



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta biomedicínského inženýrství
Katedra zdravotnických oborů a ochrany obyvatelstva

**Nové technologie v oblasti jednoduchých detektorů kapalných toxických
látek**

New Technologies in the Field of Simple Toxic Liquid Detectors

Diplomová práce

Studijní program: Ochrana obyvatelstva
Studijní obor: Civilní nouzové plánování

Vedoucí práce: prof. Ing. Vladimír Pitschmann, CSc.

Kateřina Veselá

Kladno, květen 2019



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Veselá** Jméno: **Kateřina** Osobní číslo: **434346**
Fakulta: **Fakulta biomedicínského inženýrství**
Garantující katedra: **Katedra zdravotnických oborů a ochrany obyvatelstva**
Studijní program: **Ochrana obyvatelstva**
Studijní obor: **Civilní nouzové plánování**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Nové technologie v oblasti jednoduchých detektorů kapalných toxických látek

Název diplomové práce anglicky:

New Technologies in the Field of Simple Toxic Liquid Detectors

Pokyny pro vypracování:

Předmětem diplomové práce bude zhodnocení současného stavu a perspektiv v oblasti jednoduchých detektorů malých kapek a kapalného aerosolu zejména bojových chemických látek, založených na vizuálním vyhodnocení barevných změn. Teoretická část bude zaměřena na charakteristiku kapalných nervově paralytických a zpuchýřujících látek a na nejnovější poznatky o jejich jednoduché detekci s využitím barevných reakcí. Hlavní pozornost bude věnována detekčním papírům, které při kontaktu s kapalnými bojovými chemickými látkami a jinými nebezpečnými sloučeninami poskytují barevné skvrny. Praktická část bude navazovat na projekt bezpečnostního výzkumu V120172019101 MV ČR. Experimentálně budou ověřena některá analytická činidla vhodná pro přípravu nových typů detekčních papírů ke zjišťování vybraných kapalných látek.

Seznam doporučené literatury:

- [1] HALÁMEK, Emil, KOBLIHA, Zbyněk, PITSCHMANN, Vladimír, Analýza bojových chemických látek, ed. 1., Brno: Univerzita obrany, 2007, ISBN 978-80-7231-258-0
- [2] PITSCHMANN, Vladimír, Chemické zbraně a ochrana proti nim, ed. 1., Praha: Manus, 2011, ISBN 978-80-86571-11-9
- [3] MATOUŠEK, Jiří, URBAN, Iason, LINHART, Petr, Detekce a monitorování, fyzická ochrana, dekontaminace, ed. 1., Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2008, ISBN 978-80-7385-48-7

Jméno a příjmení vedoucí(ho) diplomové práce:

prof. Ing. Vladimír Pitschmann, CSc.

Jméno a příjmení konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **01.10.2018**

Platnost zadání diplomové práce: **18.09.2020**

prof. MUDr. Leoš Navrátil, CSc., MBA, dr.h.c.
podpis vedoucí(ho) katedry

prof. MUDr. Ivan Dylevský, DrSc.
podpis děkana(ky)

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem Nové technologie v oblasti jednoduchých detektorů kapalných toxických látek vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů, které uvádím v seznamu bibliografických odkazů.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne 14.05.2019

.....
podpis

Poděkování

Tímto bych chtěla v první řadě poděkovat svému vedoucímu diplomové práce panu prof. Ing. Vladimíru Pitschmannovi, CSc. za skvělé vedení mé práce, cenné rady a připomínky, ochotu vždy pomoci a za všechny poskytnuté materiály. Dále mé poděkování patří panu Ing. Lukášovi Matějovskému, Ph.D., který obětoval svůj čas a umožnil mi provést experimenty, které jsou součástí této práce. Oběma zmíněným pánům velice děkuji za možnost přispět svou částí do projektu bezpečnostního výzkumu a podílet se na vývoji průkazníkové pásy pro komplexní detekci kapalných aerosolů bojových chemických látek a jiných toxických sloučenin.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá problematikou nových technologií v oblasti jednoduchých detektorů kapalných bojových chemických látek, především nervově paralytických a zpuchýřujících látek.

Teoretická část je zaměřena na charakteristiku skupin nervově paralytických a zpuchýřujících látek, včetně mechanismu jejich toxického účinku. Pozornost je dále věnována způsobu detekce těchto látek. V kapitole jsou také shrnuty poznatky z nejnovějších výzkumů zabývajících se vývojem detekčních prostředků pro obě skupiny zmiňovaných látek.

Praktická část je věnována projektu bezpečnostního výzkumu VI20172019101 Ministerstva vnitra ČR, jehož cílem je vyvinout nový typ průkazníkového papírku s vysokou selektivitou. Přínosem diplomové práce je zapojení do řešení tohoto projektu účastí na dvou experimentálních blocích – na testování rušivých vlivů na nově navržené typy průkazníkových papírků a na testování rušivých vlivů na standardní prostředek PP-3. Výsledky testů jsou graficky zpracovány a komparovány v tabulkách.

Klíčová slova

Detekce; kapalně bojové chemické látky; průkazníkové papírky; detekční papírek PP-3; barevné změny.

Abstract

The diploma thesis deals with the issue of new technologies in the field of simple detectors for toxic liquid agents, especially for nerve and blister agents.

The theoretical part is focused on the characteristics of nerve and blister agents, including the mechanism of their toxic effect. Attention is further dedicated to the detection of these substances. The chapter also summarizes findings from the latest research on the development of simple detectors for both mentioned groups of substances.

The practical part is devoted to the security research project VI20172019101 Ministry of the Interior of the Czech Republic, whose aim is to develop a new type high selective simple detector. The contribution of the thesis is the involvement in the solution of this project by participating in two experimental blocks – the testing of interfering effects on newly designed types of detectors and the testing of interfering effects on standard PP-3. The test results are graphically processed and compared in tables.

Keywords

Detection; liquid chemical warfare agents; simple detectors; detector PP-3; color changes.

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Současný stav.....	10
2.1	Bojové chemické látky	10
2.1.1	Klasifikace.....	10
2.1.2	Nervově paralytické látky	12
2.1.3	Zpuchýřující látky	17
2.2	Jednoduché detekční prostředky kapalných bojových chemických látek	22
2.2.1	Historie.....	22
2.2.2	Průkazníkové prášky	24
2.2.3	Průkazníkové papírky a pásy	25
2.3	Nové technologie v detekci kapalných bojových chemických látek.....	27
2.3.1	Chemosenzory nervově paralytických látek	27
2.3.2	Multianalytická metoda detekce nervově paralytických látek	31
2.3.3	Chemosenzory zpuchýřujících látek	32
2.3.4	Přehled současného stavu kolorimetrických polí.....	36
3	Cíl práce a hypotézy	39
4	Metodika	40
5	Výsledky	41
5.1	Matrice.....	41
5.2	Analytická činidla.....	43
5.3	Testování stability.....	46
5.4	Testování rušivých vlivů.....	47
5.4.1	Použité chemikálie a zařízení.....	47
5.4.2	Pracovní postupy	48
5.4.3	Výsledky	50
5.5	Experimentální testování rušivých vlivů na PP-3	59
5.5.1	Použité chemikálie a zařízení.....	59

5.5.2	Pracovní postupy	59
5.5.3	Výsledky	60
5.6	Shrnutí výsledků experimentů	62
5.7	Průběžné výsledky bezpečnostního výzkumu	64
6	Diskuze	65
7	Závěr	70
8	Seznam použitých zkratk	72
9	Seznam použité literatury	73
10	Seznam použitých obrázků	78
11	Seznam použitých tabulek.....	82

1 ÚVOD

Jak již vyplývá z názvu, předmětem této diplomové práce jsou nové technologie v oblasti jednoduchých detektorů kapalných bojových chemických látek, především nervově paralytických a zpuchýřujících. Z důvodu používání těchto látek ve válečných konfliktech a teroristických útocích se odborníci stále snaží zdokonalovat a vyvíjet nové formy detekčních prostředků. Pro praktické využití se nejvíce osvědčily jednoduché prostředky fungující na principu barevných reakcí, kterým je v současnosti věnována velká pozornost. Z tohoto důvodu jsou jednoduché prostředky detekce tématem této práce.

Teoretická část diplomové práce bude zaměřena na charakteristiku kapalných nervově paralytických a zpuchýřujících látek, jejich mechanismus toxického účinku a způsob detekce jednoduchými detekčními prostředky. Další kapitoly budou věnovány nejnovějším výzkumům ve vývoji detekčních prostředků pro obě skupiny zmiňovaných látek.

Praktická část diplomové práce bude věnována projektu bezpečnostního výzkumu VI20172019101 Ministerstva vnitra ČR, jež se zabývá vývojem nového typu průkazníkové pásky. Snahou je, aby vyvinutý detekční prostředek spolehlivě detekoval kapalně bojové chemické látky a byl více selektivní oproti současným prostředkům. Proto budou připravené detekční prostředky experimentálně testovány na rušivé vlivy, stejně tak i v současnosti nejpoužívanější detekční papírek PP-3. Výsledky budou v praktické části shrnuty a vzájemně komparovány.

2 SOUČASNÝ STAV

2.1 Bojové chemické látky

Bojové chemické látky jsou látky, ať už plynné, kapalně nebo pevné, které jsou používány kvůli jejich přímým toxickým účinkům na člověka a zvířata. Jejich působení může zapříčinit smrt, dočasné zneschopnění či trvalé poškození. Ne však všechny jedovaté látky jsou považovány za vhodné pro použití v podobě bojových chemických látek. Existují tisíce takových chemických sloučenin, ale od roku 1914 se jich používá jako chemických bojových látek pouze několik desítek. Základními vlastnostmi takových látek musí být vysoká toxicita a snadná manipulace. Též musí umožňovat snadné rozptýlení a vytvoření účinné koncentrace v atmosféře. Další podmínkou je zabezpečení výroby těchto látek v dostatečném množství za co možná nejnížší cenu a také dostupnost surovin pro jejich výrobu. Pro použití ve válce se vyžaduje, aby tyto látky nebyly snadno postřehnutelné lidskými smysly a jejich účinek včetně případné terapie byl známý straně, jež je v konfliktu použila [1], [2], [3].

2.1.1 Klasifikace

Vzhledem k různému účelu a způsobu používání bojových chemických látek existuje několik způsobů jejich klasifikace. Látky se mohou dělit podle jejich fyzikálních vlastností, bojového určení, stálosti nebo toxicity. Dále bude v této práci použita toxikologická (resp. vojensko-technologická) klasifikace bojových chemických látek [2].

1) Fyzikální vlastnosti

Tento způsob klasifikace dělí látky podle jejich skupenství na kapalně, plynně a pevně. V praxi však většinou není používán kvůli své jednoduchosti. Bojové chemické látky mohou být v závislosti na svém skupenství použity ve formě plynů, par nebo aerosolů [2].

2) Bojové určení

Vzhledem k využití bojových chemických látek se rozdělují podle bojového určení. Nejnebezpečnější skupinou jsou látky smrtící. V polních podmínkách a během krátké doby jsou schopné způsobit smrt nebo těžké poškození zdraví. Druhou skupinou jsou látky zneschopňující a oslabující, které oproti smrtícím látkám jen způsobují zneschopnění, a tím zamezují dalším činnostem, jež by mohly provádět osoby zasažené těmito látkami. Poslední skupinou jsou látky určené k zasažení rostlinstva [3].

3) Stálost

Podle stálosti v polních podmínkách se dají bojové chemické látky dělit na stálé (trvalé, perzistentní) a nestálé (prchavé, neperzistentní) [3]. Pro větší zpřesnění byla dodatečně zavedena skupina polostálých látek [2].

Stálé látky způsobují střednědobé zamoření [3] a vydrží v terénu i týdny. Do této skupiny patří yperity, lewisit a látka VX [2]. Naopak látky nestálé způsobují jen krátkodobé zamoření [3]. Jedná se především o plynné a těkavé látky, mezi které patří i sarin. K polostálým látkám lze zařadit tabun, soman a také cyklosarin [2].

Stálost látek samozřejmě závisí na jejich fyzikálních i chemických vlastnostech, ale velký vliv na stálosti látek v terénu má povětrnostní situace a teplota (viz tabulka 1) [2].

Tabulka 1 - střední orientační doby stálosti vybraných látek v terénu [2]

Látka	slunečno, slabý vítr, + 15 °C	deštivo, bouřливо, + 10 °C	slunečno, sněhová pokrývka, - 10 °C
VX	3 – 21 dní	1 – 12 hod.	1 – 16 týdnů
yperit	2 – 7 dní	12 – 48 hod.	2 – 8 týdnů
soman	2,5 – 5 dní	3 – 12 hod.	1 – 6 týdnů
sarin	0,5 – 4 hod.	0,25 – 1 hod.	1 – 2 dny

4) Toxikologické vlastnosti

Jedna z nejvýznamnějších a v praxi nejpoužívanější klasifikace bojových chemických látek je založená na jejich toxickém účinku. Podle tohoto účinku se látky dělí na:

- nervově paralytické
- zpuchýřující
- všeobecně jedovaté
- dusivé
- psychicky a fyzicky zneschopňující
- dráždivé [3]

2.1.2 Nervově paralytické látky

Nejvíce smrtící bojové chemické látky jsou nervově paralytické, jejichž hlavním účinkem je ovlivnění přenosů impulsů nervovým systémem člověka (jedná se o inhibitory acetylcholinesterázy) [1]. Jejich nebezpečnost pro člověka i zvířata je dána velmi rychlým účinkem, vysokou letalitou a nízkými dávkami (koncentracemi) způsobujícími efektivní otravu [2]. Nervově paralytické látky jsou silnými inhalačními jedy, ale vyznačují se i mohutným perkutánním účinkem – už několik kapek na kůži může mít i smrtelné následky. Otravy nervově paralytickými látkami se projevují intenzivním pocením, plněním průdušek hlenem, ztrátou zraku, nekontrolovatelným zvracením a kálením, křečemi, a nakonec paralýzou a selháním dýchacího systému. Smrt nastává udušením, obvykle během několika minut po expozici přes dýchací cesty nebo v průběhu několika hodin, kdy expozice proběhla přes kůži [1]. Předností těchto látek není jen toxicita a vhodné fyzikální a chemické vlastnosti, ale, jak se v poslední době ukazuje, i relativně dostupná příprava [3].

Organofosforové sloučeniny, jež se obecně považují za nervově paralytické látky, jsou známé jako tabun (GA), sarin (GB) a soman (GD), cyklosarin GF, VX a jiné. Písmenné kódové označení bylo původně zavedené v armádě Spojených států. Kód G (pro látky série G) zřejmě odvozené od slova Germany, kód V (pro látky série V) pak od slova „venom“ (jed). Zmiňované látky byly vyvinuty v tajnosti pro vojenské použití během druhé světové války a krátce po jejím skončení [4]. Látky s podobným mechanismem účinku se dnes používají v medicíně, farmakologii, průmyslu, ale hlavně v zemědělství jako insekticidy [3].

