne chorým na rakovinu, došlo k odstráneniu z krvi počas niekoľkých minút. Väčšina látky sa do 24 hodín vylúčila močom.

Vstup chemických látok do organizmu

- závisí na vlastnostiach danej látky – hydrofóbnosti, miere disociacie, veľkosti a geometrii molekuly,
- na počtu bariér, veľkosti absorpčnej plochy, na prekrvení,
- nástup účinku klesá v poradí: intravenózny, inhalačný, intraperitonálny, intramuskulárny, rektálny, subkutánny, perorálny a dermálny účinok,
- vstupná cesta rozhoduje o rýchlosti a miere vstrebania, množstve chemikálie v krvnom obehu, rýchlosti biotransformácie, a o rýchlosti vylučovania.

3.4 Distribúcia S - yperitu v organizme

Každá toxická látka a teda i yperit, pri pôsobení na organizmus prechádza štyrmi základnými dejmi a to je vstrebávanie /resorpcia/, transport, metabolický efekt vrátane vylučovania a toxický efekt.

Vstrebávanie je pochod, ktorým sa toxická látka dostáva do krvného obehu. Pri vstrebávaní vznikajú určité straty. Napríklad pri inhalačnom zasiahnutí dochádza k vydychovaniu časti jedu, kým pri zasiahnutí perorálne dochádza k absorpcii toxických látok (TL) potravou. Krvný obeh umožňuje prísun TL k orgánom, kde môže byť metabolizovaná (premenená na menej jedovaté alebo jedovatejšie látky), alebo kde vyvoláva toxický efekt.

Pri transporte je veľká časť TL naviazaná na bielkoviny alebo krvné elementy, a tak rozvádzaná po tele. Niektoré látky sa v organizme hromadia, pričom sa postupne uvoľňujú a spôsobujú ďalšiu vlnu otravy.

Metabolický efekt je realizovaný predovšetkým v pečeni, ale existujú jedy, ktoré sú metabolizované aj v obličkách alebo pľúcach. U látok, ktoré v organizme podliehajú rýchlej detoxikácii, sú ich patofyziologické účinky pri opakovanom zasiahnutí nižšie a odpovedajú

účinkom jednorazového zasiahnutia sumárnou dávkou. Ľadviny sú dôležitým orgánom pre vylúčenie TL močom.

Toxický efekt je charakteristický pre každú TL individuálne. Niektoré jedy majú vysokú schopnosť viazať sa v určitých orgánoch, napr. v mozgu, pľúcach, pečeni a podobne.
Vlastná resorpcia toxických látok z tráviaceho ústrojenstva môže prebiehať v rôznych častiach organizmu a to v dutine ústnej, žalúdku, tenkom a hrubom čreve, prípadne v konečníku. Toxická látka pri aplikácii zažívacím traktom vchádza najprv do ústnej dutiny. Tu sa nachádzajú sliny, ktorých pH sa pohybuje okolo 7. Sliznica v ústach sa chová ako typická biomembrána. Vstrebávanie v ústach je pomerne rýchle a TL sa tak dostáva priamo do krvného obehu, bez toho, aby musela prechádzať cez pečeňový substrát.

Prakticky to znamená, že nie je metabolizovaná a nemôžu sa napríklad uplatniť detoxikačné mechanizmy organizmu. V žalúdku sa kvapalné TL vstrebávajú rýchlo, pevné látky sa buď rozpadajú a rozpúšťajú, alebo ním prechádzajú bez zmeny do tenkého čreva. Z hľadiska rýchlosti tohto pochodu je možné konštatovať, že pevná potrava a s ňou i TL vymiznú zo žalúdka po 3,5 až 4 hodinách.

Táto znalosť je užitočná pri podávaní vhodných protijedov (antidót). Významnou charakteristikou tenkého čreva je pomerne veľký povrch jeho steny. Predstavuje temer 1 m^2.

Pretože sú steny čreva silne členité, zväčšuje sa plocha pre účely resorpcie TL z čreva temer na 10 m^2. Posúvanie črevného obsahu a s ním i aplikovanej TL je umožňované pomalými a rýchlymi peristaltickými vlnami. Rýchlosť posunu je asi 1 cm/min, čo znamená, že doba potrebná k prechodu látky tenkým črevom je asi 3 až 5 hodín.

Tenké črevo je miesto, kde dochádza nielen k intenzívnemu vstrebávaniu živín, ale aj chemickej látky. Sliznica tenkého čreva sa chová ako biomembrána s malým počtom pórov.
Preto veľmi dobre prepúšťa nedisociované látky. Priechod sa riadi jednoduchou difúziou riadenou koncentračným gradientom.

Na rozdiel od žalúdka sa tu lepšie vstrebávajú slabé zásady, než slabé kyseliny, čo vyplýva z prostredia v tenkom čreve. Na rozdiel od tenkého čreva je povrch, na ktorom môže dôjsť k resorpcii TL, nepomerne menší a činí asi 0,5 až 1 m^2. Prechod obsahu hrubým črevom trvá asi 8 až 14 hodín. Črevná trávenina sa v hrubom čreve zahusťuje. Črevná šťava je slabo alkalická. Z hľadiska kvantitatívnej bilancie môžeme konštatovať, že podiel resorpcie TL v hrubom čreve je temer zanedbateľný. Záverom je možné zmieniť sa o tom, že k prieniku môže dôjsť aj konečníkom.

Tu je pre vlastnú resorpciu dôležitá okolnosť, že konečníková sliznica je bohato prekrvená, predovšetkým rozvetvenými žilnými cievami. Krv sa nimi dostáva priamo do systémového krvného obehu a obchádza pečeň. Nemôže preto dôjsť k prípadným biotransformáciám detoxikačnej povahy.

Toto môže mať za následok, že pomerne malé množstvo chemickej látky vniknuté do organizmu touto cestou môže byť príčinou intoxikácie.
Prienik TL môže prebiehať mechanizmom difúzie aj cez pokožku, alebo prienikom pomocou mazových žliaz. Tretia cesta je pomocou potných žliazok, pokiaľ je veľkosť ich molekuly malých rozmerov.

Prienik pokožkou sa môže radikálne zmeniť pri porušení pokožky napr. poleptaním, ochorením pokožky, popálením, mechanických poškodením. Takéto zranenia umožňujú ľahší prienik TL. Tiež v tomto prípade sa dostáva látka do systémového krvného obehu bez detoxikačnej účasti pečene.

Organizmus môžu intoxikovať TL aj respiračným ústrojenstvom (inhalačne). Nosnou sliznicou sa resorbujú len látky lipofilnej povahy. Mechanizmus prieniku je riadený jednoduchou difúziou. Niektoré látky sa môžu primárne zachytávať na nosnej sliznici a môžu tu lokálne pôsobiť. Jedná sa predovšetkým o vznik zápalových zdurenín. O hĺbke prieniku TL do pľúc rozhoduje veľkosť častíc.

U plynov a pár je prienik nekontrolovaný až do pľúcnych skliepkov (alveol). V prípade látky pevnej alebo aerosólu tam môžu prenikať len častice, ktoré sú menšie než 2 mikrometre. Častice väčšie, hlavne nad 5 mikrometrov, sa usadzujú v tracheobronchiálnom strome a sú zachytávané sliznicou. Tu môžu lokálne pôsobiť, alebo môžu byť vykašlávané s prieduškovým hlienom.

Celková plocha pľúcnych alveol je asi 90 m² a je tvorená vrstvou plochých buniek. Steny týchto buniek sú charakterizované biomembránou s veľkým množstvom pórov. Tým sa stáva prestupnou pre TL lipofilnej a hydrofilnej povahy.

Mechanizmus prestupu je riadený jednoduchou difúziou. Vstrebávaná látka sa dostáva priamo do okysličenej krvi odvádzanej z pľúc do srdca, a odtiaľ do tepnovej krvi do veľkého obehu. Preto je v tomto prípade nástup intoxikácie tak rýchly.

Ako už boli spomenuté, distribúcia yperitu po tele je veľmi rýchla, prebieha počas necelých 6 minút, polčas rozpadu sa pohybuje tesne pod 4 hodinami a prakticky sa nelíši pri intravenóznom aj perkutánnom podaní.

V štúdiách s yperitom s rádioaktívne označenou sírou ^{35}S boli najvyššie hladiny rádioaktivity zistené v oblasti nosa, ďalej v obličkách, pečeni, čreve a v slinných žľazách.

Zvýšené hladiny boli prítomné aj v centrálnom nervovom systéme, najmä v granulárnej vrstve mozočku. Ľahká akumulácia bola badateľná aj v stenách veľkých artérií štítnej žľazy. Aktivita vo zvyšku tela bola veľmi podobná. Najnižšia koncentrácia izotopu bola pozorovaná v chrupavkách a tvrdých tkanivách, ako sú kosti a zuby.

Nehydrolyzovaný yperit môže byť detekovateľný v mozgovom a tukovom tkanive u človeka aj niekoľko dní po expozícii.

3.5 Degradácia S - yperitu v organizme

Degradácia prebieha dvoma hlavnými mechanizmami – hydrolýzou a konjugáciou, výsledné produkty odchádzajú z tela spoločne s močom.

Dve štúdie na potkanoch ukázali, že konjugácia s glutatiónom je dôležitejšia než ich hydrolýza.

Hlavným produktom hydrolýzy yperitu sú tiodiglykoly a ich deriváty. Ako ukazujú pokusy na zvieratách, väčšina vstrebané látky, asi 60%, je počas 24 hodín vylúčená močom.

Metabolity yperitu v moči zahŕňajú asi:
- 15% tiodiglykolu a jeho konjugátov,
- 45% konjugátov glutamínu-bis (β-chlóretyl sulfidu),
- 7% konjugátov glutamínu-bis (β-chlóretyl sulfonylu),
- 8% bis (β-chlóretyl sulfonylu) a jeho konjugátov.

Je známy prípad, kedy pri nehode v laboratóriu došlo k náhodnej expozícii pracovníka 5% roztokom yperitu. Zasiahnutý bol následne inštruovaný k zberu moču, ale najvyššia rýchlosť vylučovania tiodiglykolov však bola zrejmá až tretí deň po expozícii.

4. Možnosti dôkazu S – yperitu

Podstatou kvalitatívneho i kvantitatívneho rozboru je štúdium interakcií medzi chemickými látkami, ktoré predstavujú zložky, indivídua analyzovanej vzorky a chemickým činidlom, látkou, ktorou sa pôsobí na analyzovanú sústavu a ktorá vyvolá chemickú reakciu sprevádzanú nápadnou, viditeľnou zmenou (vznik zrazeniny, zmena farby, vývoj plynu a pod.). Uvedené zmeny ukazujú na prítomnosť určitých zložiek (katiónov, aniónov, skupín iónov, zlúčenín). Poznávaním a hodnotením týchto zmien a sprievodných javov sa daná látka identifikuje, dokazuje a stanovuje.