2.1.2.1 Historie

V polovině třicátých let chemici pod vedením Gerharda Schradera pracující pro německou společnost IG Farben vyvinuli první organofosforovou sloučeninu s extrémně vysokou toxicitou. Tato sloučenina je dnes známá jako tabun (GA) [1]. O rok později Schrader syntetizoval další organofosforovou sloučeninu a nazval ji sarin (podle počátečních jmen osob podílejících se na jejím vývoji a výrobě: Schrader, Ambros, Rudleye a Linde). Protože se německý generální štáb zajímal o možné vojenské použití, byly provedeny další testy toxicity. Potenciál obou látek jako zbraní byl ihned objeven. Během druhé světové války bylo Němci v továrnách v Dyhernfurthu a Falkenhagenu vyrobeno a připraveno k použití až 12 000 tun tabunu a menší množství sarinu. Nakonec se však nikdy nepoužily [4].

Třetí látka, soman (GD), byl syntetizován v roce 1944 Richardem Kuhnem v rámci výzkumu funkce cholinesteráz [4]. Tyto tři nervově paralytické látky typu G byly zachyceny ve velkých množstvích Spojenci na konci druhé světové války [1]. Střelivo, které obsahovalo vědcům ve Spojeném království a ve Spojených státech neznámou náplň, bylo převezeno do obou zemí ke kontrole. Během jediného víkendu malá skupina vědců z britské pobočky chemické obrany objasnila farmakologii a toxicitu tabunu a zdokumentovala antidotní terapii atropinem [4].

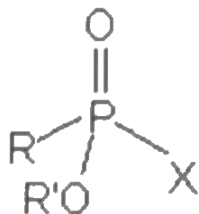
Po válce Spojené státy, Sovětský svaz a řada dalších států také vyvíjela tyto a další nervově paralytické látky. VX, nejznámější z látek série V, a také nejnebezpečnější látka tohoto typu byla vyvinuta chemiky v britském vládním zařízení v roce 1952. Británie se vzdala všech chemických a biologických zbraní v roce 1956, ale dále obchodovala s informacemi o výrobě VX se Spojenými státy výměnou za technické informace o výrobě termionukleárních bomby. V roce 1961 zahájily Spojené státy rozsáhlou výrobu VX. Sovětský svaz později zavedl do výzbroje podobnou látku R-33, známou také jako RVX [1].

Nervově paralytické látky se objevily také na Blízkém a Dálném východě. Tabun i sarin byl použit Irákem ve válce s Iránem v 80. letech minulého století a v jejím průběhu i proti kurdeckému obyvatelstvu. Sarin byl pro svou vysokou toxicitu a obtížnost detekce lidskými smysly vybrán k použití při teroristických útocích japonskou sektou Óm Šinrikjó. Ta se v letech 1993-1995 pokusila rozptýlit sarin ve městech Tokio a v Macumoto [1].

29. dubna 1997 vstoupila v platnost Úmluva o zákazu chemických zbraní (CWC), přesněji Úmluva zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich likvidaci. Pro kontrolu dodržování Úmluvy byla v Haagu zřízena Organizace pro zákaz chemických zbraní (OPCW) [5]. V současné době je zničeno přes 90 % všech deklarovaných zásob chemických zbraní. Jediným státem, který ještě své deklarované zásoby kompletně nezničil, jsou Spojené státy [1].

2.1.2.2 Obecná charakteristika

„Nervově paralytické látky jsou všeobecně organické sloučeniny fosforu odvozené od kyseliny fosforečné a fosfonové, obecného vzorce (viz obrázek 1) [2].“

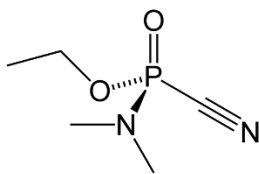


Obrázek 1 - obecný vzorec nervově paralytických látek [2]

Jedná se o kapalné látky, jež jsou vysoce toxické a mají nízký práh účinku [2]. Dále v kapitole jsou rozepsány charakteristiky jednotlivých nervově paralytických látek a jejich účinky na člověka – střední letální dávka (LD_{50})¹, střední zneschopňující účinek (ECT_{50})², střední smrtící účinek (LCt_{50})³.

1) Nervově paralytické látky série G

Tabun (GA)



název: O-ethyl N,N-dimethyl fosforamidokyanidát

LD_{50} : 25–50 mg (perorální aplikace), 200–1000 mg (perkutánní aplikace)

ECT_{50} : 100 mg.min/m³ (při inhalaci)

LCt_{50} : 400 mg.min/m³ (při inhalaci), 20–40 g.min/m³ (perkutánní aplikace) [2]

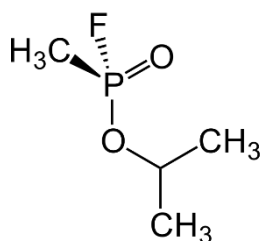
Tabun představuje mezi nervově paralytickými látkami nejstarší a nejméně toxickou sloučeninu. V čistém stavu se jedná o stálou bezbarvou kapalinu s ovocnou vůní, avšak v technickém stavu je žlutozelený až hnědý a zapáchá po hořkých mandlích a rybině, v závislosti na koncentraci. Jeho rozpustnost ve vodě je omezená, ale v organických rozpouštědlech se už rozpouští dobře. Tím že se snadno hydrolyzuje, je hydrolyza jeden z možných dekontaminačních postupů [2].

¹ střední letální dávka LD_{50} : dávka dané látky schopná způsobit smrt u 50 % jedinců

² střední zneschopňující účinek ECT_{50} : koncentrace dané látky schopná způsobit zneschopnění u 50 % jedinců

³ střední smrtící účinek LCt_{50} : koncentrace dané látky schopná způsobit smrt u 50 % jedinců

Sarin (GB)



název: O-isopropyl methylfosfonofluoridát

LD₅₀: 2-10 mg (perorální aplikace), 1,6 g (perkutánní aplikace)

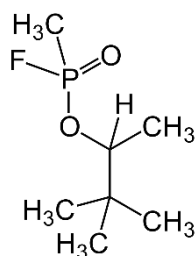
EC_{t50}: 50-70 mg.min/m³ (při inhalaci)

LC_{t50}: 100 mg.min/m³ (při inhalaci), 12 g.min/m³ (perkutánní aplikace)

[2]

Sarin je hlavním představitelem nervově paralytických látek. V čistém stavu se jedná o bezbarvou kapalinu nevýrazné ovocné vůně, v technickém stavu je nažloutlý. Z nervově paralytických látek je nejtěkavější a nejlépe rozpustný ve vodě. Hydrolyza probíhá pomaleji než u tabunu [2].

Soman (GD)



název: 0-pinakolyl methylfosfonofluoridát

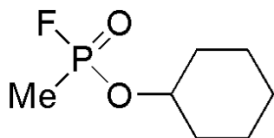
LD₅₀: 2-10 mg (perorální aplikace), 0,3-1 g (perkutánní aplikace)

EC_{t50}: 25 mg.min/m³ (při inhalaci)

LC_{t50}: 40-70 mg.min/m³ (při inhalaci), 7,5-11 g.min/m³ (perkutánní aplikace) [2]

Soman je neúčinnější nervově paralytická látka série G. V čistém stavu jde o bezbarvou kapalinu s kafrovým zápachem, v technickém stavu má žluté zbarvení. S vodou je omezeně mísitelný, proto i v tomto případě hydrolyza probíhá pomalu, pomaleji než u sarinu [2].

Cyklosarin (GF)



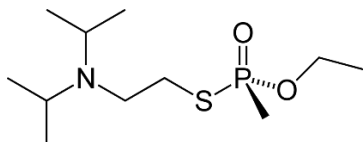
název: 0-cyklohexyl methylfosfonofluoridát

toxicita: o působení cyklosarinu na lidi nejsou ověřené údaje, oficiálně známé jsou jen účinky na zvířatech (inhalační toxicita je podobná jako u sarinu, perkutánní je nejvyšší z řady G [2].

V čistém stavu je cyklosarin bezbarvá kapalina bez zápachu. S vodou je nemísitelná [2].

2) Nervově paralytické látky série V

Látka VX



název:0-ethylS-[2-(diisopropylamino)ethyl]
methylfosfonothiolát

LD₅₀: 5 mg (perorální aplikace), 15 mg (perkutánní aplikace)

EC₅₀: 5 mg.min/m³ (při inhalaci)

LC₅₀:35-40 mg.min/m³ (při inhalaci), 1 g.min/m³

(perkutánní aplikace) [2]

Látka VX představuje nejtoxičtější látku z této skupiny bojových chemických látek. Je velmi nebezpečná díky své vysoké perkutánní toxicitě. V čistém stavu je to bezbarvá olejovitá kapalina se slabým zápachem, v technickém stavu má jantarovou barvu. Je velmi stálá, čehož se využívá při použití v terénu. Tepelný rozklad probíhá až při vysokých teplotách (nad 150 °C). Hydrolyza probíhá extrémně pomalu [2].

Homologem k látce VX je látka R-33 (0-isobutyl S-(2-(diisopropylamino)ethyl) methylfosfonothiolát). Jedná se o látku vyvinutou Sovětským svazem. Vzhledem k podobnosti struktur látek VX a R-33 je zřejmé, že mají obě podobné fyzikálně-chemické, chemické i toxické vlastnosti [2].

2.1.2.3 Toxikologie nervově paralytických látek

Nervově paralytické látky jsou sloučeniny, které v těle člověka inhibují enzym acetylcholinesterázu (AChE). Acetylcholinesteráza patří do třídy enzymů, které katalyzují hydrolyzu esterů a má vysokou afinitu pro estery cholinu. I když existuje několik typů cholinových esterů, acetylcholin (ACh) je nejdůležitější při přenosu nervových vzruchů. Enzym acetylcholinesterázy, který se nachází na receptorových místech tkáně, hydrolyzuje acetylcholin velmi rychle [4].

Cholinergní nervový systém, jenž má jako neurotransmitter acetylcholin, je součástí centrálního i autonomního nervového systému [4]. Funkcí acetylcholinu je přenos impulsu z nervových zakončení jak na parasympatické synapse (např. plíce, srdce, žaludek), tak i na sympatické synapse (např. kosterní svalstvo) [2].

Odezva orgánu na impuls se skládá z několika fází. V první fázi impuls vede k nervovému terminálu nebo presynaptické oblasti nervu, což vytváří akční potenciál. (Tento akční potenciál spočívá v změně klidového potenciálu polarizované nervové membrány.) Akční potenciál stimuluje uvolňování acetylcholinu ze synaptických vesikul. Acetylcholin difunduje přes synaptickou štěrbinu a navazuje se na specializované oblasti (receptorová místa) u ústí iontových kanálků na postsynaptické membráně. Tím vzniká postsynaptický potenciál, který může vést buď k depolarizaci nebo hyperpolarizaci membrány. Takto zahájená postsynaptická aktivita se následně projevuje jako kontraktilní odezva ve svalu nebo sekrece ve žláze [4].

Po každém impulsu musí být neurotransmitter degradován, aby zabránil dalším postsynaptickým potenciálům a buněčná membrána byla připravena na přijetí nového impulsu. V tuto chvíli je aktivována acetylcholinesteráza, která hydrolyzuje acetylcholin, aby ukončila jeho aktivitu na receptorovém místě (bez acetylcholinesterázy trvá poločas hydrolýzy acetylcholinu 32 minut). Acetylcholin se rozštěpí na cholin a kyselinu octovou [2]. Pokud je acetylcholinesteráza inhibována a není schopná fungovat, acetylcholin se hromadí a pokračuje ve spouštění postsynaptických akčních potenciálů. Tím způsobuje neustálou aktivitu v orgánu. Toxicita nervově paralytických látek je tedy způsobena nadbytkem endogenního acetylcholinu, který není hydrolyzován [4].

2.1.3 Zpuchýřující látky

Zpuchýřující látky, někdy zvané „látky poškozující kůži“, se objevily v závěrečné fázi první světové války, kde tvořily hlavní náplň chemické munice [2]. Do objevení nervově paralytických látek byly považovány za nejničivější bojové chemické látky [3]. Účinná forma jejich použití je ve formě par nebo kapalného aerosolu [1]. Při zasažení člověka se projevují cytostatickým a cytotoxickým účinkem. Na místě kontaktu s tkání vyvolávají výrazné patologické změny v jejích strukturách, které se projevují jako zánětlivá nekrotická reakce s typickými puchýři a vředy na sliznicích a kůži [6]. Tyto projevy, v závislosti na úrovni expozice, mohou být okamžité nebo se mohou objevit po několika hodinách. Ve vysokých koncentracích jsou smrtelné. [1].

Prvotní ve velkém množství použitou zpuchýřující látkou byl siriý yperit. Za látky se zpuchýřujícím účinkem se považují také lewisit, dusíkaté yperity nebo fosgenoxim [1].

I když nejsou tak účinné jako nervově paralytické látky, odhaduje se velká pravděpodobnost jejich využití z důvodu snadné dostupnosti [3].

2.1.3.1 Historie

V roce 1822 chemik jménem Despertz poprvé připravil sirný yperit, avšak neobjevil všechny jeho vlastnosti. Na to, že má zpuchýřující účinky, se přišlo o skoro čtyřicet let později v roce 1860 [7]. Na jaře v roce 1916 ho v Německu znovu připravil Wilhelm Lommel z Bayerových závodů a na základě testů byl doporučen k bojovému použití s krycím názvem Lost. Poprvé byl použit německou armádou v noci ze 12. na 13. července roku 1917 u města Ypres. Zasaženo bylo přes 2000 britských vojáků, z nichž nepřežilo 87. Podle místa prvního použití dostal yperit své jméno (podle zápachu "hořčičný plyn"). Okamžitě se stal nejoblíbenější a nejpoužívanější bojovou látkou. Bohužel se také zařadil mezi první látky, které ve velké míře ohrožovaly i civilní obyvatelstvo. Protože se samozřejmě válčilo i v zimě a bod tuhnutí sirného yperitu je už při 14 °C, začal se smíchávat s dalšími organickými látkami, které jeho bod tuhnutí snižovaly [8].

Vývoj bojových chemických látek během první světové války pokračoval a další objevenou zpuchýřující látkou byl lewisit. Tuto sloučeninu připravil již v roce 1903 Američan Julius Nieuwland, ale prozatím jí nebyla věnována žádná pozornost. Až v roce 1916, kdy nezávisle na předchozím objevu připravil lewisit německý chemik Friedrich Thiele, byly rozpoznány jeho toxické účinky. Avšak po dalším zkoumání byl německou armádou zavržen pro použití jako bojová chemická látka. Teprve o dva roky později americký profesor Winford Lewis navázal na svého předchůdce Nieuwlanda a vyhodnotil lewisit jako ideální bojovou látku. Podle něj dostala sloučenina své jméno a bylo zařazena do výzbroje americké armády. Do Evropy bylo vyexpedováno asi 150 tun, ale za války nakonec lewisit nebyl použit [8].

Po první světové válce některé státy vynaložily značné úsilí připravit látky podobné sirnému yperitu, ale s vyšší účinností. Takto byly objeveny dusíkaté yperity. Nejvýznamnějšími byly tris-(2-chlorethyl)amin, methyl-bis-(2-chlorethyl)amin a ethyl-bis-(2-chlorethyl)amin, které později obdržely kódy HN-3, HN-2 a HN-1. Během druhé světové války USA vyrobily přibližně 100 tun HN-1 a Německo zhruba 2000 tun HN-3. Pozorování, že sirný yperit a dusíkaté yperity mají podobné biologické účinky jako ionizující záření, vedlo k jejich použití v léčbě leukémie. Intenzivnější výzkum během druhé světové války

vedl i k objevení méně cytotoxických látek, které poskytují základ pro další pokroky v oblasti cytostatické léčby zhoubných nádorů [9].

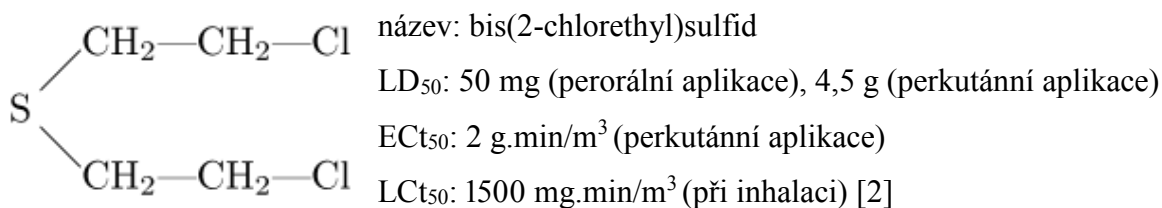
V průběhu let byly zpuchýřující látky hojně používány v dalších válečných konfliktech jako například při Japonské invazi do Číny v letech 1937-45, při Egyptské intervenci do Jemenu v letech 1963-67, ve válce mezi Irákem a Íránem v letech 1983-88 a také při irácké kampani proti Kurdům v letech 1987-88 [9]. 29. dubna 1997 vstoupila v platnost Úmluva o zákazu chemických zbraní. [5].

2.1.3.2 Obecná charakteristika

„Zpuchýřující látky patří mezi látky se smrtícím účinkem na člověka, pro které je charakteristický devastující, špatně se hojící efekt na tkáň, založený na jejich cytotoxicitě.“
[3]

Jsou to kapalné látky vyznačující se chemickou stabilitou a vysokou perzistencí v terénu [2]. Při použití v bojových podmínkách jsou smrtící. Smrt způsobuje zánětlivý nekrotický proces doprovázený mnoha závažnými komplikacemi (včetně sekundární infekce). Vyznačují se též velmi dobrou schopností rozpouštět organické látky, takže snadno pronikají většinou tkanin, materiálů a i kůží. V místě vstupu látky do těla člověka se objevuje začervenání, otok a puchýře. Nejvýznamnějšími zástupci této skupiny jsou yperity a lewisit. Jejich charakteristické vlastnosti a účinky na člověka jsou rozvedeny dále [3].

Sirný yperit (H, HD)



Sirný yperit je nejvýznamnějším představitelem zpuchýřujících látek. V čistém stavu se jedná o olejovitou kapalinu bez vůně. Jeho bod tuhnutí je 14,45 °C. Proto se míchá s balastními rozpouštědly, které bod tuhnutí snižují, nebo s lewisitem v poměru 37:63 (směs HL). V technickém stavu má nažloutlou až hnědočernou barvu a hořčičný zápach. Ve vodě je málo rozpustný. Rychle hydrolyzuje jen rozpuštěný ve vodě [2], [3].

Sesquiyperit (Q)

název: 1,2 bis[(2-chlorethyl)thio]ethan

EC₅₀: 40 mg.min/m³ (perkutánní aplikace)

LC₅₀: 200 mg.min/m³ (při inhalaci) [2]

Sesquiyperit je pevná bezbarvá látka bez zápachu a s pětinasobnou účinností yperitu. Špatně se rozpouští ve vodě a jeho hydrolyza probíhá pomalu [2].

Kyslíkový yperit (T)

název: bis{2-[(2-chlorethyl)sulfanyl]ethyl}ether

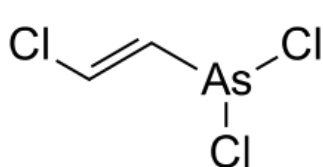
LD₅₀: 20 mg/kg (perkutánní aplikace)

EC₅₀: 1500 mg.min/m³ (perkutánní aplikace)

LC₅₀: 1200 - 1500 mg.min/m³ (perkutánní aplikace) [2]

Kyslíkový yperit vzniká jako vedlejší produkt při výrobě sirného yperitu. Čistý kyslíkový yperit je olejovitá kapalina bez zápachu. Bod tuhnutí má při 10 °C a je lehce těkavý. Ve vodě je nerozpustný, takže u něj neprobíhá hydrolyza [2].

Lewisit (L)



název: 2-chlorovinyl dichloroarsan

LD₅₀: 50 mg (perorální aplikace), 4,5 g (perkutánní aplikace)

EC₅₀: 50 g.min/m³ (perkutánní aplikace)

LC₅₀: není známa [2]

Lewisit je dalším významným zástupcem skupiny zpuchýřujících látek. Čistý lewisit je bezbarvá kapalina bez zápachu, v technickém stavu voní po pelargoniích. Je méně stálý než sirný yperit, ale zato má bod tání v -18 °C [3].

2.1.3.3 Mechanismus toxického účinku

I když byly zpuchýřující látky v minulosti hojně používány, dosud není zcela známý mechanismus toxického účinku. Tyto látky v buňce reagují jako alkylační činidla a jejich účinek je důsledkem několika probíhajících procesů [3], [6].

Prvním procesem, jenž má negativní vliv na buňku, je působení kyseliny chlorovodíkové. Zpuchýřující látky jsou dobře rozpustné v tucích a tím rychle pronikají dovnitř do buňky.

Tam probíhá hydrolýza, jejímž produktem je i kyselina chlorovodíková. Ta mění pH v buňce a tím způsobuje první příznaky porušení buněčných struktur [6].

Zpuchýřující látky interagují s některými aminokyselinami a bílkovinami. Vznikají komplexy se změněnými původními vlastnostmi, které dále nejsou schopny plnit své původní funkce. Při interakci bílkovin se také může stát, že nově vzniklý komplex má jiné imunobiologické vlastnosti a buňka začne produkovat protilátky proti vlastním bílkovinám. To vede k alergizaci organismu [3], [6].

Nejvýznamnějším procesem je reakce zpuchýřujících látek s deoxyribonukleovou kyselinou (DNA). Strukturu DNA tvoří dusíkové báze vzájemně spojené vodíkovými vazbami (tyto vazby nejsou tak silné, dají se snadno porušit, aby mohlo proběhnout dělení DNA). Zpuchýřující látky působí přímo na dusíkové báze, kdy při alkylační reakci dochází k přerušení vodíkových vazeb, což následně vede ke smrti buňky či mutaci. Druhou fází je navázání zpuchýřující látky namísto vodíku, čímž nahradí vodíkovou vazbu pevnou příčnou vazbou. Toto způsobí, že se DNA nemůže dělit a opět nastává smrt buňky [3], [2].

Dalším nežádoucím procesem vyvolaným zpuchýřujícími látkami je inhibice některých enzymů (zejména těch, jež se podílejí na energetickém metabolismu buňky). Také dochází k porušení membránových proteinů a tím pádem k poškození buněčné membrány - do buňky mohou vniknout nežádoucí látky. Tyto reakce zapříčiní narušení buněčných cyklů, což může znovu vést ke smrti buňky [2], [3], [6].

Účinek zpuchýřujících látek je charakteristický dlouhou dobou latence, průběh intoxikace a hojení bývá velmi zdoluhavý. Problémem je, že už v latentním období probíhají již zmíněné mechanismy, a tudíž v těle člověka dochází k nevratným poškozením důležitých tělních funkcí [3].

2.2 Jednoduché detekční prostředky kapalných bojových chemických látek

Chemický průzkum, monitorování a následná kontrola má významné místo v ochraně ozbrojených sil, bezpečnostních sborů, ale i civilního obyvatelstva. Hlavním úkolem je včasné zjištění přítomnosti nebezpečné chemické látky, pak následuje varování ohrožených skupin populace a použití ochranných opatření [10]. K tomuto účelu byly vyvinuty různé detekční prostředky, jejichž funkce je založena na fyzikálních, fyzikálně-chemických a chemických změnách vyvolaných nebezpečnými látkami [11].

Jednou z kategorií detekčních prostředků jsou prostředky jednoduché. Slouží pro rychlou detekci bojových chemických látek v polních podmínkách. Ve většině případů jsou založeny na principu chemických reakcí, při kterých zjišťovaná látka reaguje s činidlem na určitém nosiči. Důsledkem reakce je barevná změna, která se vyhodnocuje vizuálně. Do této skupiny detekčních prostředků patří, mimo jiné, průkazníkové prášky, průkazníkové papírky a pásy. Tyto prostředky mohou být konstruovány pro detekci bojových chemických látek v plynné (páry), ale i v kapalně fázi (kapky, aerosol) [12].

K výhodám jednoduchých detekčních prostředků patří rychlost detekce, nízká cena, malý rozměr a hmotnost. Nároky na použití a na kvalifikaci obsluhy jsou minimální. Na druhé straně nevýhodu představuje nespecifičnost pro zjišťovanou látku a krátká životnost. Dalším faktorem, jež hraje roli, je lidská chyba při vizuálním vyhodnocení výsledku detekce [12].

2.2.1 Historie

Jednoduché detektory na chemické látky se objevily již v 16. století. Pozornost jim však začala být věnována až v průběhu první světové války, kdy se začaly používat a nově vyvíjet bojové chemické látky. Na začátku války byly tyto bojové látky detekovány čichem. Většina tehdy používaných látek měla charakteristický zápach. Speciálně vycvičení vojáci je byli schopni rozpoznat smysly, buď čichem, nebo po podráždění dýchacích cest. Byli proto takticky umístěni tak, aby včas zaznamenali nebezpečí a varovali ostatní. Tím jejich úkol nekončil. V průběhu chemického útoku, kdy všichni měli nasazené ochranné masky, museli kontrolovat přítomnost látky. Tato metoda detekce byla velmi nepřesná a pro vojáky, kteří prováděli čichové testy, při vysokých koncentracích látky nebezpečná. Proto jednotlivé státy

začaly pracovat na různých spolehlivějších detekčních metodách. K nim, mimo jiné, patřil vývoj detektorů fungujících na principu chromogenních reakcí [13].

Jedním z prvních detektorů tohoto typu byla speciální barviva, jež při kontaktu s yperitem měla změnit svou barvu. První z nich vyvinula německá armáda, která je používala natřené na dlouhé tyče před zákopy. Tato metoda nepatřila k nejspolehlivějším. Americká armáda koncept okopírovala a vylepšila. Nové barvivo se při kontaktu s yperitem změnilo ze žluté na červenou. Bohužel tento výzkum nebyl do konce války dokončen [13].

Po první světové válce bylo všem jasné, že způsob boje se navždy změnil. Bojové chemické látky se staly součástí vojenských arsenálů většiny států. S rozvojem technologií byly objeveny nové a nebezpečnější látky, jako například nervově paralytické látky. Tyto látky, nejenže byly smrtící již v malých koncentracích, ale navíc se nedaly včas rozpoznat smysly. Chemické laboratoře jednotlivých armád se začaly více soustředit na rychlý a spolehlivý způsob jejich detekce [5].

Počátkem roku 1941 nastal posun ve vývoji průkazníkové barvy. Na rozdíl od barvy používané během první světové války, bylo použito modré barvivo označené jako B-1, které se změnilo barvu na červenou při kontaktu s kapalným yperitem. Při dalším výzkumu byly k modrému barvivu přidána další barviva. Tento koncept nakonec vedl k vývoji barvy M5 pro kapalně zpuchýřující látky, která byla standardizována v roce 1942. Barva byla olivově hnědá a mohl jí být natřen jakýkoliv povrch. Detekce kapalně zpuchýřující látky probíhala vizuální kontrolou natřeného povrchu, kde se v místě kontaktu s látkou objevila červená skvrna [13].

V roce 1942 britská armáda vyvinula průkazníkový papírek M6. Jednalo se o průkazníkovou barvu M5 aplikovanou na malých kouscích tvrdého papírku. Jednotlivé papírky byly svázané ve formě standardizované brožury. Papírek fungoval stejně jako průkazníková barva M5 na zpuchýřující látky. Po válce bylo zjištěno, že papír je schopný detekovat i kapalně nervově paralytické látky. Původní velikost M6 o průměru 12,7 cm se později ukázala jako příliš velká. V roce 1954 byla standardizována menší verze označená jako M6A1. Ta byla schopna detekovat kromě zpuchýřujících látek i nervově paralytické látky série G. Tento typ průkazníkového papírku se přestal používat až v roce 1996 [13].

Ve stejné době se začala používat i detekční křída M7. Používala se v případech, kdy barva B-1 nebyla k detekci vhodná. Obsahovala červené barvivo, díky němuž se při kontaktu se zpuchýřujícími látkami z růžové barvy změnila na modrou. Další verze této křídly byla M7A1, jež se začala používat o 7 let později, a mohla detekovat jak zpuchýřující, tak nervově paralytické látky [13].

Další generace jednoduchých detekčních prostředků přišla v roce 1963, kdy v Kanadě vyrobili průkazníkový papírek M8. Ten byl schopen detekovat jak zpuchýřující látky za vzniku červené skvrny, tak i nervově paralytické látky ze série G žlutou skvrnou a nově i typu V tmavě modrou skvrnou. Barevná tabulka na vnitřní straně brožury s papírky obsahovala barevné spektrum pozitivních reakcí na dané látky. Jediný problém papírku byl ten, že byl falešně pozitivní na některé jiné kapaliny. Kromě Spojených států používala M8 většina zemí NATO [13].