Vlastné dôkazy a stanovenia sa uskutočňujú podľa určitých predpisov, presných návodov. Predpokladom úspešného výsledku je dokonalá znalosť príčin prebiehajúcich javov a dejov medzi dokazovanou látkou a analytickým činidlom. Len takéto poznanie chemizmu reakcie dôkazu alebo stanovenia vedie k správnym záverom. Zvyčajne sa volia postupy, spôsoby a metódy práce, ktoré umožnia dôkaz jednotlivých zložiek analyzovanej látky vedľa seba alebo postupné oddelenie užších skupín iónov, tak, aby sa dali postupne jednotlivé ióny identifikovať v izolovanej skupine.

Hlavnou požiadavkou dnes pri každej analýze je, aby každý dôkaz alebo stanovenie sa uskutočnilo rýchlo s presnými, správnymi a spoľahlivými výsledkami za použitia čo najmenšieho množstva analyzovanej látky a minimálneho množstva a sortimentu činidiel. Správnym sa rozumejú také výsledky stanovenia, ktoré sa zhodujú so skutočným obsahom stanovenej zložky vo vzorke.

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.

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.

4.1 Kvalitatívny dôkaz S – yperitu

Cieľom kvalitatívnej analýzy je dôkaz, identifikácia, zistenie zloženia skúmanej vzorky, teda aké prvky alebo zlúčeniny skúmaná látka obsahuje. Dôkazom sa tu rozumie pochod, ktorého výsledkom je získanie úplnej informácie o kvalitatívnom zložení analyzovanej látky. Každý chemický jedinec, či už prvok, ión alebo zlúčenina sa vyznačuje určitými charakteristickými vlastnosťami. V kvalitatívnej analýze sa tieto vlastnosti poznávajú a na ich základe správne a presne identifikujú hľadané zložky analyzovanej látky.

a) Jedným z najstarších používaných dôkazov sulfidického yperitu je reakcia s Grignardovým činidlom (tetrajododimeďnan). Činidlo pripravíme zo síranu meďnatého a prebytku jodidu sodného:

$$CuSO_4 + 2\,NaI \rightarrow CuI_2 + Na_2SO_4$$

Jodid meďnatý (čierny) disproporcionuje na jodid meďný (biely) a voľný jód, ktorý môžeme odstrániť tiosíranom alebo extrakciou do organického rozpúšťadla nemiesiteľného s vodou:

$$2\ CuI_2 \rightarrow Cu_2I_2 + I_2$$

Jodid meďnatý sa rozpúšťa v prebytku jodidu sodného na tetrajododimeďnan sodný:

$$Cu_2I_2 + 2\ NaI \rightarrow Na_2[Cu_2I_4]$$

S yperitom sa tetrajóddimeďnan sodný zráža na žltý komplex, čo je komplex jodidu meďného s bis-(2-jodetyl)sulfidom:

$$Na_2[Cu_2I_4] + S(CH_2CH_2Cl)_2 \rightarrow [Cu_2I_2.S(CH_2CH_2I)_2] + 2\ NaCl$$

žltý komplex

V staršej literatúre nachádzame ako produkt reakcie bis-(2-jódetyl) sulfidu s jodidom meďným podvojnú soľ $S(CH_2CH_2I)_2Cu_2I_2$, nie komplex, však celý predošlý postup je úplne rovnaký.
Citlivosť tejto reakcie sa podľa starších záznamov pohybuje medzi 40 - 60 mg/l, zatiaľ čo v novšej literatúre sa uvádza 30 µg.m/l. Reakcia je špecifická.
Podobne reaguje aj tetrajódortuťnatanové Nekrasovovo činidlo alebo tiež Nesslerove činidlo.

$$HgCl_2 + 4\ KI \rightarrow K_2[HgI_4] + 2\ KCl$$

$$K_2[HgI_4] + S(CH_2CH_3Cl)_2 \rightarrow [HgI_2.S(CH_2CH_2I)_2] + 2\ KCl$$

žltobiela zrazenina

Vznikne žltobiela zrazenina komplexu. Citlivosť reakcie je 20 - 25 mg/l. Činidlo je ale nešpecifické, pretože podobne reagujú aj niektoré alkaloidy.

b) Jedným z obľúbených dôkazov yperitu je Obermiller-Schröterova reakcie. Je to reakcia yperitu s chloridom zlatitým alebo chloridom paládnatým, ako je možné nájsť v staršej literatúre.

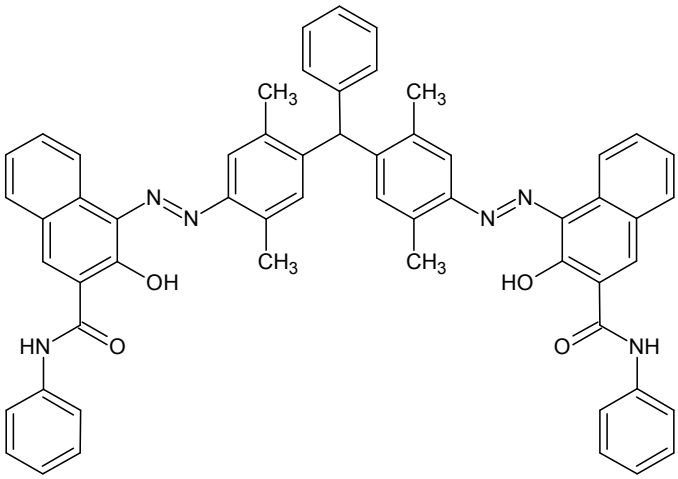
$$AuCl_3 + S(CH_2CH_2Cl)_2 \rightarrow [AuCl_3.S(CH_2CH_2Cl)_2]$$

Žlto sfarbené činidlo zráža z roztoku s yperitom žltú kryštalickú zrazeninu komplexu. Táto reakcia sa dá použiť aj ako kvapkovacia na papieri a práve u tejto metódy sa často používajú pomocné činidlá k vyfarbenie zrazeniny, napr. monochlóramín T, vďaka ktorému vznikne červeno hnedé sfarbenie.

Podobne fungujú aj detekčné trubičky s kyselinou tetrachlórozlatitou na nosiči s ampulkou, ktorá obsahuje 0,5% vodný roztok monochlóramínu. Po preosiatí vzduchu a rozbitia ampulky vzniká oranžové sfarbenie, ak je prítomný yperit. Tu je selektivita celkom dobrá, aj keď podobne reaguje aj dusíkový yperit a citlivosť je až 1 µg/l vzduchu.

c) Ako už bolo vyššie spomenuté, yperit sa vyznačuje významnými lipofilnými vlastnosťami, totiž schopnosťou rozpúšťať oleofilné organické rozpúšťadlá, a práve týchto vlastností sa tiež využíva pri jeho detekcii. Jedna z najjednoduchších detekcií týmto

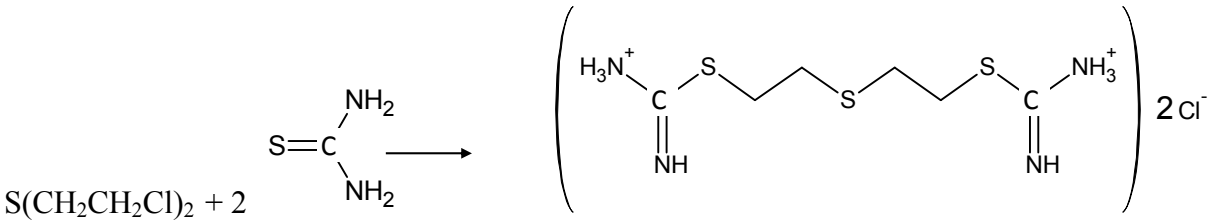
spôsobom využíva práškové farbivo (Dye Red E) zapracované na papieru alebo papierovej hmoty. Pôsobením kvapalného yperitu vznikajú na papieri červené škvrny. Čo sa týka selektívnosti, tak rovnakú reakciu poskytuje tiež lewisit a niektoré organické rozpúšťadlá, ale aj napriek tomu, je selektivita dostačujúca.



Farbivo Dye Red

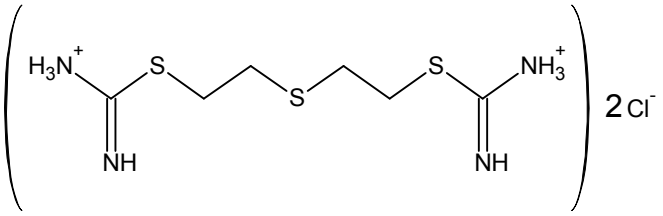
d) Pre stanovenie yperitu bolo tiež navrhnuté použitie manganistanu, β-naftolu, síranu meďnatého, kyseliny selensírovej, kyseliny jodičnej a iných zlúčenín. Ale použitie týchto látok má isté nevýhody, ako je špecifickosť reakcie alebo citlivosť a tiež metodika stanovenia. Preto ich použitie na analýzy yperitu nie je príliš vhodné.

e) Inú metódu stanovenia yperitu opísal Masson, je to stanovenie s tiomočovinou a amoniakálnym roztokom síranu nikelnatého. Alkylhalogenidy, teda aj yperit, reagujú s tiomočovinou za vzniku zodpovedajúcich kvartérnych zlúčenín. S yperitom potom dochádza k vzniku S, S '- [(3-tia-pent-1,5-diyl)] - ditiouronium dichloridu.