V průběhu vývoje těchto prostředků se zkoumal koncept detekčního papírku, který by mohl být připojen k uniformě vojáka. Na základě několikaletého výzkumu vznikl průkazníkový papírek M9, který byl smotán v kotoučích a jednotlivé papírky se z něj odtrhávaly. Indikační složkou papírku bylo nejprve barvivo B-1. Avšak po několika testech bylo zjištěno, že barvivo B-1 je mutagenní a možná karcinogenní. Průkazníkový papír M9 byl nejprve schválen a poté bylo barvivo B-1 nahrazeno jiným, zdraví neškodným [13].

2.2.2 Průkazníkové prášky

Průkazníkové prášky jsou nejjednodušší průkazníkové prostředky jednak kvůli principu, složení, výrobě, ale i díky způsobu použití. Jejich hlavní využití bylo ke zjišťování kontaminace povrchů, jak terénu, tak terénních předmětů. Tímto způsobem byly hojně využívány až do zavedení nervově paralytických látek, u nichž dochází k nižší kontaminaci terénu než u dříve používaných látek. Z tohoto důvodu se v 60. letech od používání průkazníkových prášků upustilo [10].

Jednalo se o suché, obvykle slabě zbarvené prášky. Skládaly se ze dvou hlavních složek – křemelinové moučky, nebo jiného inaktivního nosiče, a indikační složky, kterou bylo organické barvivo (např. methylerveň). Detekce byla založena na principu rozpustnosti organických barviv v kapalných bojových látkách, které vyloučily z prášku barevnou indikační složku, která byla v pevném stavu maskována nosičem. Tímto způsobem došlo

ke zbarvení prášku (viz tabulka 2). Barevná změna se neprojevila ihned, při čerstvém zamoření trvalo půl až dvě minuty, než došlo k reakci. Při starším zamoření reakce proběhla po deseti až patnácti minutách [11].

Tabulka 2 - zbarvení některých průkaznickových prášků s vybranými bojovými chemickými látkami

Látka	Typy průkaznickových prášků			
	A 41 (žlutý)	A 42 (světle hnědý)	IP 1 (růžový)	IP 2 (světle růžový)
Yperit	červená	červená	červená	hnědočervená
Dusíkatý yperit	oranžově- červená	oranžově- červená	oranžově- červená	oranžová
Lewisit	modrofialová	modrofialová	fialová	světle fialové

Způsob detekce bojových chemických látek byl u některých prášků odlišný. Principem byla chemická reakce látky s indikační složkou prášku. Jedním z příkladů může být prášek obsahující jako indikátory jodid palladnatý a p-dimethylaminobenzylidenrhodanin. V kontaktu s kapalným yperitem vytvořil jodid palladnatý adiční sloučeninu, tím se převedl na rozpustnou formu a reagoval s p-dimethylaminobenzylidenrhodaninem za tvorby červeného komplexu [11].

Výhodou těchto prášků byla jednoduchost ve výrobě, složení i způsobu použití. Nevýhodou byla nespecifičnost reakcí s bojovými chemickými látkami. S prášky barevně reagovaly i jiné látky, které se mohly nacházet v terénu a na předmětech, např. benzín, olej, nafta apod. Proto bylo nutné při pozitivním výsledku na bojovou chemickou látku výsledek ověřit ještě jiným detekčním prostředkem [11].

2.2.3 Průkaznickové papírky a pásy

Průkaznickové papírky jsou další z řady jednoduchých detekčních prostředků a v dnešní době v polních podmínkách nejčastěji používané ve většině moderních armád. V průběhu let byly vyvinuty různé typy, počínaje těmi nejjednoduššími, jež pouze zviditelňují kapičky málo těkavých bojových chemických látek. Dalším stupněm jsou typy papírků fungujících

na principu selektivních kolorimetrických reakcí. Vrchol představují papírky a pásy, které detekují nervově paralytické látky na principu inhibice cholinesterázy [10].

Tak jako průkazníkové prášky, slouží i průkazníkové papírky a pásy ke zjišťování kontaminace povrchů, ale též k včasnému rozpoznání nebezpečné látky sedimentující z primárního oblaku [10]. Při kontaktu s takovouto bojovou chemickou látkou změní papírek v místě styku s látkou barvu (viz tabulka 3). S parami látek nereagují vůbec. Existují výjimky, kde se reakce s parami látek projeví, ale až při vysoké koncentraci a po delší době. V polních podmínkách se využívají typy papírků, kde ze způsobu reakce lze rozlišit jednotlivé látky [11]. Příkladem standardního typu průkazního papírku vyráběného v České republice je PP-3 (CALID-3), který koncepčně odpovídá již zmiňovanému prostředku M8. Jednotlivé papírky jsou svázané do malého sešitu, kde na zadní straně je zobrazena paleta barev, jež vznikají při reakcích s bojovými chemickými látkami [10].

Tabulka 3 - zbarvení některých průkazních papírků s vybranými bojovými chemickými látkami

Typy průkazních papírků	Látka		
	Yperit	Dusíkatý yperit	Lewisit
Kongočerveň (žlutý)	červená	červená	červená
Dimethyl. žluť (světle hnědý)	oranžově-červená	oranžově-červená	oranžově-červená
Sudan. červeň (růžový)	modrofialová	modrofialová	fialová
Krystal. violet (světle růžový)	tmavě fialová	tmavě fialová	zelenomodrá

Jak už bylo zmíněno výše, speciální typy průkazních papírků a pásek fungují na principu inhibice acetylcholinesterázy. Nejlepší typ z této skupiny představuje detektor DETEHIT. Jedná se o pásku z textilní tkaniny na jejímž jednom konci je aplikován enzymový preparát (obsahující acetylcholinesterázu), kde probíhá inkubace s testovanou látkou. Na druhém konci je nanášeno Ellmanovo činidlo a acetylcholin. Detekce se uskutečňuje přiložením obou konců k sobě. Ellmanovo činidlo reaguje s hydrolyticky uvolněným thiocholinem za vzniku žlutého produktu. Při přítomnosti inhibitoru (nervově paralytické

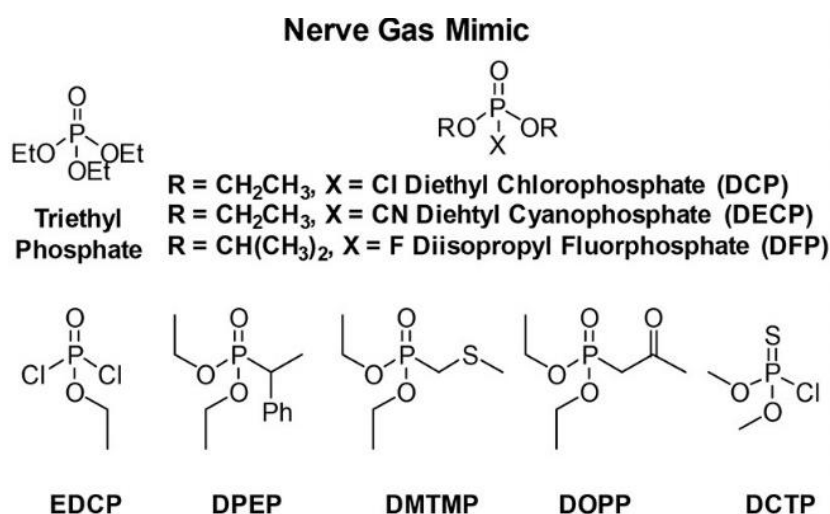
látky) k barevné změně nedochází [10]. Průkazníkové papírky se využívají k rychlé orientační detekci bojových látek. Pozitivní výsledek je vždy nutné ověřit jinými detekčními prostředky [11].

2.3 Nové technologie v detekci kapalných bojových chemických látek

Extrémní toxicita a snadná dostupnost především nervově paralytických látek způsobila zvýšení poptávky po vývoji účinných systémů pro jejich detekci. Kromě tradičních platforem používaných k tomuto účelu se dostává zvýšené pozornosti různým sensorům využívajícím povrchové akustické vlny (SAW), enzymy, nanočástice (např. uhlíku) nebo sensorům založených na bázi chromoforu [14].

2.3.1 Chemosenzory nervově paralytických látek

Následující podkapitola je věnována chemosenzorům na bázi chromoforu, které mají potenciál pro budoucí využití. Tyto chemosenzory fungují na základě chemické reakce s cílovými analyty doprovázené změnou původního zbarvení (často i fluorescencí). Aby se vyhnulo přímému použití extrémně toxických nervově paralytických látek v laboratorním výzkumu, obvykle se jako modelové sloučeniny používají méně toxické a méně perzistentní simulanty nervově paralytických látek (viz obrázek 2), jako je například diethylchlorfosfát (DCP) a diethylkyanfosfát (DECP) [14].



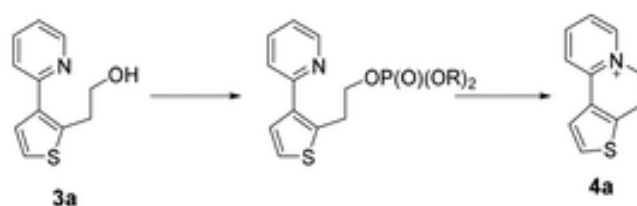
Obrázek 2 – simulanty nervově paralytických látek [14]

Koncepce chemosenzorů byla použita k vytvoření nástrojů pro vizuální detekci kapalných bojových látek. Těmito nástroji se stala kolorimetrická pole. Tyto jednoduché prostředky jsou schopny v reálném čase a za nízkou cenu okamžité detekce nebezpečných látek, zároveň

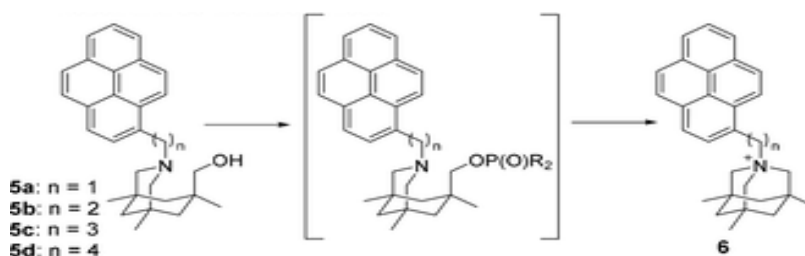
disponují vysokou úrovní selektivity a citlivosti. Představují možnou budoucnost v detekci kapalných bojových chemických látek v polních podmínkách [15].

1) Chemosenzory založené na principu hydroxylové aktivace

Chemosenzory založené na principu hydroxylové aktivace mohou fungovat na konceptu intramolekulární cyklizace tvorbou barevného nebo vysoce fluorescenčního produktu (viz obrázek 3 a obrázek 4) [16], [17].



Obrázek 3 - ukázka funkce chemosenzoru s intramolekulární cyklizací [16]



Obrázek 4 – další ukázka funkce chemosenzoru s intramolekulární cyklizací [17]

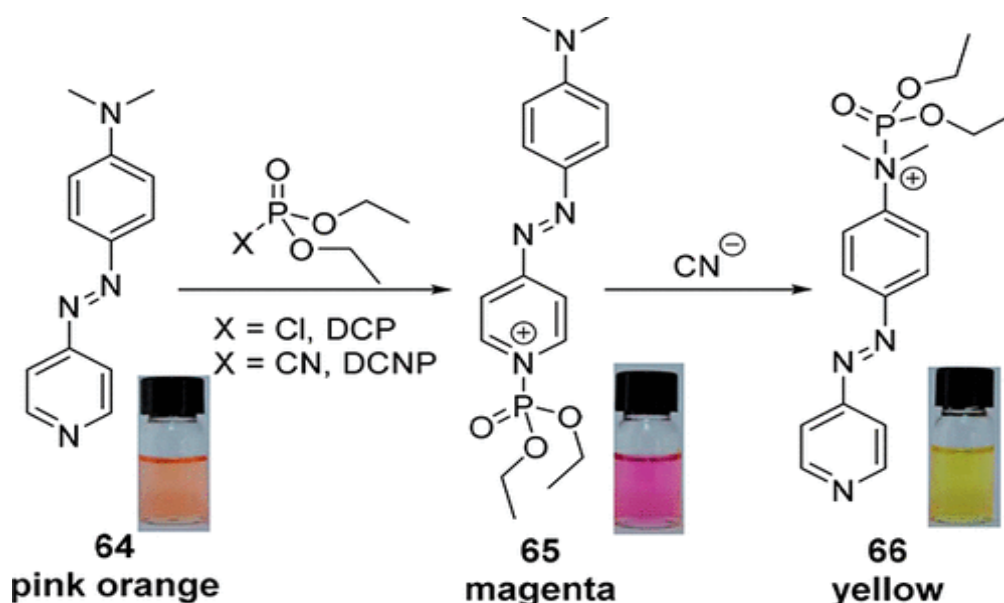
Výše popsané způsoby detekce, z nichž všechny využívají vysokou reaktivitu nervově paralytických látek s alkoholy, mají velikou výhodu ve vysoké citlivosti a selektivitě [14].

Na podobném principu funguje druhá skupina nově syntetizovaných chemosenzorů, které obsahují hydroxylovou skupinu, např. 2-(2-(N, N-dimethylamino)fenyl)-ethanol. Na rozdíl od předchozích chemosenzorů disponují schopností barevnou změnou detekovat nervově paralytické látky v plynné fázi a vodného roztoku [18].

Kolorimetrické chemosenzory s velkým potenciálem pro praktické využití vznikly spojením reakční skupiny 2-(2-(N, N-dimethylamino)fenyl)ethanolové skupiny s BODIPY (komplex boru s dipyromethenem). Za přítomnosti nervově paralytické látky dochází k barevné změně (z fialové/modré na růžovou) a pozoruhodnému zvýšení intenzity fluorescence [19].

2) Chemosenzory založené na principu N-aktivace

Hlavním strukturálním prvkem chemosenzorů na bázi N-aktivace je pyridin. Při detekci nervově paralytické látky probíhá s chemosenzorem reakce, kdy se fosfor v nervově paralytické látce naváže na dusík obsažený v pyridinovém cyklu. Tím dochází ke změně fluorescenční emise produktu nebo ke změně zbarvení. Příkladem může být chemosenzor (viz obrázek 5), který při reakci s nervově paralytickou látkou mění kromě fluorescence i zbarvení z bledě oranžové na purpurovou. Tento chemosenzor je schopný detekovat také tabun. Při fosforylaci pyridinu tabunem (nebo jiným fosfátem obsahujícím CN) se uvolňuje kyanidový anion, jenž následně katalyzuje migraci fosfátové skupiny z pyridinového dusíku na anilínový dusík, doprovázenou změnou emisní barvy na žlutou [20].

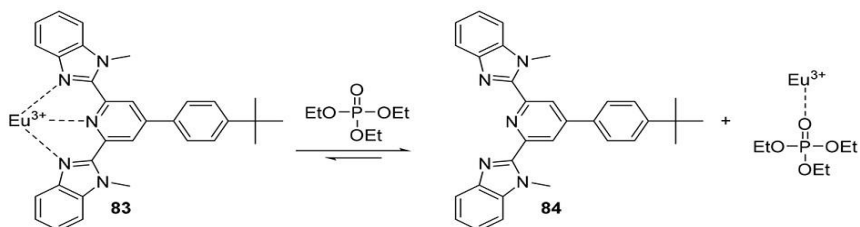


Obrázek 5 - příklad reakce N-aktivace v chemosenzoru nervově paralytickou látkou [20]

3) Chemosenzory na bázi kovových iontů

Detekce nervově paralytických látek chemosenzory na bázi kovových iontů probíhá odlišně než u výše zmíněných chemosenzorů. Při chemické reakci dochází ke ztrátě vnitřní fluorescence, kterou doprovází odštěpení kovových iontů nervově paralytickou látkou. Jedny z činidel, jež se používají do těchto chemosenzorů, jsou lanthanoidové komplexy. Jejich výhodou jsou dlouhotrvající excitované stavy a intenzivní fluorescence. Příkladem takového chemosenzoru je komplex 2,6-bis(1-methylbenzimidazolyl)pyridinu a Eu³⁺. Při reakci

s triethylfosfátem (viz obrázek 6) dochází ke snížení fluorescence a rovněž k výrazné změně barvy na modrou [21].

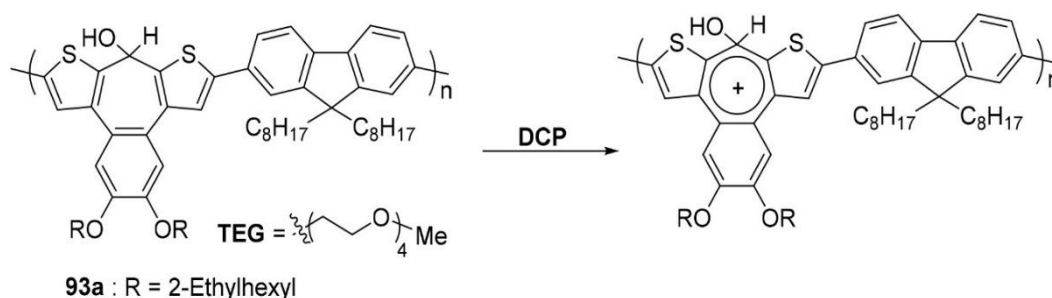


Obrázek 6 – mechanismus reakce kovového komplexu Eu^{3+} s triethylfosfátem [21]

4) Chemosenzory nervově paralytických látek na bázi polymerů

Kvůli vyšší detekční citlivosti na nervově paralytické látky byly syntetizovány polymerní chemosenzory. Prvním syntetizovaným chemosenzorem byla sloučenina na bázi polydiacetyleny (PDA), který využívá aldoximovou skupinu pro selektivní, vysoce citlivou (nízké detekční limity) a rychlou detekci nervově paralytických látek. Jiný nově syntetizovaný chemosenzor na bázi velmi rozvětveného polymeru obsahuje terpyridinové jednotky konjugované s kopolymerem s vysokým podílem fluoropyrenu [22], [23].

Dalším typem je senzor obsahující polynorbornenové a 8-hydroxychinolinové skupiny. Po přidání DCP k roztoku nastanou spektroskopické změny, jež jsou pravděpodobně výsledkem intramolekulární přesmykové reakce. Polymerní formou lze potáhnout filtrační papír. Jiný nový polymerní senzor (viz obrázek 7) obsahuje methoxy-substituované dithienobenzotroponové monomery. V přítomnosti DCP dochází k fosforylaci a ionizaci za vzniku vysoce rezonančně stabilizovaného tropylliového kationtu. Při tom nastávají značné spektroskopické a kolorimetrické změny (z bezbarvé na jasně modrou barvu) [24].

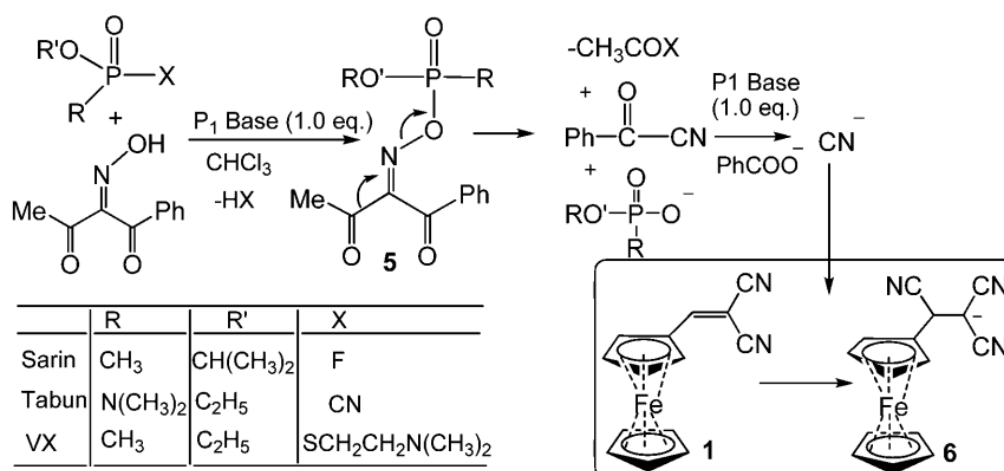


Obrázek 7 – polymerní chemosenzor obsahující methoxy-substituované dithienobenzotroponové monomery v reakci s DCP [24]

2.3.2 Multianalytická metoda detekce nervově paralytických látek

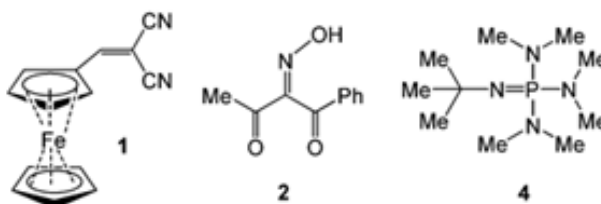
V současnosti je velká pozornost věnovaná výzkumu nových jednoduchých chromogenních detektorů. Avšak většina těchto nových metod je zkoušena na simulantech nervově paralytických látek, nikoli na nervově paralytické látky samotné. Nová multianalytická metoda pro selektivní chromogenní detekci všech hlavních nervově paralytických látek byla vyzkoušena i na reálných nervově paralytických látkách s vizuální detekcí v reálném čase s dolní hranicí detekce pod hodnotou LD₅₀. Jako multianalytické činidlo bylo použito ferrocenylové barvivo [25].

Princípem metody je odštěpení nukleofilu (jako je např. CN) z produktu při reakci nervově paralytické látky s vhodným činidlem, který následně interaguje s elektrofilním chromogenním barvivem, čímž se změní optické vlastnosti barviva (z purpurové na bezbarvou). Princíp reakce je zobrazen na obrázku 8 [25].



Obrázek 8 – chromogenní reakce nervově paralytických látek s multianalytickým činidlem [25]

Činidlem, které reaguje s nervově paralytickými látkami za vzniku kyanidových iontů, může být diketooxim. Z tohoto důvodu byly zkoumány tyto látky (viz obrázek 9): 1,1-dikyanovinyl-2-ferocen jako chromogenní barvivo (1), P1-t-Bu (4) jako nenukleofilní báze a fenylbutan-1,2,3-trion-2-oxim (2) [25].



Obrázek 9 – složky multianalytického činidla [25]

Testovací roztok reagoval (viz obrázek 10) se sarinem, tabunem a VX, kdy bylo barvivo vyběleno. S acetylchloridem, se sírným a s kyslíkatým yperitem roztok nereagoval vůbec [25].



Obrázek 10 – chromogenní reakce testovacího roztoku (1) (zleva) s tabunem, sarinem, VX, acetyl chloridem, sírným yperitem, kyslíkatým yperitem [25]

2.3.3 Chemosenzory zpuchýřujících látek

Kvůli nebezpečnosti zpuchýřujících látek, atraktivitě jejich používání a absenci účinných antidot výzkum v oblasti detekce stále pokračuje. I když se větší pozornost věnuje nervově paralytickým látkám, chemici z celého světa se stále snaží vyvinout ideální detekční prostředek i pro zpuchýřující látky. Doposud používané průkazníkové papírky jsou relativně málo citlivé a málo selektivní. Proto je příprava vysoce specifického, snadno použitelného a cenově výhodného detekčního prostředku zpuchýřujících látek stále důležitým cílem [26].

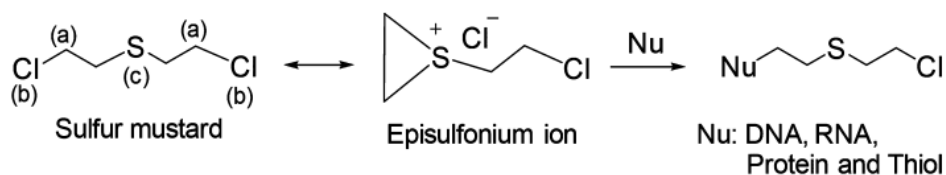
Jako tomu je při vývoji a testování detektorů nervově paralytických látek, i v tomto případě se na otestování funkčnosti detektorů používají simulanty bojových chemických látek. Nejčastěji používaný je simulant sírného yperitu 2-chlorethylethylsulfid (CEES) nebo kyslíkatého yperitu 2-chlorethylethylether (CEEE) (viz obrázek 11) [26].



Obrázek 11 - vzorce simulantů zpuchýřujících látek [26]

Sírné a dusíkaté yperity vděčí za svou toxicitu svým dispozicím k alkylačním reakcím. Každý 2-chlorethylový postranní řetězec sírného yperitu podléhá intramolekulární cyklizaci s uvolněním chloridového iontu. Meziproduktem je ethylen sulfoniový kation, který

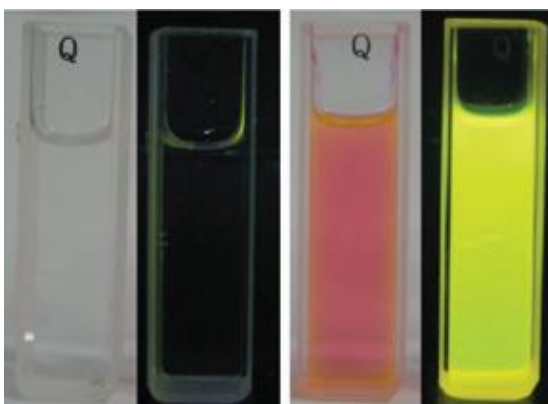
okamžitě reaguje s nukleofily jako je DNA, RNA, proteiny a dalšími molekulami (viz obrázek 12) [27].



Obrázek 12 – příklad alkylační reakce DNA, RNA, proteinu a thiolu sírným yperitem, kde jako meziprodukt vzniká ethylen sulfoniový kation [28]

V roce 2014 byl vyvinut nový chemosenzor zpuchýřujících látek založený na tandemové S-alkylaci s následnou desulfurační reakcí rhodaminthioamidu. Chemodosimetr je vysoce selektivní pro potenciální alkylační činidla DNA [27].

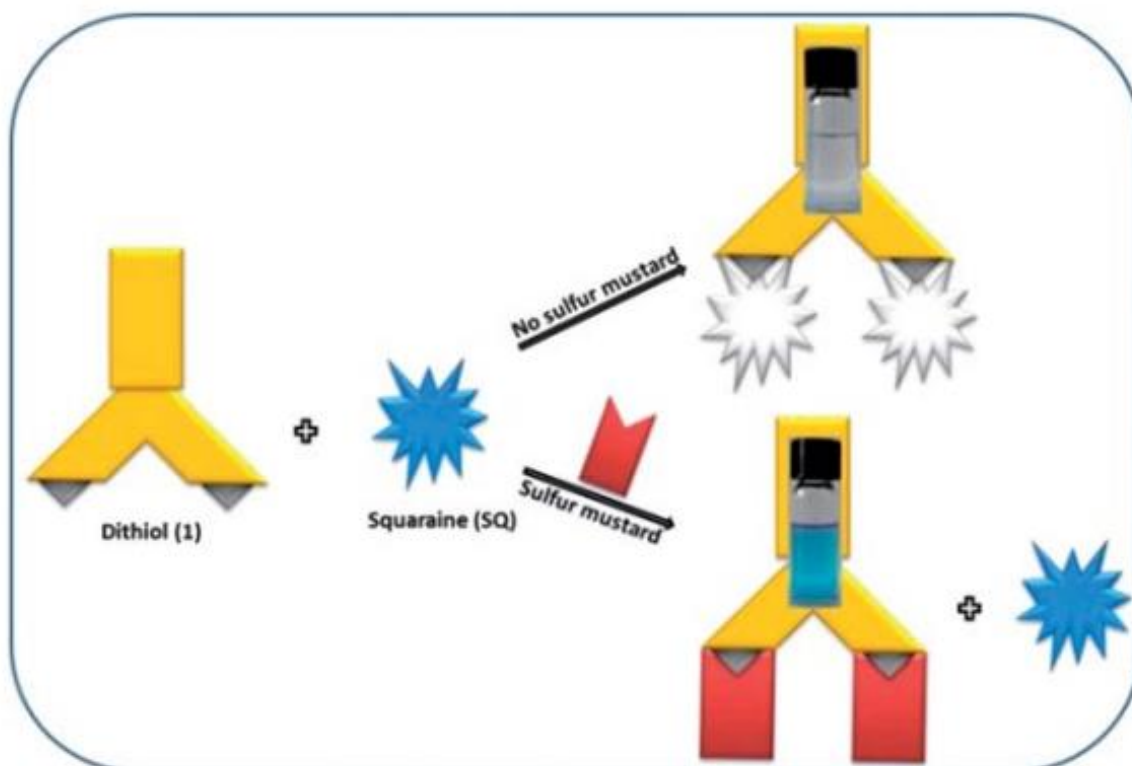
Chemosenzor funguje na principu S-alkylace thioamidu sírným yperitem. Navržen byl na základě dobře známé reakce sírného yperitu s vodným roztokem thiomocoviny, jejímž produktem je isothiuroniová sůl. Jako základ pro syntézu činidla bylo zvoleno vysoce fluorescenční barvivo rhodamin 6G. Reaktivita syntetizovaného chemosenzoru byla testována v kombinaci s různými rozpouštědly, ale zvýšení fluorescence a zbarvení bezbarvého roztoku bylo pozorováno pouze u směsi methanolu a chloroformu (4:1). Tato kolorimetrická i fluorogenní reakce je zobrazena na obrázku 13 [27].