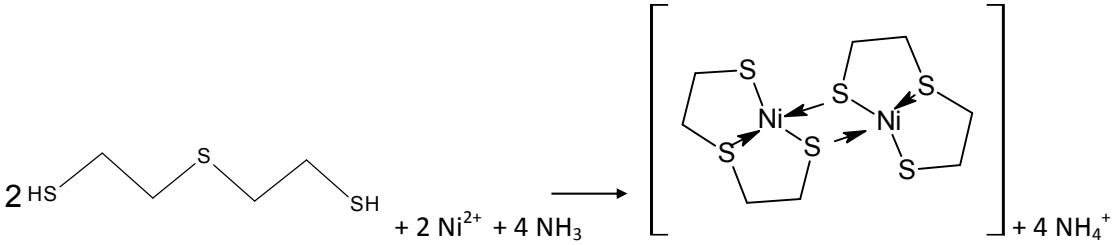
S,S'-[(3-tia-pent-1,5-diyl)]-ditiouronium dichlorid

Pôsobením hydroxidu sodného sa táto bivalentná soľ štiepi na bis (2-sulfanyletyl) sulfid a ten v amoniakálnom prostredí s nikelnatou soľou poskytuje červeno sfarbený chelát:



$+ 6\ NaOH \rightarrow 2\ NaCl + 2\ Na_2CO_3 + 4\ NH_3 + S(CH_2CH_2SH)_2$

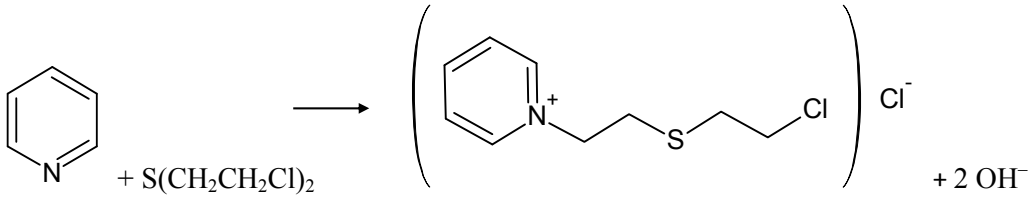
S,S'-[(3-tia-pent-1,5-diyl)]-ditiouronium dichlorid



bis-(2-sulfanyletyl)sulfid červene sfarbený chelát

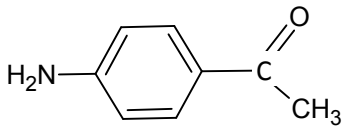
f) Pre určenie yperitu v poľných podmienkach sa používali tzv. pyridínové reakcie. Reakciou yperitu s p-aminoacetofenónom vzniká malinovo červené sfarbenie. Táto reakcia ale vyžaduje ohrev na vyššiu teplotu a alkalické prostredie, aby došlo k požadovanému prešmykovaniu.

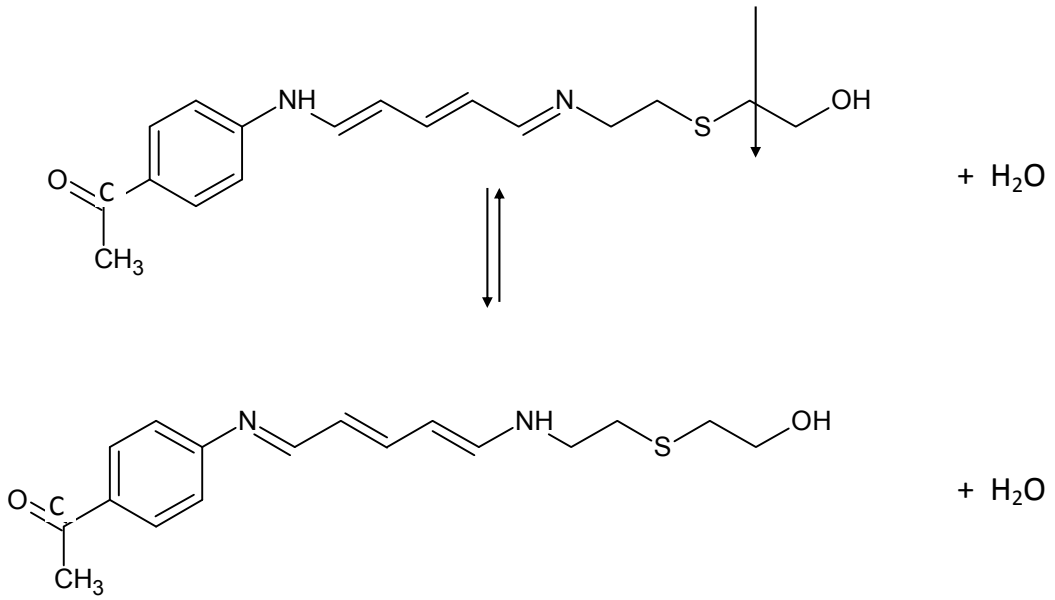
V staršej literatúre nachádzame obdobnú reakciu yperitu s 4- (p-nitrobenzyl) pyridínom, kedy vzniknutá kvartérna soľ v prostredí organickej zásady (trietylamín, piperidín), odštiepi chlorovodík a vznikne červené, niekedy až fialové alebo modré sfarbenie. Ale ani jedno z týchto stanovení nie je príliš špecifické.



$HO–CH_2–CH_2–S–CH_2–CH_2–N=CH–CH=CH–CH=CH–OH + 2\ Cl^-$

$HO–CH_2–CH_2–S–CH_2–CH_2–N=CH–CH=CH–CH=CH–OH +$





červene sfarbená Schiffova báza

4.2 Kvantitatívne stanovenie S - yperitu

Úlohou kvantitatívneho rozboru je stanovenie kvantitatívneho zastúpenia dokázaných zložiek analyzovanej látky. Získaním informácií o kvantitatívnom zložení sa stanovuje množstvo a vzájomný pomer prítomných zložiek v analyzovanej sústave. Nájdený obsah zložky v analyzovanej vzorke sa prepočítava na hmotnostné alebo objemové percentá alebo jednotky koncentrácie.

Dôkazom sa rozumie označenie prítomnosti iónov alebo charakteristickej skupiny v organickej molekule vzorky.

a) Kvantitatívne stanovenie bis-(2-chlóretyl)sulfidu možno uskutočniť nepriamymi spôsobmi, ktoré sa používajú predovšetkým na stanovenie čistoty yperitu.

Nepriame stanovenie sa zakladá na stanovení síry a chlóru v bis-(2-chlóretyl)sulfide, kedy najvýhodnejší spôsob je spaľovanie yperitu v kyslíku. Ostatné spôsoby nepriameho stanovenia sú založené na reakcii yperitu s chlóramínmi a na jódometrickom stanovení ich prebytku. Podobne možno stanoviť aj bis-(2-chlóretyl)sulfid brómovou vodou, ktorá oxiduje yperit na bis-(2-chlóretyl)sulfón. Prebytok činidla sa opäť stanovuje jódometricky.

b) Priame metódy stanovenia bis-(2-chlóretyl)sulfidu sú jednak kolometrické, jednak využívajú reakcie yperitu so soľmi ťažkých kovov, keď vznikajú molekulové zlúčeniny.

Na to je vhodné použiť chlorid meďný v etylalkohole s prídavkom kyseliny chlorovodíkovej na zvýšenie stálosti komplexu s yperitom (CuCl. $S(CH_2CH_2Cl)_2$).

Kolometrické metódy stanovenia bis-(2-chlóretyl)sulfidu s využitím 4-(p-nitrobenzyl)pyridínu, komplexu bis-(2-merkaptoetyl)sulfidu, predstavujú prakticky využiteľné metódy.

Výhodne možno použiť aj priamu titráciu bis-(2-chlóretyl)sulfidu tiosíranom sodným.

Výber vhodného spôsobu kvantitatívneho stanovenia bis-(2-chlóretyl)sulfidu je závislý od praktickej potreby.

Na stanovenie bis-(2-chlóretyl)sulfidu v ovzduší, vo vode a v potravinách možno použiť kolometrické spôsoby. Na sledovanie reakčnej kinetiky bis-(2-chlóretyl)sulfidu je výber analytických metód daný použitým prostredím a podmienkami reakcie.

5. Charakteristika S - yperitu a požiadavky na jeho detoxikáciu

Sulfidický yperit je látkou, ktorej detoxikácia na reálnych povrchoch techniky je zložitá z niekoľkých dôvodov. Predovšetkým preto, že to je olejovitá kvapalina, ktorá sa ťažko a obmedzene rozpúšťa vo vode, a preto sa zle mieša s vodnými dekontaminantami. Preniká však dobre do bežných konštrukčných plastov a v nich je pre dekontamináciu ťažko dosiahnuteľná.

S prihliadnutím k toxicite sulfidického yperitu a predpokladanej plošnej hustote kontaminácie vonkajších povrchov techniky a materiálu touto látkou je vyžadované, aby sa použitý dekontaminačný prostriedok či dekontaminačný postup vyznačoval takou účinnosťou, pri ktorej bude počiatočná kontaminácia znížená o tri dekadické poriadky. To pri požiadavke na maximálnu dobu trvania dekontaminácie pol hodiny dáva podklad pre polčas zodpovedajúceho detoxikačného procesu. Ten by v žiadnom prípade nemal prevyšovať maximálne 3 minúty.

Charakteristika spontánnej hydrolýzy yperitu

Ak je yperit rozpustený vo vodnom prostredí, pomerne rýchlo podlieha spontánnej hydrolýze. Jej rýchlosť je však ovplyvňovaná ako teplotou, tak i koncentráciou samotného yperitu. Pokiaľ je hydrolýza uskutočnená za najvýhodnejších podmienok pri teplote 25 °C a pri minimálnej koncentrácii tejto látky, ktorá zodpovedá jeho rozpustnosti v tomto prostredí, potom polčas reakcie dosahuje hodnotu približne 3,5 minúty.

Aj za týchto podmienok je reakcia pomalá a jej polčas prevyšuje limitnú hodnotu. Za zníženej teploty 15 °C, čo je pre dekontamináciu v teréne reálnejší predpoklad, bude polčas hydrolýzy cca. 10 minút. Praktickým podmienkam zodpovedá aj značne vyššia koncentrácia yperitu v dekontaminačnej receptúre, a síce 1%. A to už je nad medzou jeho rozpustnosti vo vode a spontánna hydrolýza tak v reálnych podmienkach bude ďalej spomaľovaná procesom rozpúšťania yperitu vo vode.

Aby sa rozpustnosť yperitu vo vodných prostrediach či dekontaminačných receptúrach zvýšila, pridávajú sa do nich rozpúšťadlá alebo povrchovo aktívne látky. Ich prídavok potom síce urýchľuje samotnú solubilizáciou yperitu, avšak dosť výrazne znižuje rýchlosť hydrolytickej reakcie. Napríklad, po prídavku nižších alkoholov sa pri ich 5% obsahu znižuje rýchlosť hydrolytickej reakcie na polovicu a rovnaký prídavok povrchovo aktívnych látok môže znížiť rýchlosť až na tretinu pôvodnej rýchlosti.

Z toho vyplýva poznatok, že samovoľná hydrolýza yperitu nezaručuje dosiahnutie dostatočne účinnej detoxikácie tejto látky. Rozkladnú reakciou yperitu je preto nutné ďalej urýchľovať vhodne volenými detoxikačnými činidlami, ktoré tak sú nevyhnutnými súčasťami dekontaminačných zmesí.