Obrázek 13 – kolorimetrická a fluorogenní reakce chemosenzoru v roztoku methanol/trichlormethan (4:1) – zleva samotný roztok, při reakci se sírným yperitem [27]

Chemosenzor, kromě sírného yperitu, úspěšně detekoval jeho vyšší analog bis-1,5-(2-chlorethylthio) pentan i dusíkaté yperity (HN1, HN2, HN3). Taktéž se prokázalo, že je vysoce selektivní, výsledky detekce alkylbromidů a alkyljodidů byly negativní [27].

Další vysoce selektivní, chromogenní a fluorogenní chemosenzor pracuje na principu kombinace dithiolu a squarainového barviva. Dithiol reaguje se sírným yperitem a squarainové barvivo (SQ) poskytuje vizuální a spektroskopickou změnu reversibilní reakcí s thiolem. V nepřítomnosti sírného yperitu reaguje dithiol se squarainovým barvivem a dochází k bělení barviva. Naopak v přítomnosti sírného yperitu, dithiol reaguje právě s yperitem, a chromogenní vlastnosti barviva zůstávají zachované. Princip reakce je znázorněn na obrázku 14 [26].



Obrázek 14 - princip detekce sírného yperitu chemosenzorem na bázi dithiolu a squarainového barviva, kde vpravo nahoře je znázorněn produkt reakce bez sírného yperitu, dole produkt vzniklý po reakci se sírným yperitem [26]

Tento chemosenzor je schopný detekovat sírný yperit, na kyslíkatý yperit, na nervově paralytické látky a další elektrofilní činidla nereaguje [26]. Na podobném principu S-alkylace jako předchozí chemosenzory funguje i následující, jenž obsahuje 3,6-bis(dimethylamino)-9(10H)-akridinthionový receptor a indikátor v jedné molekule. Princip chemosenzoru vychází z reakce elektrofilního ethylen-sulfoniového kationtu, meziproductu sírného yperitu, v ionizujícím rozpouštědle s dobrým nukleofilem jako je thiolový anion akridinthionu. Při navrhování senzoru bylo základní myšlenkou přerušit konjugaci v rámci indikátoru začleněním nukleofilu síry. Při kontaktu se sírným yperitem se ethylen sulfoniový kation naváže v indikátoru právě na vazební místo síry, takže dochází

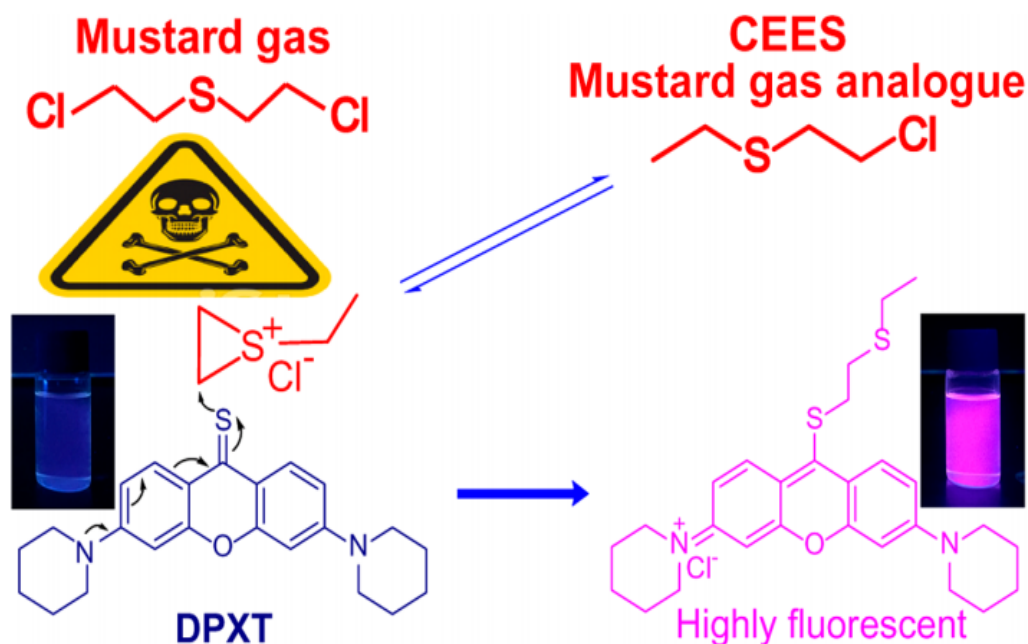
k obnově konjugace a chemosenzor získává své původní vlastnosti. Dochází ke změně barvy ze žluté na oranžovou a ke zvýšení fluorescence. Reakce je znázorněna na obrázku 15 [28].



Obrázek 15 - reakce 3,6-bis(dimethylamino)-9(10H)-akridinthionu se sirným yperitem [28]

Tento chemosenzor lze snadno připravit, je velmi citlivý a selektivní. Nereaguje s jinými alkylačními činidly, ani s nervově paralytickými látkami. Navíc byl tento chemosenzor použit nejen ve formě roztoku, ale také aplikovaný na nosiči, přičemž jeho schopnost detekce zůstala zachována [28].

Následující nově vyvíjený chemosenzor DPXT, tj. 3,6-di(piperidin-1-yl)-9H-xanten-9-thion, je pouze fluorescenční. Při nukleofilní reakci se sirným yperitem dochází k vyzáření intenzivní růžové fluorescence (viz obrázek 16) [29].



Obrázek 16 - nukleofilní reakce DPXT se sirným yperitem [29]

2.3.4 Přehled současného stavu kolorimetrických polí

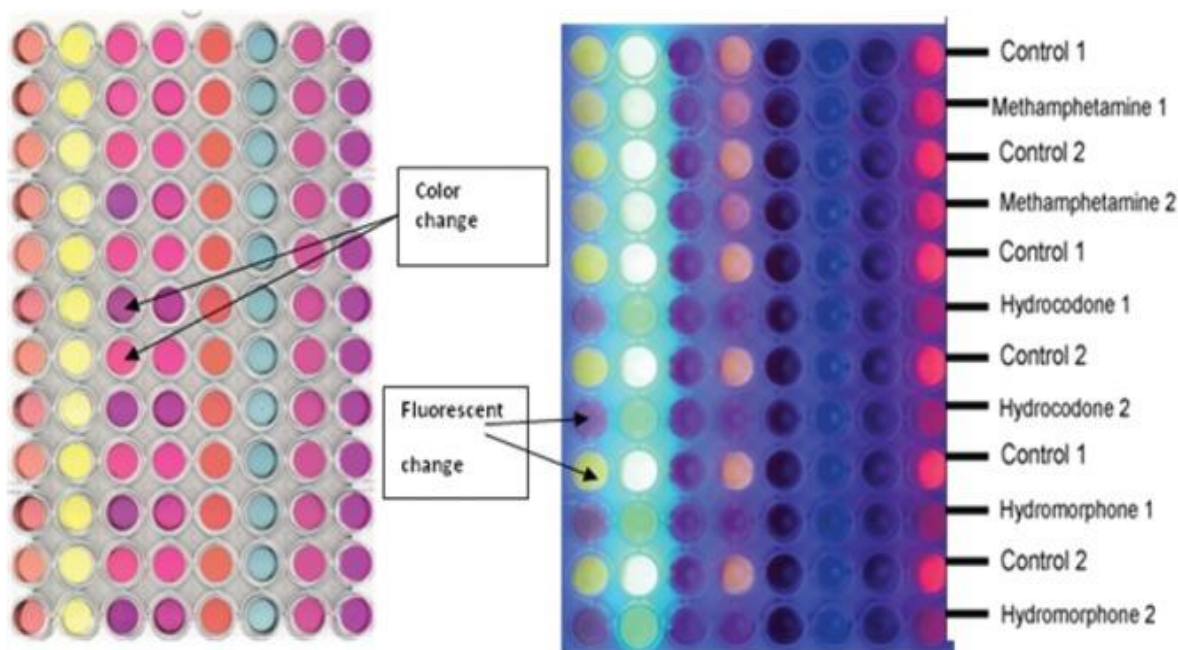
Kolorimetrická detekční pole představují nově vznikající technologii pro mobilní detekci a identifikaci chemikálií. Nespornou výhodou tohoto typu detekce je rychlost, jednoduchost provozu, přenositelnost a dostupnost pro detekci neznámých analytů. Z výše zmíněných důvodů představují kolorimetrická pole atraktivní alternativu k mnohým, již existujícím technikám detekce [15].

Kolorimetrická pole se vyrábějí ve dvou formách – kapalně a ve formě s pevným nosičem. Obvykle se skládají z více barviv (od 3 do 40) uspořádaných ve dvourozměrné mřížce. Při interakci s analyty dochází ke změnám barev. Barevné etalony slouží k analýze a identifikaci dané látky. Detekce je založená na vyhodnocení kombinace odezvy jednotlivých senzorů (barviv) [15].

Některé změny barev jsou způsobeny molekulárními interakcemi včetně reakcí přenášejících vodík a interakcí π - π . Další potenciální interakce mezi senzory a analyty zahrnují Lewisovy kyseliny a zásady, vodíkové vazby a dipól-dipolové interakce. Díky řadě senzorů, které využívají různé interakce s analyty, se zlepšuje všestrannost sensorového pole. Výběr senzorů může zahrnovat také kritéria jako je rozpustnost, stabilita, cena, toxicita a rozsah změny barvy [15].

Senzorová pole obvykle obsahují indikátory pH, které reagují s kyselinami a bázemi stejně jako dalšími třídami sloučenin. Kromě indikátorů pH byly použity i další třídy senzorů, jako jsou metaloporfyriny, solvatochromní barviva, redoxní indikátory, kovové soli a nanočástice. Některá pole zahrnují také senzory, které reagují se specifickou skupinou molekul, jako jsou druhy obsahující dusík nebo síru. V případě organofosforových nervově paralytických látek, byly do polí přidány kolorimetrické senzory molekul na bázi triarylalkoholu nebo molekul, které mohou být cyklizovány za vzniku kvartérních aminů. Pro detekci dalších bojových chemických látek byly použity senzory na bázi azobarviv. [15].

Kapalná pole se zpravidla připravují na 96jamkovou desku (viz obrázek 17). V tomto případě je na sloupcích rozmístěno osm sensorů, jež byly použity k detekci změn barvy a fluorescence při přidání metamfetaminu, hydrokodonu a hydromorfonu. Přestože se tento přístup s použitím tekutých polí používá k detekci více než 200 analytů, k provedení detekce je zapotřebí rozpouštědel a případně dalších látek, což je nepraktické pro používání v terénu [15].



Obrázek 17 – kapalná kolorimetrická pole zobrazující změny v barvě (vlevo) a fluorescenci (vpravo) za přítomnosti různých vzorků. Pro identifikaci analytů lze použít srovnání s kontrolním vzorkem vody. [15]

Naopak pevná pole (viz obrázek 18) se připravují zabudováním snímacích barviv a pigmentů na pevné nosiče, jako je nylon, papír a nitrocelulóza. Vzhledem k tomu, že tyto testy nevyžadují manipulaci s kapalinami a pipetování chemosenzorů a analytů, jsou uživatelsky příjemnější a v terénu lépe využitelné [15].



Obrázek 18 - příklad pevného pole se čtyřmi senzory [15]

K analýze změn barev a identifikaci neznámé látky je zapotřebí použít technologie, které dokáží snímat a vyhodnotit kolorimetrická pole. K tomuto účelu slouží CCD kamery, desktopové skenery, přenosné optické přístroje, a dokonce i smartphony. Vzhledem k velkému rozšíření smartphonů v populaci, se začalo uvažovat o jejich hromadném využití v terénu a postupné nahrazení dostupné detekční techniky. Kromě toho, že jsou smartphony uživatelsky přívětivé, hospodárné a snadno přenositelné, tak nevyžadují mnoho technického know-how. Výzkumné skupiny vyvinuly vlastní aplikace, které sbírají a zpracovávají obrázky na smartphonech bez potřeby počítače. Značné úsilí se teď věnuje vývoji aplikací a zařízení pro analýzu barev, které umožňují integraci kolorimetrických polí se smartphony a tablety [15].

3 CÍL PRÁCE A HYPOTÉZY

Cílem této diplomové práce bylo analyzovat a vyhodnotit nejnovější poznatky v oblasti jednoduchých detektorů kapalných bojových chemických látek, založených na vizuálním vyhodnocení (pouhým okem) barevných změn, a přinést i některé vlastní experimentálně podložené poznatky. Během zpracovávání diplomové práce jsem měla možnost seznámit se s výsledky ještě stále (do konce roku 2019) probíhajícího projektu bezpečnostního výzkumu VI20172019101 Ministerstva vnitra ČR, který se zabývá experimentálním vývojem vysoce selektivních detekčních papírků na zpuchýřující a nervově paralytické látky. Jedním z cílů mé spolupráce v rámci tohoto projektu byl osobní podíl na experimentálním ověření rušivých vlivů organických rozpouštědel a některých jiných průmyslových chemikálií na funkci vyvíjených detekčních papírků, jakožto i porovnání těchto výsledků se současným stavem, konkrétně s průkazníkovou páskou PP-3.

Pro tuto diplomovou práci byly stanoveny následující hypotézy:

Hypotéza 1: Nově syntetizované chemosenzory používané dosud k detekci plynů a par bojových chemických látek jsou vhodné i pro detekci v kapalně fázi.

Hypotéza 2: Průkazníkové papírky připravené na základě funkčních chemosenzorů budou selektivnější oproti detekčnímu papírku PP-3.

4 METODIKA

Teoretická část diplomové práce byla řešena formou rešerše domácích i zahraničních literárních pramenů, zabývajících se metodami jednoduché detekce bojových chemických látek (přednostně nervově paralytických a zpuchýřujících), jejich analýzou a vyhodnocením.

Praktická část byla pojata experimentálně. V rámci diplomové práce byly provedeny dvě základní skupiny experimentů – (1) testování rušivých vlivů na detekčních papírcích připravených při řešení projektu bezpečnostního výzkumu V120172019101 Ministerstva vnitra ČR, (2) testování rušivých vlivů na standardním průkazníkovém papírku PP-3. Rušivé vlivy byly testovány všemi základními typy organických rozpouštědel (polární, nepolární, aprotické) a některými toxicky významnými průmyslovými chemikáliemi. Výsledky experimentů byly doloženy fotodokumentací, která byla zpracována a vyhodnocena v kapitolách 5.4 Experimentální testování rušivých vlivů a 5.5 Experimenty působení rušivých vlivů na PP-3.

Protože cílem těchto experimentů bylo zjistit, jak jsou nově připravené papírky selektivní oproti standardnímu průkazníkovému papírku PP-3, jednotlivé výsledky byly vzájemně komparovány a diskutovány.

5 VÝSLEDKY

Tato kapitola je věnována dosavadním výsledkům projektu bezpečnostního výzkumu Ministerstva vnitra ČR nazvaného Nové detekční pásky ke zjištění kapalných aerosolů bojových chemických látek a jiných toxických sloučenin (VI20172019101), a výsledkům, kterých jsem při plnění zadání diplomové práce a na podporu tohoto projektu osobně dosáhla. Projekt běží od roku 2017 a koncem roku 2019 bude ukončen. Jeho řešiteli jsou firma ORITEST spol. s r.o. a Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany (SUJCHBO) v Kamenné. Hlavním cílem projektu je vyvinout nové typy detekčních pásek k detekci kapalných trvalých bojových chemických látek, které zároveň bude možné průmyslově vyrábět a nahradí v současnosti používaný průkazníkový papírek PP-3 [30].

Aby bylo dosaženo zlepšení vlastností detekční pásky oproti PP-3, musí nově vyvinutá páska splňovat tyto parametry:

- 1) vhodně vybraná matrice, jež pozitivně ovlivní barevný indikační efekt,
- 2) fyzikální nebo chemická úprava matric zlepšující selektivitu detekce,
- 3) schopnost detekce dalších látek, které dosud nebyly detekovatelné PP-3,
- 4) vizuální kontrola výsledku, vyhodnocení velikostí kapek a hustoty zamoření [30].

5.1 Matrice

V první fázi projektu se řešitelé zaměřili na výběr vhodných matric. Byly zkoumány 3 druhy materiálů – nanovlákněné vrstvy, filtrační materiály a mechanicky vysoce odolné materiály. Důležité faktory, které při posuzování nejvhodnějších matric hrály významnou roli, byla odezva na kontakt s kapalnými toxickými látkami, možnosti úprav jejich povrchu a praktická upotřebitelnost [31].

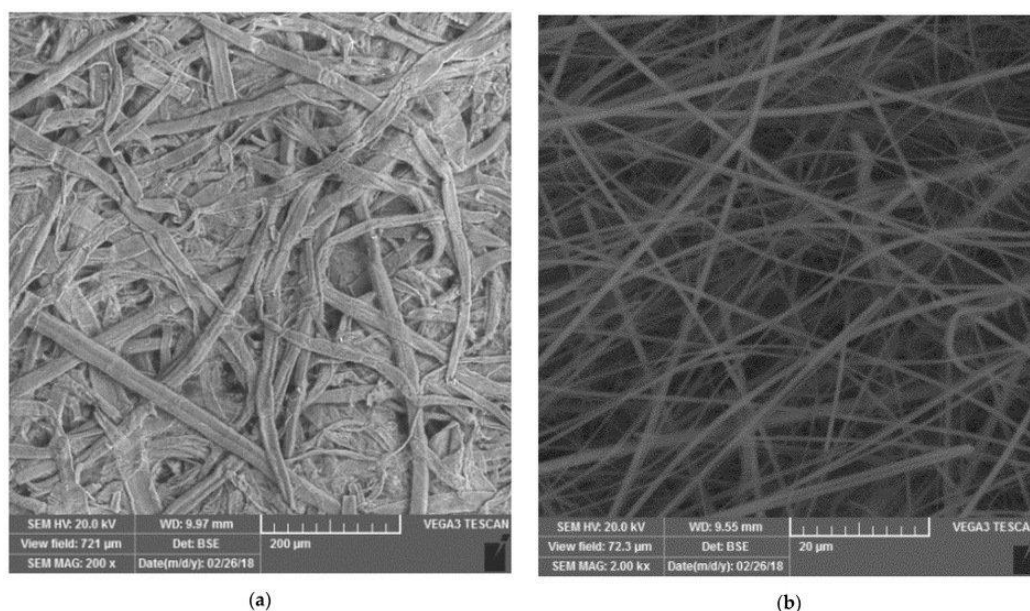
1) Nanovlákněné vrstvy

Studium nanovlákněných vrstev bylo zaměřeno na polymery v nanovlákněných vrstvách na textilním podkladu, především materiály připravené z polyvinylacetátu, polyamidu, polyvinylbutyralu a polyvinylidenfluoridu. Hodnocené materiály disponovaly vysokou sorpční kapacitou a tvorbou výrazných barevných efektů po aplikaci činidel. Žádný z těchto materiálů nesplňoval podmínku mechanické odolnosti pro praktické využití [31].

2) Filtrační materiály

Filtrační materiály na bázi celulózy jsou v současnosti běžně používány k výrobě detekčních pásek. Při vhodné úpravě na kompozit bylo dosaženo lepších vlastností celulózy k použití jako matrice.

Jako další vhodné materiály se ukázaly filtrační materiály ze skelných vláken. Tyto materiály umožňují dosáhnout vyšší stability činidel a lepší barevný kontrast, než je tomu u celulózy (rozdílné struktury materiálů jsou zobrazeny na obrázku 19). Těž disponují vysokou sorpční kapacitou [31].



Obrázek 19 – snímky pořízené elektronovým mikroskopem SEM zobrazují (a) strukturu celulóзовého papíru (rozlišení 200 ×) a (b) papír ze skleněných vláken (rozlišení 200 ×) [31]

3) Mechanicky odolné materiály

Pro praktické využití detekčních pásek se předpokládá vysoká mechanická odolnost matric. Z tohoto důvodu se do výběru vhodných kandidátů dostaly mechanicky vysoce odolné materiály jako je bavlna a přírodní hedvábí [31].

Po sérii experimentů a studií řešitelé dospěli ke dvěma koncepcím nových detekčních prostředků. Prvním z nich jsou tradiční papírky a pásy, pro které byly navrženy matrice z celulóзовého a xeroxového papíru (používaného do laserových tiskáren), případně kombinace s papírem ze skleněných vláken. Druhou formou jsou detekční prostředky ve formě nášivek a jiných doplňků výstroje člena ozbrojených sil či bezpečnostních sborů. Pro tuto formu detekce byly zvoleny matrice z bavlny a hedvábí, jež byly pro použití vybrány [32].

Vybrané matrice byly upraveny tak, aby bylo dosaženo vyšší odolnosti vůči vodě. Hydrofobní impregnační prostředek obsahoval 2 % roztok kalafuny ve vhodném organickém rozpouštědle, chemickou látku upravující hodnotu pH (např. kamenec), stabilizační a další přísady s obsahem analytických činidel [32].

5.2 Analytická činidla

Druhou fází projektu bylo vybrat vhodná analytická činidla, jež by mohla být obsažena v detektoru, a experimentálně je otestovat pro praktické využití. Cílem bylo najít činidla, která i aplikovaná na matrici při kontaktu s detekovanou látkou okamžitě podléhají výrazné barevné změně. Zkoumaných činidel bylo několik skupin: známá činidla inkorporovaná v prostředí PP-3, acidobazické indikátory, solvatochromní činidla, skupinová analytická činidla pro detekci nejvýznamnějších bojových chemických látek, barevné komplexy kovů s organickými sloučeninami a nově syntetizovaná činidla. Součástí experimentů nebylo pouze najít případná činidla pro detektor, ale také prozkoumat jejich kompatibilitu s matricemi [31].

Pozornost byla nejprve věnována skupině acidobazických indikátorů a solvatochromním barvivům, se záměrem vybrat pro detektor účinné jednosložkové chromogenní činidlo, případně kombinaci více činidel v omezeném počtu. Po předběžných experimentech byla pozornost soustředěna na dvě látky – Reichardtovo barvivo (solvatochromní indikátor) a barvivo Nile Blue A (acidobazický indikátor se solvatochromními vlastnostmi). Při testech těchto barviv aplikovaných na matrice, v reakci s reálnými bojovými chemickými látkami, bylo dosaženo pozitivních výsledků (obsažené v tabulce 4) [31].

Tabulka 4 – barevné změny detektorů impregnovaných Reichardtovým barvivem a barvivem Nile Blue A (v roztoku ethanolu nebo methanolu) po kontaktu se sirným yperitem, lewisitem, somanem a VX [31]

Činidlo	Reichardtovo barvivo	Barvivo Nile Blue A
BCHL	(modrá)	(modrá)
Sirný yperit (HD)	zelená	světle modrá
Lewisit (L)	odbarvení	žlutozelená
Soman (GD)	odbarvení	modrá
VX	šedá	modrá

Další zkoumanou skupinou činidel byly koordinační komplexy kovů s organickými sloučeninami, vyznačující se výrazným zbarvením, jež se při kontaktu s detekovanou látkou zcela odbarví, nebo vzniká kontrastní barevná změna (jeden z možných principů reakce je uveden na str. 29) [32].

Komplexy, jež byly testované, obsahovaly jako ligandy eriochromcyanin R, xylenolovou oranž nebo aluminon, v kombinaci s centrálními atomy Fe^{3+} nebo Zn^{2+} . Roztoky těchto komplexů byl impregnován celulóзовý filtrační papír, jež byl vystaven expozici reálným nervově paralytickým a zpuchýřujícím látkám. Vzniklé barevné změny jsou uvedeny v tabulce 5 [32].

Tabulka 5 - Barevné změny detektorů impregnovaných vybranými barevnými komplexy kovů po kontaktu se sarinem (GB), cyklosarinem (GF), somanem (GD), tabunem (GA), látkou VX, sirným yperitem (HD) a lewisitem (L) [32]

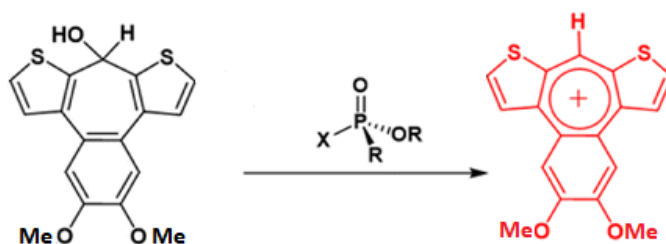
	Eriochromcyanin R/Fe^{3+} (modrá)	Xylenolová oranž/Fe^{3+} (modrá)	Xylenolová oranž/Zn^{2+} (fialová)	Aluminon/Zn^{2+} (červená)
GB	oranžová	fialová	žlutá	světle žlutá
GF	oranžová	fialová	žlutá	světle žlutá
GD	oranžová	fialová	žlutá	světle žlutá
GA	fialová	tmavě fialová	červená	tmavě oranžová
VX	modrá	modrá	fialová	červená
HD	modrá	modrá	fialová	červená
L	oranžová	fialová	oranžová	tmavě oranžová

Z tabulky 5 je patrné, k jakému závěru došel řešitelský tým. Testované koordinační komplexy výrazně reagují s nervově paralytickými látkami série G a se zpuchýřujícím lewisitem. Výjimku tvoří tabun, kde barevná změna není natolik výrazná. Naopak s látkami série V a sirným yperitem barevné komplexy nereagují prakticky vůbec [32].

Řešitelský tým prověřoval i další činidla, jež měla potenciál detekovat kapalně bojové chemické látky. Na základě literárního průzkumu byla vybrána a na VŠCHT v Praze syntetizována tato činidla: derivát rodamin-thioamidu (RT), derivát dithiobenzotroponu (monomer RM1a), derivát o-fenylendiamin pyroninu (PY-ODP) [32].

Derivát rodamin-thioamidu (RT), podle literárních zdrojů, po expozici sirnému yperitu prochází barevnou změnou a objevuje se červené zbarvení činidla. Činidlo RT na matrici bylo testováno nejprve diethylchlorfosfátem (DCP, simulant sarinu), 2-chlorethylethylsulfidem (simulant sirného yperitu) a difosgenem. Už při těchto testech se ukázalo činidlo RT jako nefunkční. Výsledky byly potvrzeny při experimentech s reálnými bojovými chemickými látkami [32].

Derivát dithiobenzotroponu (monomer RM1a) je bezbarvý a disponuje předpoklady ke kolorimetrické detekci kapalných bojových chemických látek. Obsahuje hydroxylovou skupinu, jež podléhá fosforylaci a ionizaci po expozici DCP (viz obrázek 20 - princip reakce je popsán na str. 31). Výsledný konjugovaný kation je červeně zbarvený. [24]

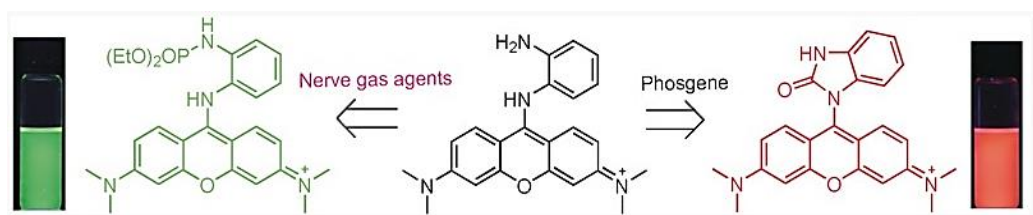


Obrázek 20 – reakce monomeru RM1a se simulantem nervově paralytické látky, kdy vzniká zbarvený kation [24]

Činidlo RM1a bylo opět nejprve testováno DCP, 2-chlorethylethylsulfidem a difosgenem. Výsledky testů byly pozitivní, činidlo RM1a reagovalo s DCP i difosgenem za vzniku barevných skvrn. Výsledky potvrdily i následné testy s reálnými bojovými chemickými látkami. Činidlo RM1a reagovalo s nervově paralytickými látkami série G a lewisitem, kdy na nosiči v místě kontaktu došlo ke změně barvy na červenou, avšak s látkou VX a sirným yperitem nedošlo k žádné reakci [32].

Derivát o-fenylendiamin pyroninu (PY-ODP) je žluté barvivo, které má podle literárních údajů potenciál pro fluorescenční i kolorimetrickou detekci nervově paralytických látek a fosgenu, jenž má poskytovat odlišné zbarvení. Barvivo již bylo dříve navrženo pro konstrukci přenosné detekční soupravy, kde fungovalo na principu fluorescenčního chemosenzoru. Samotná látka je nefluorescenční. Reakce s fosgenem má za následek

cyklizaci za vzniku molekuly emitující červené světlo, přičemž s nervově paralytickou látkou vytváří sloučeninu emitující zelené světlo (viz obrázek 21) [33].