Hydrolýza yperitu sa navyše vyznačuje okrem iného dvomi nepriaznivými rysmi, ktoré majú priamu súvislosť s dosiahnuteľnou efektívnosťou a účinnosťou enzymatických činidiel, a síce:

1. Pri reálnej koncentrácii yperitu vo vodnom prostredí vznikajú pomerne objemné reakčné (medzi) produkty, ktorých enzymatická detoxikácia nemusí byť zo stérických dôvodov možná.

2. Čiastkové reakcie majú povahu reakcií vratných a to môže negatívne ovplyvňovať celkovú dosiahnuteľnú účinnosť detoxikácie.

Snahou preto musí byť nájdenie takých látok, ktoré by ako komponenty dekontaminačnej receptúry napomáhali tento nepriaznivý charakter spontánnej hydrolýzy podstatným spôsobom eliminovať.

Možnosti urýchlenia hydrolýzy yperitu zmenou jeho mechanizmu

Vyššie už bolo naznačené, že hydrolýza sulfidického yperitu zahŕňa rad chemických reakcií, z ktorých niektoré sú vratné. Jedna z možností, ako hydrolýzu urýchliť, je založená na tom, že odštiepené chloridové ióny sú priebežne z reakčného prostredia odčerpávané.

Týmto spôsobom je možné posúvať rovnováhu vratných reakcií v smere k produktom, čo môže zvyšovať celkovú reakčnú rýchlosť. Takto však nie je možné zabrániť vzniku objemnejších "dimerických" a "trimerických" častíc, ktoré v reakčnom prostredí vznikajú ako dôsledok reakcie tiodiglykolu s dvoma sulfóniovými medziproduktmi, menovite 2-chlóretyl-etylsulfóniovým iónom alebo 2-hydroxyetyl-etylsulfóniovým iónom.

Dimerické a trimerické častice, ak už vzniknú, sú potom len veľmi zvoľna hydrolyzované na netoxický tiodiglykol, a pritom sa môžu vyznačovať aj určitou toxicitou. Ich detoxikácia, napríklad s použitím enzýmov, dosiaľ ešte nebola skúmaná.

Druhou využiteľnou možnosťou, ako vhodne ovplyvniť priebeh spontánnej hydrolýzy, je okamžitá "eliminácia" vyššie zmieňovaných (monomérnych) sulfóniových medziproduktov so silným nukleofilom, s ktorým môžu tieto častice veľmi ochotne reagovať za vzniku stabilných produktov. Takým nukleofilom je napr. tiosulfát, o ktorom je známe, že veľmi rýchlo reaguje s hydrolytickými (sulfóniovými) medziproduktami a tvorí s nimi zodpovedajúce stabilné (tio) estery.

Tieto už za bežných podmienok ďalšej hydrolýze nepodliehajú a čo je dôležité, sú netoxické.Tímto spôsobom je možné zabrániť tvorbe objemných dimerizovaných, popr.i trimérnych, medziproduktov hydrolytickej reakcie. Rýchlostná konštanta charakterizujúca reakciu tiosulfátov so sulfóniovými časticami je približne o štyri dekadické poriadky vyššia ako je hodnota konštanty vzťahujúca sa k reakcii chloridových iónov.

Tiosulfátové ióny takto vo vodnom prostredí vlastne "vychytávajú" sulfóniové medziprodukty a posúvajú reakčnú rovnováhu smerom k produktom. Ďalšou výhodou využitia takéhoto typu činidla je to, že reakčnú zmes nie je nutné za normálnych podmienok ďalej pufrovať, lebo pri hydrolytickom rozklade nevznikajú za ich prítomnosti žiadne kyslé častice. Pri reakcii v roztoku vlastne (formálne) dochádza k substitúcii tiosulfátového iónu za chloridový.

Vzhľadom na to, že tiosíran je reakciou spotrebovávaný, musí byť do reakčného prostredia dávkovaný v množstve zodpovedajúcom aspoň stechiometrickému ekvivalentu.
Pre praktické aplikácie to však značí jeho mierny nadbytok. Je tiež nevyhnutné si uvedomiť, že prídavok tiosulfátu nemôže nijako urýchliť tie čiastkové stupňe hydrolytickej reakcie, v ktorých vznikajú jednoduché sulfóniové medziprodukty.

Ak by teda bola znížená polarita vodného prostredia, napr. prídavkom alkoholu, pozorovaná rýchlosť hydrolýzy yperitu by poklesla adekvátne znížením rýchlosti tých čiastkových dejov, ktoré sú zodpovedné za tvorbu sulfóniových častíc. Tiež aj týmto spôsobom je teda možné celkový priebeh reakcie trochu urýchliť. Vratné reakcie sa takto stávajú nevratnými a najmä, vznik dimerických či trimerických častíc je účinne eliminovaný.

5.1 Analýza chemických dekontaminačných postupov S - yperitu

Možnosti využitia R - O$^-$ iónov k dekontaminácii otravných látok

Vývoj dekontaminačných postupov a činidiel viedol k objaveniu a zavedeniu aminoalkoholátových dekontaminačných zmesí do praxe, čo samozrejme viedlo ku zrýchleniu a skvalitneniu procesu dekontaminácie.

Všeobecné zloženie týchto dekontaminačných zmesí na organickom základe je nasledujúce:

- silne bázická (účinná zložka) tvorí príslušný alkoholát podľa použitého alkoholu a alkalického kovu (Li, Na alebo K),
- organické rozpúšťadlo (rozličné druhy alkoholov, alkoholéterov a ďalšie druhy rozpúšťadiel),
- amíny (používajú sa rozličné druhy, prípadne ich kombinácia).

Z hore uvedeného zloženia je zrejmý hlavný rozdiel medzi doposiaľ používanými dekontaminačnými zmesami a dekontaminačnými zmesami aminoalkoholátového typu. Zatiaľ čo u starších zmesí dochádza k reakciám yperitu s dekontaminačným činidlom vo vodnom (silne polárnom) prostredí, u aminoalkoholátových zmesí prebiehajú tieto reakcie v nevodnom (slabo polárnom) prostredí. V dekontaminačných zmesiach aminoalkoholátového typu je účinnou zložkou (reakčnou časticou) alkoholátový ión $R - O^{-}$ ako nukleofilné činidlo.

Z vlastností účinnej zložky (alkalického alkoholátu) vyplýva, že prítomnosť vody pri týchto chemických reakciách je na závadu, pretože dochádza k hydrolýze alkoholátu podľa rovnice v ktorej je rovnováha posunutá silne doprava:

$$R - OMe + H_2O \leftrightarrow R - OH + MeO$$

Produktom tejto nežiaducej chemickej reakcie je alkalický hydroxid. V prípade, kedy je voda v značnom prebytku stráca aminoalkoholátová dekontaminačná zmes svoju hlavnú prednosť, ktorou je polyvalentné pôsobenie na všetky druhy predpokladaných otravných látok, nielen na yperit.

K rozkladu alkalického alkoholátu dochádza i pôsobením atmosférického oxidu uhličitého a vzdušnej vlhkosti, ako vyplýva z chemickej rovnice:

$$R - OMe + H_2O + CO_2 \rightarrow R - OH + MeHCO_3$$

V podmienkach Slovenskej republiky zmes aminoalkoholátového typu obsahuje:

- 30 % obj. cyklohexylamínu,
- 30 % obj. etylalkoholu,
- 40 % obj. monoetanolamínu.

Na 1 dm^3 uvedených bezvodých rozpúšťadiel sa pridáva 98 g KOH, takže vznikne príslušný alkoholát draselný.

Pre porovnanie uveďme zloženie staršej dekontaminačnej zmesi DS-2 zavedenej v USA:

- 2 % hmotn. hydroxid sodný NaOH,
- 20 % obj. 2- metoxyetanol $CH_3OC_2H_4OH$,
- 70 % obj. 1,2- diaminoetán $H_2NC_2H_4NH_2$.

V nedávnom období bola v USA zavedená nová dekontaminačná zmes aminoalkoholátového typu CD-1 pravdepodobného zloženia:

- 2,5 % hmotn. hydroxid lítny LiOH,
- 55% obj. 2-aminoetanol $H_2N\text{-}C_2H_4\text{-}OH$
- 45 % obj. 1-amino-2- propanol $H_2N\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3$

5.1.1 Mechanizmus reakcie S - yperitu s R - O $^-$ iónom

U sulfidického yperitu vplyvom nevodných rozpúšťadiel sa neuskutočňuje dekontaminácia monomolekulárnym mechanizmom typu S_N1, ale bimolekulárnym mechanizmom typu S_N2 s následnou elimináciou. K nej dochádza pôsobením nepolárneho rozpúšťadla a značnej alkalite reakčného prostredia. Reakcia sa uskutočňuje podľa nasledujúcej schémy:

$$2\ S(C_2H_4Cl)_2 + 4\ R-O^- \longrightarrow S(C_2H_4OR)_2 + S(CH{=}CH_2)_2 + 2\ R-OH + 4Cl^-$$

Obidva reakčné produkty sú netoxické a dekontaminácia sa uskutočňuje prijateľnou rýchlosťou. Kinetické údaje neboli zatiaľ publikované.

Za normálnych podmienok (298 K) je sulfidický yperit väčšinou v aminoalkoholátových dekontaminačných zmesiach spravidla do 5 minút dekontaminovaný s viacej ako 90 % účinnosťou.

5.1.2 Mechanizmus reakcie S - yperitu s amoniakom a amínmi

Pre reakciu NH_3 so sulfidickým yperitom vo vodnom prostredí platí fakt, že amoniak v tomto prostredí tvorí hydroxid amónny NH_4OH a účinnou zložkou pôsobiacou na yperit sú potom OH^- ióny. V niektorých prípadoch je možné sulfidický yperit detoxikovať tiež pomocou hydroxidov. V alkalickom prostredí potom dochádza k reakcii zlúčenín tiiraniového typu s OH^- iónmi, ktorých produktom je potom netoxický bis-(2 hydroxyetyl)sulfid (tiodiglykol):

$$S(C_2H_4Cl)_2 + 2\ OH^- \rightarrow S(C_2H_4OH)_2 + 2\ Cl^-$$

V nevodnom prostredí dochádza ku vzniku nasledujúcich zlúčenín podľa chemickej rovnice:

$$S(C_2H_4Cl)_2 + 4\ NH_3 \rightarrow S(C_2H_4NH_2)_2 + 2\ NH_4Cl$$

Podobný priebeh majú reakcie s amínmi (vznikajú zlúčeniny typu $S(C_2H_4NHR)_2$, podľa použitého amínu). Ich využitie má pre praktickú dekontamináciu sulfidického yperitu len okrajový význam, pretože prebiehajú nízkou rýchlosťou.

5.1.3 Mechanizmus reakcie S - yperitu so sírnymi zásadami

Zo širokej palety sírnych nukleofilov (S^{-2}, HS^-, $S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$, SO_3^{-2} a iné) majú pre dekontaminačné procesy istý význam len alkalické sulfány, ktoré reagujú silne alkalicky (soľ silnej zásady a veľmi slabej kyseliny- H_2S).

Túto reakciu možno využiť na účinnú dekontamináciu sulfidického yperitu:

$$S(C_2H_4Cl)_2 + Na_2S \rightarrow S(C_2H_4)_2S + 2\ NaCl,$$

za vzniku ditiánu 1,4, ale chemická reakcia sa uskutočňuje potrebnou rýchlosťou až za vyššej teploty ako 343 K.

5.2 Využitie chlórnanov na dekontamináciu S - yperitu

Chemické vlastnosti chlórnanov

I keď sú všeobecne chlórnany zaradené medzi elektrofilné činidlá, táto skutočnosť platí len za určitých reakčných podmienok. K tomu je treba objasniť niektoré údaje, týkajúce sa chemických vlastností kyseliny chlórnej HClO a jej solí chlórnanov.

Disociáciu veľmi slabej kyseliny chlórnej si môžeme predstaviť dvojakým spôsobom:

$$HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^- \quad \text{alebo} \quad HOCl \leftrightarrow HO^- + Cl^+$$

Prvý spôsob je klasický, dávajúci chlórnanový ión a druhý spôsob, ktorý poskytuje ako účinnú zložku chlóroniový katión. Je treba uviesť, že mechanizmy disociácie sú v súlade s polarizáciou väzieb v HOCl:

$$H \overset{-}{\rightarrow} O \underset{-}{\leftarrow} Cl$$

Naproti tomu v OCl^- iónu je polarizácia nasledujúca:

$$O \rightarrow Cl$$

V dôsledku toho sa môže chlórnanový ión štiepiť na kyslík v stave zrodu a chloridový ión:

$$OCl^- \rightarrow O + Cl^-,$$

čo vysvetľuje oxidačné účinky chlórnanov. Uvedená reakcia môže mať i homolytický priebeh, najmä vplyvom UV žiarenia.

Taktiež v závislosti na pH prostredí existujú v roztokoch chlórnanov rozličné účinné zložky:

- v silne kyslej oblasti – Cl_2, ktorý disociáciou poskytuje $Cl_2 \leftrightarrow Cl^+ + Cl^-$,
- mierne kyslej až neutrálnej oblasti – $H_2\overset{+}{O}Cl$, HOCl,
- v zásaditej oblasti – OCl^- ión.

Je zrejmé, že v alkalickej oblasti budú prevládať v chlórnanových roztokoch OCl^- ióny, ktoré budú pôsobiť ako nukleofilné činidlá. Len v malej miere je možné očakávať oxidačné pôsobenie pri rozklade na kyslík a Cl^- ión. V neutrálnej oblasti je možné očakávať chloračné i oxidačné reakcie. V kyslej oblasti to potom budú najmä reakcie chloračného charakteru, toto rozlíšenie je, ale len orientačné.

Základom chemických vlastností chlórnanov je ich hydrolýza:

$$OCl^- + H_2O \rightarrow HOCl + HO^-$$

Potom pre chlórnan vápenatý, ktorý sa využíva v dekontaminačnej praxi platí:

$$Ca(OCl)_2 \rightarrow 2\ HOCl \rightarrow 4\ Cl\ \text{aktívny}$$

Uvedená skutočnosť vyplýva zo zavedeného stanovenia, kedy po okyslení týchto látok (najlepšie HCl) sa uvoľňuje chlór:

$$HOCl + HCl \leftrightarrow 2\ Cl + H_2O$$

Z tejto chemickej rovnice je teda zrejmé, že 1 OCl^- iónu odpovedá 2 Cl.

Pojem aktívny chlór

Je veličina charakterizujúca chloračne oxidačné vlastnosti danej látky vyjadrenej v ekvivalentoch chlóru. Teoretické množstvo aktívneho chlóru v chlórnanu vápenatom $Ca(OCl)_2$ (ale aj v iných zlúčeninách majúcich túto vlastnosť) sa vypočíta podľa vzťahu, ktorý odpovedá hore uvedeným skutočnostiam:

$$\%\ Cl\ akt. = \frac{4 \cdot 35{,}5 \cdot 100}{143} = 99\ ,$$

kde 143 je mol. hmotnosť $Ca(OCl)_2$, 35,5 je atóm. hmotnosť Cl.

Teoretický obsah aktívneho chlóru v chlórnanu vápenatom je teda 99 %. V skutočnosti (vplyvom nečistôt a samovoľného rozkladu) sa pohybuje množstvo aktívneho chlóru vo veľmi kvalitnom chlórnanu vápenatom okolo 60 %. Pre potreby praktickej dekontaminácie má byť jeho obsah vyšší ako 50 %.

5.2.1 Mechanizmus reakcie S - yperitu s OCl^- iónom

V alkalickom prostredí sú v chlórnanovej dekontaminačnej zmesi účinnou zložkou najmä OCl^- ióny, ktoré na sulfidický yperit pôsobia nepríliš výraznou oxidačnou schopnosťou:

$$S(C_2H_4Cl)_2 + OCl^- \longrightarrow OS(C_2H_4Cl)_2 + Cl^-$$
$$OS(C_2H_4Cl)_2 + OCl^- \longrightarrow O_2S(C_2H_4Cl)_2 + Cl^-$$

Reakčným produktom prvého kroku je vznik bis(-2-chlóretyl)sulfoxidu, ktorý sa v druhom kroku oxiduje na bis(-2-chlóretyl)sulfón, u ktorého v alkalickom prostredí dochádza k eliminácii za vzniku divinylsulfónu:

$$O_2S(C_2H_4Cl)_2 + 2\ HO^- \longrightarrow O_2S(CH{=}CH_2)_2 + 2\ H_2O + 2\ Cl^-$$

Je treba poznamenať, že prevedenie sulfidického yperitu na hore uvedené zlúčeniny v žiadnom prípade nie je dostatočnou dekontamináciou, pretože sú toxické a dokonca bis(-2-chlóretyl)sulfón má pľuzgierotvorné účinky.

Účinnej dekontaminácie yperitu sa dosiahne pôsobením suchého chlórnanu vo veľkom prebytku. V tomto prípade dôjde k úplnému rozpadu molekuly sulfidického yperitu za tvorby oxidačných produktov:

$$S(C_2H_4Cl)_2 + 14\ O \longrightarrow SO_3 + 4\ CO_2 + 2\ HCl + 3\ H_2O$$

V uvedenej sumárnej rovnici je skrytý celý rad elementárnych reakčných pochodov, v ktorých je zahrnutá tvorba mnohých medziproduktov, ktoré sú pôsobením veľkého prebytku chlórnanu ďalej prevádzané ne oxidačné splodiny takmer maximálneho stupňa oxidácie.

Pri pôsobení OCl^- iónov na sulfidický yperit sa ďalej uskutočňuje rad bočných a následných reakcií, pretože pri analýze vzniknutých produktov boli zistené také zlúčeniny ako glyoxal, kyselina glyoxylová, bis (1,2 chlóretyl)sulfoxid, chlóracetaldehyd a ďalšie. Uvedené skutočnosti majú kladný vplyv na zníženie toxicity sulfidického yperitu.

Kinetické sledovanie reakcií chlórnanových dekontaminačných zmesí so sulfidickým yperitom je pomerne zložité práve pre tú skutočnosť, že sa pri týchto reakciách prelína viacej bočných i následných dejov. Najrýchlejšie sa sulfidický yperit oxiduje v kyslej oblasti (pH 4,5) a najpomalšie v alkalickej oblasti (pH 12,5). Podobný záver platí i pre pôsobenie chlórnanových zmesí na bis(-2-chlóretyl)sulfoxid a bis(-2-chlóretyl)sulfón.

5.2.2 Mechanizmus reakcie S - yperitu s HOCl a Cl_2

V mierne kyslom prostredí je potrebné pri reakcii so sulfidickým yperitom očakávať predovšetkým chloračné reakcie pôsobením kyseliny chlórnej i jej protonizovanej formy. Reakčný priebeh sa potom môže popísať následovne:

$$S(C_2H_4Cl)_2 + HOCl \longrightarrow \overset{+}{Cl\text{-}S(C_2H_4Cl)_2} + HO^-$$

$$\overset{+}{S(C_2H_4Cl)_2} + H_2OCl \longrightarrow \overset{+}{Cl\text{-}S(C_2H_4Cl)_2} + H_2O$$

V silne kyslom prostredí je účinnou zložkou chlórnanových dekontaminačných zmesí elementárny chlór. Pri jeho pôsobení na sulfidický yperit dochádza opäť k chloračným reakciám a vzniku chlórtioniových zlúčenín, ktoré sú prítomnou vodou hydrolyzované najprv na sulfoxid a po ďalšej chlorácii a následnej hydrolýze vzniká opäť bis(2-chlóretyl) sulfón:

$$S(C_2H_4Cl)_2 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow O_2S(C_2H_4Cl)_2 + 4\,H^+ + 4\,Cl^-$$

Z uvedeného reakčného mechanizmu je zrejmé, že sulfidický yperit sa pôsobením chlórnanov neprevedie na netoxické zlúčeniny ani v kyslom prostredí.

5.3 Využitie chlóramínov na dekontamináciu S - yperitu

K tomu, aby zlúčeniny chlóru pôsobili chloračne je treba splniť požiadavku, atóm chlóru bol viazaný na atóm alebo skupinu atómov so silným záporným induktívnym efektom. Vyššiu hodnotu elektronegativity ako chlór, to znamená vyššiu schopnosť priťahovať spoločne zdielané valenčné elektróny majú len prvky fluór a kyslík.

Existujú však, ale zlúčeniny s chloračnými účinkami, v ktorých je chlór viazaný na atóm dusíka. Ich elektronegativita je však takmer zhodná. Preto musí byť v susedstve dusíka atómová skupina so silným záporným induktívnym efektom, aby bolo dosiahnuté polarizácia väzby N – Cl smerom od atómu chlóru k atómu dusíka.

Pri heterolytickom štiepení tejto väzby vzniká chlóróniový kation Cl^+ , ktorý pôsobí ako elektrofilné činidlo.

Zlúčeniny s väzbou N – Cl v dekontaminačnej praxi nazývame zvyčajne chlóramíny.

Uvedené zlúčeniny majú vo svojich roztokoch schopnosť nielen dekontaminovať yperit, ale pôsobia i silne dezinfekčne.

Najčastejšie používané látky s aktívnym chlórom:

Monochlóramín B – $C_6H_5SO_2NNaCl$ sodná soľ monochlóramidu kyseliny benzénsulfónovej.

Monochlóramín T – $C_7H_7SO_2$ NNaCl sodná soľ monochlóramidu kyseliny toluénsulfónovej.

Dichlóramín B – $C_6H_5SO_2$ NCl_2 dichlóramid kyseliny benzénsulfónovej.

Dichlóramín T – $C_7H_7SO_2NCl_2$ dichlóramid kyseliny toluénsulfónovej.

Hexachlórmelamín – $C_3N_6Cl_6$ hexachlór – 2,4,6 –triamino – 1,3,5– triazín.

Chemické vlastnosti chlóramínov

Pre dekontamináciu sú využívané najmä sodné soli monochlóramidov kyseliny benzénsulfónovej a kyseliny toluénsulfónovej.

Vo vodnom roztoku sú sodné soli monochlóramidov takmer úplne disociované na ióny:

$$R\ SO_2NClNa \leftrightarrow R\ SO_2NCl^- + Na^+$$

Monochlóramidový anión podlieha hydrolýze a roztoky potom reagujú slabo alkalicky:

$$R\ SO_2NCl^- + H_2O \leftrightarrow R\ SO_2NHCl + OH^-$$

Vzniknutý N – monochlóramid kyseliny alkánsulfónovej môže ďalej hydrolyzovať:

$$R\ SO_2NHCl + H_2O \leftrightarrow R\ SO_2NH_2 + HOCl$$

a poskytovať kyselinu chlórnu.

5.3.1 Mechanizmus reakcie S - yperitu s monochlóramínom

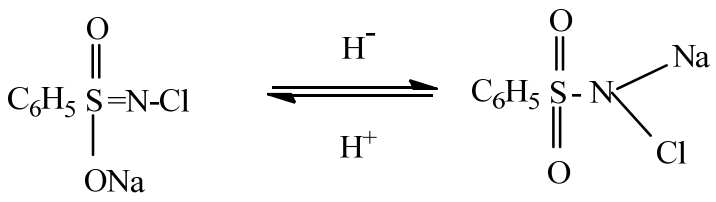
Podstatne väčší praktický význam majú alkalické soli monochlóramínov B pri dekontaminácii yperitu, najmä vo vodných alkoholových roztokoch predurčených na dekontamináciu zasiahnutej pokožky. Reakčné prostredie musí mať mierne kyslý charakter, aby monochlóramín bol prevedený na aktívnu amido formu, ktorá veľmi rýchlo vytvára s prítomným yperitom adičnú netoxickú zlúčeninu.

Požadované pH zabezpečí prídavok soli silných kyselín a slabých zásad (napríklad $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $CaCl_2$ a iné).

Reakčná schéma je potom nasledujúca:

$$C_6H_5SO_2NClNa + S(C_2H_4Cl)_2 \longrightarrow \overset{(-)}{C_6H_5SO_2N} - \overset{(+)}{S}(C_2H_4Cl)_2 + NaCl$$

Vznik amido a imido formy monochlóramínu sa uskutočňuje podľa rovnice:



Vysoká rýchlosť reakcie monochlóramínu s yperitom bola predpokladom, že táto metóda dekontaminácie bola pomerne dlhú dobu využívaná v prostriedkoch prvotnej dekontaminácie nechránenej pokožky.

5.3.2 Mechanizmus reakcie S - yperitu s dichlóramínom

Reakcia účinných zložiek roztoku dichlóramínu so sulfidickým yperitom sa uskutočňuje podľa nasledujúceho mechanizmu:

$$S(CH_2H_4Cl)_2 + C_6H_5SO_2NCl_2 \rightleftharpoons [C_6H_5SO_2NCl^- + Cl - S^+(C_2H_4Cl)_2] \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons C_6H_5SO_2NHCl + ClCH_2CH_2S\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_2Cl$$

Vzniknutý prechodový stav sa rozpadne za súčasného prešmyku atómu chlóru do postranného reťazca alkylu. Prešmyk je možný na α i β uhlík. Vzniknutá zlúčenina je netoxická.

Z uvedeného mechanizmu vyplýva, že ide o elektrofilnú substitúciu, čo je jediný prípad v dekontaminačnej praxi.

5.3.3 Metódy likvidácie sýrskeho S – yperitu

Všeobecne medzi metódy ničenia bojových chemických látok patrí dekontaminácia a detoxikácia, rozdelené do dvoch hlavných skupín: 1. Ničenie využívajúce vysokú teplotu (spaľovanie) a 2. Ničenie pri nižšej teplote (hydrolýza, resp. detoxikácia bojovej chemickej látky nasledovaná ďalšou likvidáciou vznikajúcich reakčných produktov).
Bojové chemické látky sa spaľujú pri teplotách až 1500 °C, kedy atómy prvkov týchto látok prechádzajú do svojich najvyšších oxidačných stavov. (viď schéma)

$$ClCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2Cl + O_2 \longrightarrow CO_2 + SO_2 + H_2O + HCl$$

Najčastejšími reakciami, ktoré sa používajú na detoxikáciu či k dekontaminácii bojovej chemickej látky, sú solvolytické reakcie (najmä hydrolytické) a oxidačné reakcie. Tieto reakcie sa uskutočňujú za relatívne miernych podmienok (teplota okolia, atmosférický tlak) a vzniknuté reakčné produkty sa buď spaľujú alebo bitumenizujú. Uvedený všeobecný opis vyplynie z opisu detoxikácia S-yperitu.
Najdostupnejším, najlacnejším a pre detoxikáciu S - yperitu postačujúcim nukleofilom pre substitúciu atómov chlóru v chlórmetylových skupinách je voda, resp. vodný roztok

hydroxidu sodného. Pri reakcii vzniká najskôr 2-(2-chlóretylsulfanyl) etanol, ktorý prechádza ďalej na 2- (2- hydroxyetylsulfanyl) etanol (tiodiglykol). (viď schéma)

$$ClCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} HOCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} HOCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2OH$$

Nečakane vysoká reaktivita atómov chlóru v chlórmetylovej skupine S - yperitu sa vysvetľuje participáciou atómu síry na štiepení väzby C - Cl. Pri reakcii vzniká 2-(chlóretyl)tiiranium-chlorid, v ktorom je tiiraniový katión vysoko reaktívny a v nasledujúcej reakcii s vodou sa vytvára 2-(2-chlóretylsulfanyl) etanol; tento "polovičný" yperit rovnakým sledom reakcií prechádza na tiodiglykol.

Pre detoxikáciu bojovej chemickej látky sa ako oxidačné činidlo najčastejšie používa kyselina chlórna vo forme anorganických i organických chlórnanov. K detoxikácii S - yperitu sa používa napr. vodný roztok chlórnanu sodného alebo vápenatého. Oxidácia prebieha na atóme síry a vznikajú bis(2-chlóretyl) sulfoxid a bis (2-chlóretyl) sulfón, ktoré sú sprevádzané produktmi následnej eliminácie a to divinylsulfoxidom a divinylsulfónom.
Z uvedených produktov si zachováva pľuzgierotvorné účinky bis(2-chlóretyl) sulfón. Preto sa pracuje s prebytkom chlórnanu po dobu potrebnú k úplnému oxidačnému rozkladu celého skeletu. (viď schéma)

$$ClCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2Cl + 14\ ClO^- \longrightarrow 16\ Cl^- + SO_4^{2-} + 4\ CO_2 + 2\ H_2O + 4\ H^+$$

Sulfoxidy a sulfóny vznikaj tiež ako hlavné produkty pri oxidácii S - yperitu "organickými" chlórnanmi ako napr. chloramínom B, 3-chlórperoxy-benzoovou kyselinou a pod.

Pod hrozbou možnej intervencie USA súhlasila Sýria so zverejnením svojich zásob chemických zbraní a prekurzorov na ich výrobu. Mimo iné deklarovala S – yperit celkovo v množstve 19,8 ton, S – yperit bol jedinou sýrskou bojovou chemickou látkou, ktorý bol unitárny a nebol laborovaný v munícii na okamžité použitie, ale bol skladovaný v zásobníkoch.

Rozhodnutie o spôsobe likvidácie sýrskych chemických zbraní významne ovplyvnili dva faktory. Totiž jednoznačne sa ukázalo, že ničenie chemických zbraní priamo na území Sýrie vzhľadom k prebiehajúcej občianskej vojne prakticky nie je možné.

Druhým dôležitým faktorom bola skutočnosť, že všetky zmluvné štáty Organizácie pre zákaz chemických zbraní odmietli zničiť sýrske najnebezpečnejšie chemické zbrane na svojom územia. To bol dôvod na schválenie doteraz bezprecedentnej operácie v dejinách tejto organizácie - likvidovať tieto zbrane v medzinárodných vodách s využitím novo vyvinutého zariadenia, ktoré doteraz ešte nebolo pre tieto účely vyskúšané.

Schválený plán na zničenie chemických zbraní Sýrie predstavoval chemickú detoxikáciu najnebezpečnejších chemických látok, medzi inými i S - yperitu na palube lode amerického námorníctva Cape Ray (viď obr.14). Na lodi Cape Ray boli umiestnené dva hydrolytické systémy, vyvinuté v Edgewood Chemical Biological Center v Marylande, čo je hlavným americkým výskumným a vývojovým centrom v oblasti ochrany proti chemickým a biologickým zbraniam.

Obr.14 Mobilná jednotka na likvidáciu sýrskych chemických zbraní Cape Ray
(http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/08/cape-ray-finishes-destruction-syria-deadly-chemical-weapons**)**

Yperit tu bol ničený tak, že bol hydrolyzovaný dávkovým postupom v titánovom reaktore v pomere približne 13,5 dielov vody teplej 95 °C na jeden diel yperitu. Reakciou vzniká roztok tiodiglykolu, chemickej látky zoznamu 2 podľa Dohovoru, s koncentráciou 3,8 hm.%. Po skončení reakcie je pridaním hydroxidu sodného upravené pH reakčnej zmesi na hodnotu 12. (viď schéma)

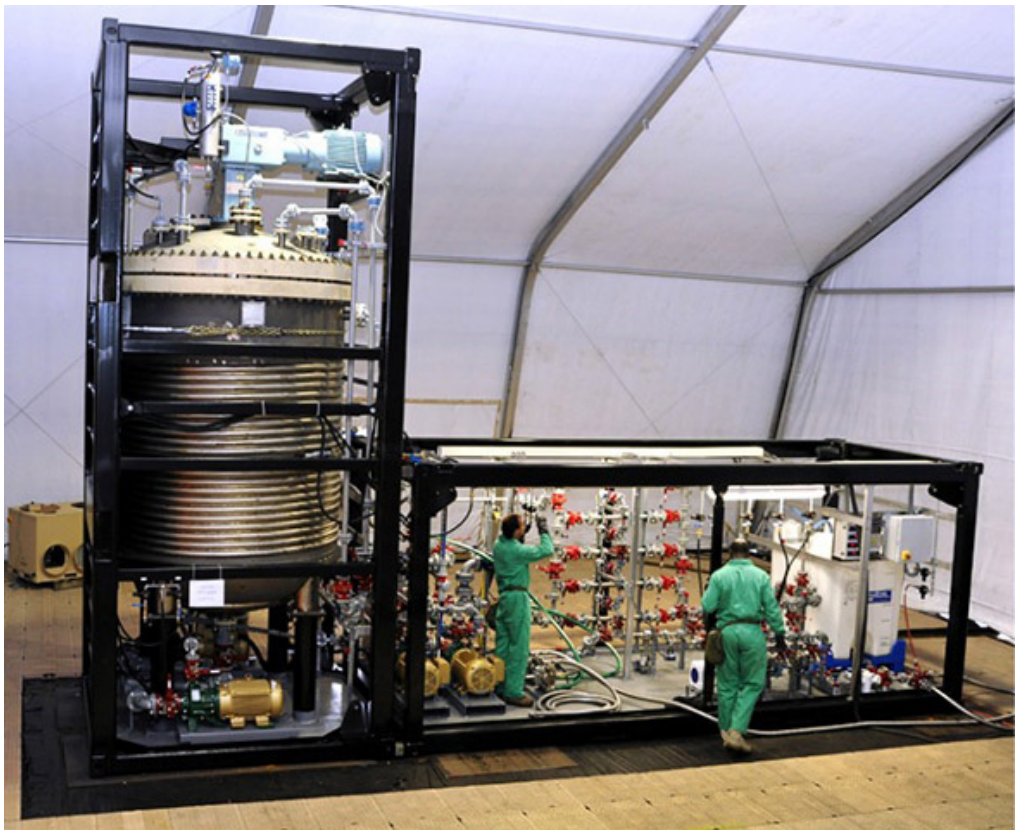
$$ClCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2Cl + H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2Cl + HCl$$

$$HOCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2Cl + H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2OH + HCl$$

Hydrolytické produkty boli odvezené z Cape Ray a následne sú spaľované produkty z hydrolýzy yperitu v nemeckej spaľovni GEKA neďaleko mesta Münster.

Záver

Prvá etapa detoxikácie týchto látok hydrolýzou uskutočnená na mori, trvala cca 2 mesiace.



Obr. 15 Technici chystajú zariadenie FDHS pre hydrolýzu.
(http://en.wikipedia.org/wiki/Field_Deployable_Hydrolysis_System)

6. Detekcia S - yperitu súčasnými prostriedkami chemického prieskumu

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 (disperzné 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.

Cieľ chemického prieskumu

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 chemickú látku, určiť hranice kontaminovaného priestoru a navrhnúť postup likvidácie incidentu s následnou kontrolou účinnosti likvidačných a asanačných prác.

6.1 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.

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.

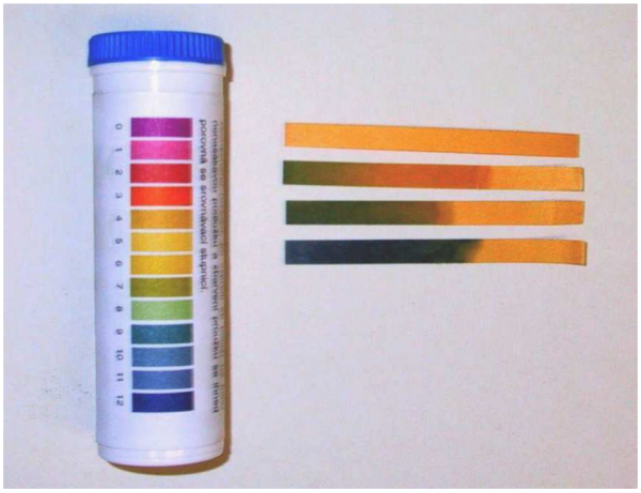
Z hľadiska princípu detekcie sa prostriedky chemického prieskumu delia na prostriedky, ktorých základom sú:

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 akejkoľvek látky.

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.16 Farebné chemické reakcie lakmusového papierika vplyvom zmeny pH

Na vyššie uvedených 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 kontaminovaného prostredia sa prostriedky chemického prieskumu delia na prostriedky detekcie chemických látok v:

a) ovzduší,

b) vode a kvapalných vzorkách,

c) 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:

a) Univerzálne analyzátory, ktoré merajú hodnotu určitej vlastnosti prostredia a v závislosti na jej zmene je možné stanoviť množstvo látky.

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 toxickej látky.

b) Selektívne analyzátory, ktoré selektívne merajú koncentráciu určitej dopredu nastavenej nebezpečné 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.

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 možne 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 latka 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 jednoplynné 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.

Súčasné analyzátory sa vyznačujú malou hmotnosťou a rozmermi a bývajú vybavené 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.

c) 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 spôsobu 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 "meraciu 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 analýzam 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 "meraciu 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.

6.2 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 nanesené na nosiči. Vedľa toho sú známe tiež prostriedky s činidlom naneseným na papieri (detekčné papieriky) a na kriede (detekčné kriedy).

6.2.1 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 seminkvantitatívnemu 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 prispôsobiť rýchlosť presávania vzduchu detekčnou trubičkou, s údajom požadovaným výrobcom danej trubičky.

K najrozšírenejším používaným nasávačom patrí Univerzálny nasávač U 66 obr. 14 (harmonikový ručný nasávač), nasávač Accuro obr. 15 (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.

Obr.17 Univerzálny nasávač U 66

Obr.18 Nasávač Accuro

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.

Obr.19 Prístroj Quantimeter 1000

6.2.2 Detekčné trubičky

Detekčné trubičky sú zatavené sklenené trubičky s vrstvou silikagélu, na ktorom je nanesené 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).

Obr. 20 Detekčné trubičky na detekciu yperitu

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 samozrejmou 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 prispôsobiť 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.

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

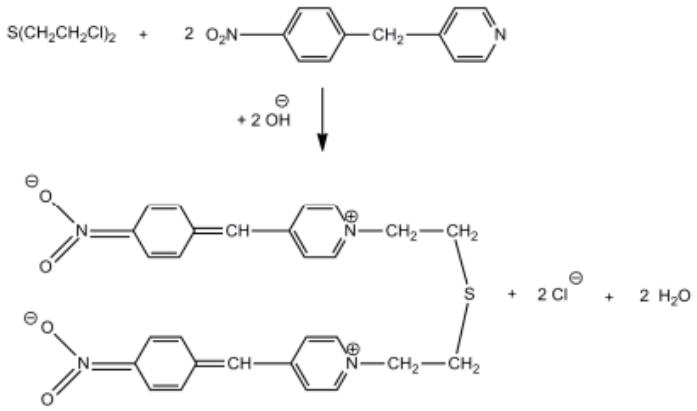
Vybraná analytická reakcia prebiehajúca v trubičkách musí byť sprevádzaná zreteľnou vizuálnou zmenou a preto sa s výhodou využívajú práve farebné reakcie. Sama farebná zmena by mala byť postrehnuteľná aj za zhoršenej viditeľnosti, prípadne v noci pri umelom osvetlení.

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 cholínesterázovej 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.

Charakteristika detekčnej trubičky 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 ortutnatého v receptúre chloristanom horečnatým je indikačný efekt zachovaný.

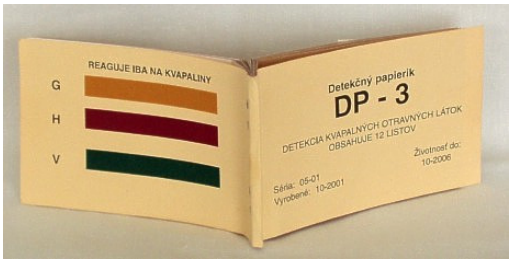
Reakcia sulfidického yperitu s $Mg(ClO_4)_2$ a 4,4'-bis (dietylamino)benzofenónom v prostredí etanolu je približne rovnako citlivá ako pôvodný variant s ortuťnatou soľou, poskytuje jasne červené zafarbenie a je odolné aj voči pôsobeniu H_2S, AsH_3, PH_3, NOx, dymu chloridu kovu a slnečného svetla. Skrátiť reakčný čas a znížiť detekčný limit možno ohrevom trubičky.



Reakcia yperitu s 4 (4'-nitrobenzyl) pyridínom

6.2.3 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.



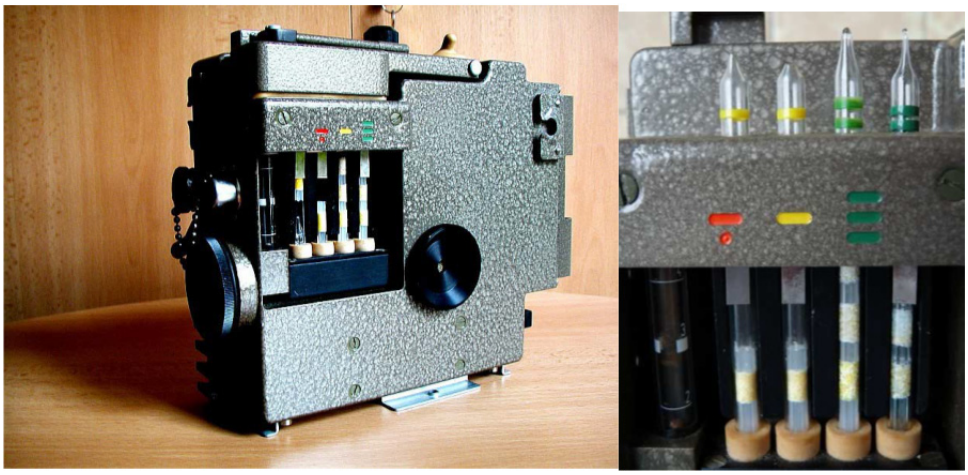
Obr.21 Detekčný papier DP-3

Obr.22 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 19).

6.2.4 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, yperit a niektoré ďalšie nebezpečné látky). Prístroj je napájaný buď 4 monočlánkami alebo ho možno pripojiť k palubnej sieti vozidla.

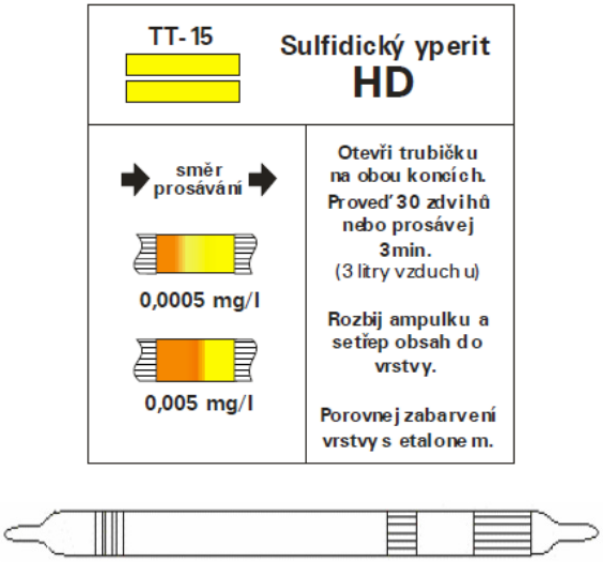


Obr. 23 Chemický detektor CHP-71 s trubičkami

Technické údaje prístroja CHP-71
- hmotnosť prístroja……3,3 kg
- hmotnosť celej súpravy……..4,2 kg
- prietok vzduchu……3 l/min.
- napájanie vozidla……..12 V nebo 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:

Zisťovanie sulfidického yperitu v nebezpečných koncentráciách 5.10^{-4} mg/l 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. 24 Trubička pre zisťovanie yperitu s návodom

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 súprave pre detekciu nebezpečných látok v ovzduší ORI 217 (Oritest Praha).

6.2.5 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 prívodnú 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.

Obr.25 Chemický detektor CHP-05

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.

7. Detektory a analyzátory chemických toxických látok

7.1 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. 6 Meracie kanály GDA- 2

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

Obr. 26 Prístroj GDA- 2

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.

Prístroj 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.

7.2 Osobný detektor bojových otravných látok ICAD

Na elektrochemickom princípe je založený aj osobný detektor bojových otravných látok ICAD (Individual Chemical Agent Detektor) 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. 7 Technické parametre prístroja ICAD

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.27 Detektor bojových otravných látok ICAD

7.3 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 uhľovodíky) v ovzduší, a na lokálne monitorovanie povrchov za účelom detekcie nebezpečných látok a pre identifikáciu zistených látok a ich stanovenie.

Obr.28 Prístroj RAID-1

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.

7.4 Automatický detektor otravných látok(ACADA) GID-3

Z programov americké 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.29 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

Zisťovanie prítomnosti chemických látok je možné určovať mnohými spôsobmi. Najjednoduchším prostriedkom pre detekciu je DETEHIT a papieriky PP-3. Medzi jednoduché prostriedky možno zaradiť aj detektory na princípe presávania vzduchu detekčnou trubičkou za pomoci ručnej pumpičky alebo chemický detektor CHP-71 (nasávacie zariadenie Dräger, Auer-MSA atď.) A mnoho podobných prístrojov na podobnom princípe presávania, ale i za použitia rôznych druhov čipov alebo porovnania vložených vzoriek v databáze.

7.5. Perspektíva biosenzorov na detekciu yperitov

Potenciál využitia biosenzorov spočíva predovšetkým v ich selektivite, kontinuálnosti a finančnej nenáročnosti ich prevádzky. Ponúkajú tak sľubnú alternatívu k používaným chemickým detektorom a vysoko presným, avšak nákladným zariadením pracujúcim na princípe mobilných hmotnostných spektrometrov.

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 závislé na teplote senzora, ktorá môže dosiahnuť až 600 °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 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 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 agens.

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 halogenalkandehalogenázami otvára novú oblasť vývoja biosenzor 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 tiodiglykolu , chloridového iónu a protónu.

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 (multienzýmový biosenzor).

Záver

Teroristická skupina Dáiš (tzv. Islamský štát) vykonala 5.4.2016 v ranných hodinách dva chemické útoky neďaleko severoirackého mesta Kirkúk. Zranenia pritom utrpelo približne 600 ľudí, jedno dieťa prišlo o život. Stovky ďalších osôb museli utiecť zo svojich domovov, píše agentúra AP.

Podľa bezpečnostných a zdravotníckych zdrojov k útoku došlo v menšom meste Taza, ktoré bolo aj pred troma dňami zasiahnuté raketami nesúcimi chemické látky. Nemecké a americké tímy na mieste zisťujú ich druh. Obete dnešného útoku trpia infikovanými popáleninami, zadúšaním sa a dehydratáciou.

Americké špeciálne sily počas februárovej operácie na severe krajiny zadržali šéfa teroristickej jednotky vyvíjajúcej chemické zbrane. Spojenými štátmi vedená koalícia tvrdí, že Dáiš dosiaľ z chemických zbraní použil chlór a nekvalitný yperit. Koalícia začala podnikať nálety a razie na teroristickú infraštruktúru chemických zbraní pred dvoma mesiacmi.

Letecké údery sú zamerané na laboratóriá a vybavenie v rukách teroristov. Plánujú sa ďalšie pozemné operácie zamerané na expertov na chemické zbrane. Predpokladá sa, že Dáiš vytvoril špeciálnu jednotku na vývoj chemických zbraní, pozostávajúcu z irackých vedcov, ktorí v minulosti pracovali pre bývalého vodcu Saddáma Husajna, ako aj zo zahraničných expertov.

Extrémistom sa pravdepodobne podarilo vyrobiť menšie množstvo yperitu. Testy potvrdili, že táto bojová látka bola použitá v istom sýrskom meste, kde Dáiš vlani v auguste začal s útokmi. O použití chemických zbraní zo strany týchto radikálov v Sýrii a Iraku existujú ďalšie správy, nie sú však zatiaľ potvrdené.

Literatúra

[1] HALAMEK, E.; KOBLIHA, Z.: *Přehled bojových otravných látek*. Vyskov : VVŠ PV Vyškov, 2002.
[2] PITSCHMANN, Vladimir; HON, Zdenek; NAVRATIL, Leos. Současne poznatky o zpuchyrujicich látkach : Charakteristika, toxicita, klinické projevy. Č*asopis výzkumu a aplikaci v profesionalni bezpečnosti* [online], 2011, roc. 4, c. 2.
[3] Report: Iraq's Use of CW in Gulf War. Chemical Weapons-Related Incidents Before, During, and After the Persian Gulf War. The Nonproliferation Review/Spring-Summer, 1997
[4] HRUSOVSKY, J.; ZICHA, B. S-yperit : mechanismus toxickeho učinku. In *Supplement k č. 3 Sborniku vedeckych praci VVS Praha, 1967*.
[5] *Potential military chemical/biological agents and compounds : field manual FM 3- 11.9*. Wentzeville : Eximdyne, 2005. ISBN 0-9677264-0-9.
[6] PŘIKRYL, F. a E. HALÁMEK. *Bojové otravné látky: 1. obecná část*. Vyškov: VVŠ PV LS Vyškov, 1975.
[7] DVOŘÁK, J.: Speciální očista Vyškov: VVŠ PV LS Vyškov, 1975.
[8] PATOČKA, J.:, Toxikologie1,České Budějovice, 2007.
[9] HRDINA, V. *Toxikologie bojových chemických látek a zdravotnicko-protichemická ochrana*. Hradec Králové: Vojenský lékařský výzkumný a doškolovací ústav Jana Evangelisty Purkyně, 1983.
[10] NASIR, A.F. : A Treatise on the Legal Status of Using Weapons of Mass Destruction Against Infidels" Dostupné na: https://ahlussunnahpublicaties.files.wordpress.com/2013/04/42288104-nasir-al-fahd-theruling-on-using-weapons-of-mass-destruction-against-the-infidels.pdf (28. 2. 2011)
[11] ALLISON, Graham. *Al Waeda Weapons of Mass Destruction Thrat: Hype or Reality?* Harward Kennedy School. Cambridge: Belfer Center for Science and Intrnational Affairs,2010.
[12] BMI (2012) Armed Forces and Government Spending. Egypt Defence and Security Report, Q2, April 2012. Business Monitor International.
[13] MATOUSEK, J.; LINHART, P. *CBRN : Chemicke zbrane*. Ostrava : Sdružení požarniho a bezpečnostniho inženyrstvi, 2005. 151 s. ISBN 80-86634-71-X.
[14] TOMEČEK, I., MATOUŠEK, J**.:** Analýza bojových otravných látok. SVTL Bratislava, 1963, 256 s.
[15] LIŠKA,F., STŘEDA, L.: Chemické zbraně v Sýrii a jejich ničení. Chem. Listy *109*, 738-747- (2015)
[16] KOBLIHA, Z., E. HALÁMEK a V. PITCHMANN. *Analýza bojových chemických látek*. Vyd. 1. Vyškov: Univerzita obrany, 2007, ISBN 978-807-2312-580.
[17] Delayed Toxic Effects of Chemical Warfare Agents. SIPRI, Stockholm International Peace Research Institute, 1975, ISBN 91-85114-29-4
[18] BEER Singh, G.K., PRASAD,K.S. Pandey, R.K.DANIKHEL: Decontamination of Chemical Warfare Agents, Defence Science Journal, Vol. 60, No. 4, July 2010, pp. 428-441" 2010, DESIDOC
[19] HELCOM CHEMU: *Report on Chemical Munitions Dumped in the Baltic Sea*. Report submitted by Denmark to the Helsinki Commission CHEMU Working Group, March 1994, 43pp.
[20] MARHOLD, J. : *Přehled průmyslové toxikologie.* Organické látky zv. 1. a 2. Avicenum, Praha. 1986. 1700 s.

[21] KURUCZ, J., DURDIAK, J.:*Potential Terrorist Use of Chemical Weapons*. In: Zborník „The 2st International Scientific Conference Safety Engineering 2008“, VŠB-TU Ostrava,FBI 2008, s. 153-162, ISBN 978-80-248-1848-1,ISSN 1801-1764
[22] KURUCZ, J., SUŠKO, M.: *Chemical Agents as Terrorist Weapons.* Krakow, 2009 - 152 s., ISBN 978-83-60837-37-5
[23] DURDIAK, J., GLONČÁK, P. : *Hrozba nekonvenčného terorizmu 21.storočia*. Verbum Ružomberok, 2011, ISBN 978-80-8084-794-4
[24] DURDIAK, J.: *Vybrané kapitoly z toxikológie*, Verbum Ružomberok, 2010 ISBN 978-80-8084-564-3

Názov: **Chémia sulfidického yperitu**
Autor: Ján Kurucz
Náklad: online
Rozsah: 80 strán, 4,5 AH
Vydanie: prvé, 2016
Vydavateľ: Belianum. Vydavateľstvo Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici
Edícia: Fakulta prírodných vied

ISBN 978-80-557-1121-8

9 788055 711218

ISBN 978-80-557-1121-8