Obrázek 21 – fluorescenční reakce PY-ODP s DCP a s fosgenem [33]

V rámci projektu bezpečnostního výzkumu bylo činidlo PY-ODP testováno k použití při kolorimetrické detekci. První experimenty proběhly se simulanty a difosgenem, přičemž činidlo uspokojivě reagovalo pouze s difosgenem. Vzhledem ke kontrastnější barvě PY-ODP oproti RM1a, se řešitelé rozhodli pro otestování směsi těchto dvou činidel. Po expozici reálným bojovými chemickými látkám byly barevné změny mnohem výraznější než za použití pouze činidla RM1a. Následně se řešitelé rozhodli o doplnění směsi o další analytické činidlo – bromkresolovou zeleň, jež bude detekovat nervově paralytické látky série V [32].

5.3 Testování stability

Pozornost byla rovněž věnována testování stability navržených průkazníkových papírků a jejich odolnosti proti zvýšeným teplotám. Řešitelé předpokládali, že z výsledků testů vyvodí jejich pravděpodobnou životnost. Stálost zbarvení impregnované matrice byla měřena třídímním (tristimulus) kolorimetrem. Jako matrice byl použit filtrační papír, jež byl impregnován chloroformovým roztokem směsi činidel RM1a, PY-ODP a bromkresolové zeleně (2:1:2). Papírek byl skladován 362 hodin při konstantní teplotě 60 °C a měřen v pravidelných intervalech. Výsledky testů řešitelé považovali za velmi uspokojivé [32].

5.4 Testování rušivých vlivů

Cílem projektu bezpečnostního výzkumu je vyvinout průkazníkovou pásku detekující kapalně bojové chemické látky, jež by byla oproti stávajícím jednoduchým detekčním prostředkům selektivnější a neposkytovala falešně pozitivní výsledky na přítomnost jiných látek, které nejsou životu nebezpečné (nebo jsou méně nebezpečné), ale mohou se vyskytovat například v důsledku chemické havárie nebo jiné události. Z tohoto důvodu bylo nezbytné otestovat zvolené matrice (celulózový filtrační archový papír, tkanina používaná v detekčních prouzcích DETEHIT) s různou povrchovou úpravou a analytická činidla (RM1a, PY-ODP, bromkresolová zeleň, Ellmanovo činidlo) v různých kombinacích na působení chemických rušivých vlivů.

Na experimentálním ověření těchto rušivých vlivů jsem se osobně podílela pod dohledem Ing. Lukáše Matějovského, Ph.D. v laboratoři na VŠCHT v Praze. Výsledky prezentované v diplomové práci jsem osobně vyhodnotila, komentovala a diskutovala.

5.4.1 Použité chemikálie a zařízení

V experimentu byly použity vzorky průkazníkové pásky speciálně pro tyto účely připravené v rámci projektu bezpečnostního výzkumu. Jako matrice detektorů byl použit celulózový filtrační archový papír o specifické hmotnosti 85 g/m² (Whatman, Velká Británie) a papír používaný v detekčních prouzcích DETEHIT (Oritest, Česká republika). Jednotlivé matrice byly impregnovány různou kombinací činidel syntetizovaných na VŠCHT v Praze – monomerem dithienobenzotropone (RM1a), o fenylendiamin-pyroninem (PY-ODP), dále bromkrezolovou zelení, Ellmanovým činidlem, kalafunou a kamencem (všechno Sigma-Aldrich, USA).

Použité chemické látky, jimiž byly zkoumány rušivé vlivy, byly methanol, ethanol, n-buthanol, cyklohexan, heptan, izooktan, toluen, kyselina octová, dimethylsulfoxid, pyridin, dimethylformamid, trichlormethan (chloroform), aceton, ether, sirouhlík, ethanthiol (různí výrobci, všechno čistota p.a.) a destilovaná voda. Jako simulanty kapalných bojových chemických látek byly použity 2-chlorethylethylsulfid (CEES, simulant sirného yperitu) diethylkyanmethylfosfát (DCMP, simulant tabunu), diethylchlorfosfát (DCP, simulant sarinu), diethylentriamin (DETA) a difosgen (všechno Sigma-Aldrich, USA).

5.4.2 Pracovní postupy

K provedení experimentu bylo připraveno celkem deset různých vzorků (typů) průkazníkových papírků o rozměrech 10x5 cm. Ve všech případech byly matrice na 30 sekund ponořeny do impregnačního roztoku s činidly a následně vysušeny volně na vzduchu. K experimentálnímu použití byly impregnované a vysušené papírky rozstříhány na menší části o přibližném rozměru 1x1 cm. Jednotlivé typy průkazníkových papírků byly připraveny následujícím způsobem:

1) Trojkombinace činidel

Jako matrice byl použit papír pro DETEHIT. Impregnační roztok obsahoval 30 mg RM1a, 15 mg bromkresolové zeleně a 15 mg PY-ODP, to vše rozpuštěno v chloroformu na celkový objem 25 ml.

2) Trojkombinace činidel + kalafuna ①

Jako matrice byl použit papír pro DETEHIT. Impregnační roztok byl připraven následovně: 200 mg kalafuny, 30 mg RM1a, 15 mg bromkresolové zeleně a 15 mg PY-ODP bylo rozpuštěno v chloroformu na celkový objem 25 ml.

3) Trojkombinace činidel + kalafuna ②

Jako matrice byl použit celulósový filtrační archový papír. Impregnační roztok byl připraven stejně jako u varianty (1): 200 mg kalafuny, 30 mg RM1a, 15 mg bromkresolové zeleně a 15 mg PY ODP bylo rozpuštěno v chloroformu na celkový objem 25 ml.

4) Trojkombinace činidel + kalafuna + kamenec

Jako matrice byl použit celulósový filtrační archový papír. Impregnační roztok byl připraven stejně, jako u varianty ① a ②: 200 mg kalafuny, 30 mg RM1a, 15 mg bromkresolové zeleně a 15 mg PY ODP bylo rozpuštěno v chloroformu na celkový objem 25 ml. Po vysušení byl papír ještě impregnován 3% roztokem $KAl(SO_3)_2$ ve vodě.

5) Dvojkombinace činidel

Jako matrice byl použit papír pro DETEHIT. Impregnační roztok obsahoval 30 mg RM1a a 15 mg bromkresolové zeleně, vše rozpuštěné v chloroformu na celkový objem 25 ml.

6) Dvojkombinace činidel + kalafuna

Jako matrice byl použit celulózový filtrační archový papír. Impregnační roztok byl připraven následovně. 200 mg kalafuny, 30 mg RM1a a 15 mg bromkresolové zeleně bylo rozpuštěno v chloroformu na celkový objem 25 ml.

7) Dvojkombinace činidel + kalafuna + kamenec

Jako matrice byl použit celulózový filtrační archový papír. Impregnační roztok byl připraven stejně jako u předchozího detektoru: 200 mg kalafuny, 30 mg RM1a a 15 mg bromkresolové zeleně bylo rozpuštěno v chloroformu na celkový objem 25 ml. Po vysušení byl papírek ještě impregnován 3% roztokem $KAl(SO_3)_2$ ve vodě.

8) RM1a

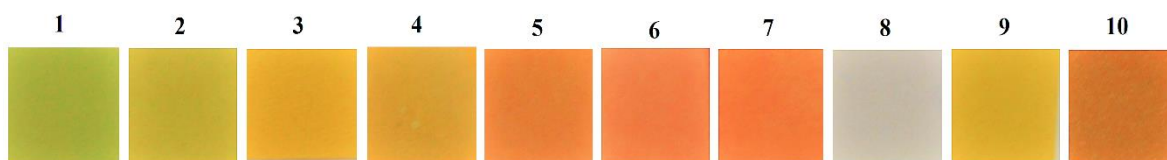
Jako matrice byl použit papír pro DETEHIT. Impregnační roztok obsahoval 30 mg RM1a rozpuštěného v 25 ml chloroformu.

9) RM1a + PY-ODP

Jako matrice byl použit celulózový filtrační archový papír. Impregnační roztok o celkovém objemu 25 ml obsahoval 30 mg RM1a a 15 mg PY-ODP v chloroformu.

10) Čtyřkombinace činidel

Jako matrice byl použit papír pro DETEHIT. Impregnační roztok obsahoval 30 mg RM1a, 15 mg bromkresolové zeleně, 15 mg PY-ODP a 30 mg Ellmanova činidla rozpuštěné ve 100 ml absolutního ethanolu.



Obrázek 22 – Připravené detekční papírky: (1) Trojkombinace činidel; (2) Trojkombinace činidel + kalafuna ①; (3) Trojkombinace činidel + kalafuna ②; (4) Trojkombinace činidel + kalafuna + kamenec; (5) Dvojkombinace činidel; (6) Dvojkombinace činidel + kalafuna; (7) Dvojkombinace činidel + kalafuna + kamenec; (8) RM1a; (9) RM1a + PY-ODP; (10) Čtyřkombinace činidel; (zdroj vlastní)

Při práci bylo postupováno tak, že na připravené detekční papírky byly mikrodávkačem nanášeny kapky zkušebních látek o objemu 1 μ l. Vzniklé barevné změny byly vyhodnoceny vizuálně (volným okem) bez použití jakéhokoliv přístroje. Ze všech provedených testů byla pořízená fotodokumentace. Při experimentu byly dodrženy zásady bezpečnosti práce s chemickými látkami, včetně použití ochranných pomůcek.

5.4.3 Výsledky

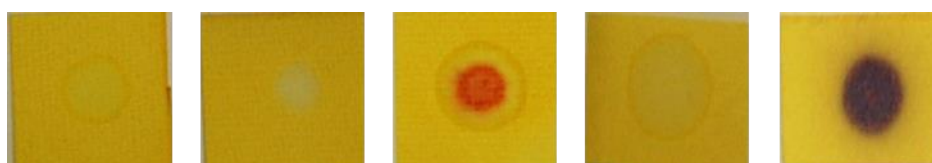
Všechny typy připravených průkazníkových papírků byly nejprve testovány simulanty nervově paralytických a zpuchýřujících látek, aby byla ověřena jejich schopnost detekovat tyto bojové chemické látky. Jako simulanty byly použity CEES, DCP a DCMP. Dál byly papírky zkoušeny na DETA a difosgen.

Již z předchozích testů bylo předem jasné, že papírek impregnovaný pouze činidlem RM1a bude mít pozitivní reakci pouze s DCP a difosgenem. Předpokládaný výsledek byl potvrzen a na obrázku 23 jsou vyobrazeny vzniklé barevné skvrny.



Obrázek 23 – detekce (zleva) DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgeny papírkem impregnovaným RM1a

Testy papírku impregnovaného kromě RM1a v kombinaci s PY-ODP, dopadly obdobně, výsledky jsou zobrazeny na obrázku 24. Za vzniku barevné skvrny reagovaly opět jen DCP a difosgen. Můžeme si povšimnout, že díky činidlu PY-ODP je barevná reakce výraznější.



Obrázek 24 - barevné změny na papírku s kombinací činidel RM1a a PY-ODP po reakci zleva s DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgenem

Barevné změny na papírku impregnovaném kombinací RM1a a bromkresolové zeleně se projeví jak u DCP a difosgeny, ale již také u DETA a velice slabě u CEES. Na rozdíl od předchozích papírků, u této kombinace činidel po kontaktu s difosgenem k barevné změně nedochází. Výsledky testu jsou na obrázku 25.



Obrázek 25 – barevné změny na papírku s kombinací činidel RM1a a bromkresolové zeleně po reakci zleva s DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgenem

Po přidání kalafuny do impregnačního roztoku papírku se barevné změny projeví mnohem výrazněji. Barevné efekty také ještě více podtrhl přídavek kamenec. Nejlépe je tento rozdíl vidět právě v případě kombinace RM1a a bromkresolové zeleně v reakci s CEES na obrázku 26. Při reakci CEES pouze s činidly je barevná změna skoro nepatrná. U druhého papírku s přídavkem kalafuny lze vizuálně s jistotou potvrdit, že k reakci opravdu došlo. U třetího papírku můžeme vidět další zvýraznění barevné změny za přítomnosti kamence.



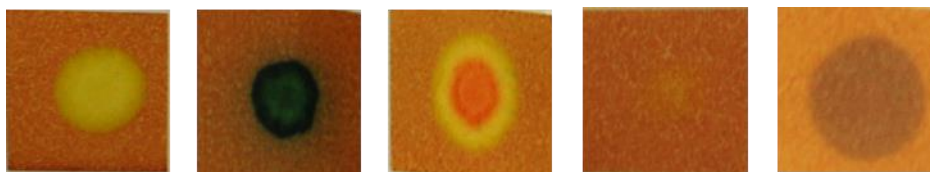
Obrázek 26 – rozdíly v intenzitě barevné změny při detekci CEES na papírku impregnovaném zleva činidly RM1a a bromkresolovou zelení; kalafunou a činidly; kalafunou, činidly a kamencem

Další testy byly prováděné na nosičích impregnovaných kombinací všech předchozích činidel, tedy RM1a, PY-ODP a bromkresolovou zelení. Papírky byly opět i ve variantách obsahujících kalafunu a také i kamenec. Z obrázku 27 vyplývá, že tyto typy papírků detekovaly pouze DETA, DCP a difosgen. Naopak, DCMP a CEES nezpůsobily žádnou barevnou odezvu.



Obrázek 27 – barevné změny na papírku s kombinací činidel RM1a, PY-ODP a bromkresolové zeleně po reakci zleva s DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgenem

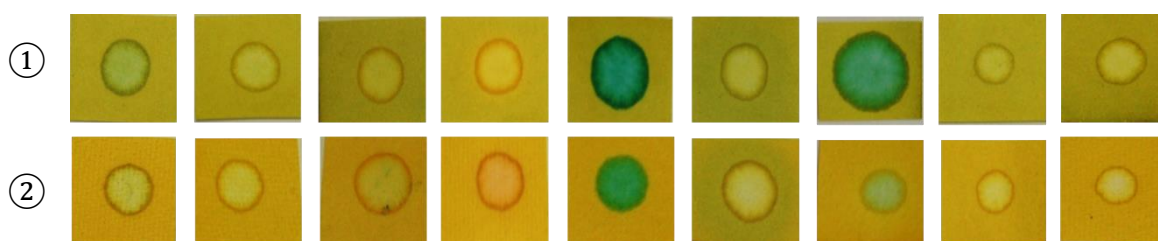
Posledními experimenty, prováděné se simulanty bojových chemických látek, byly testy papírku impregnovaného všemi třemi činidly doplněnými o Ellmanovo činidlo. V tomto případě již nebyly použity žádné varianty s kalafunou nebo kamencem. Stejně jako u předchozího průkazníkového papírku pozitivně reagoval DETA, DCP, ale také již i DCMP. Naopak u difosgenu se reakce neprojevila, a stejně tak i u CEES.



Obrázek 28 – barevné změny na papírku s kombinací činidel RM1a, PY-ODP, bromkresolové zeleně a Ellmanova činidla po reakci zleva s DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgenem

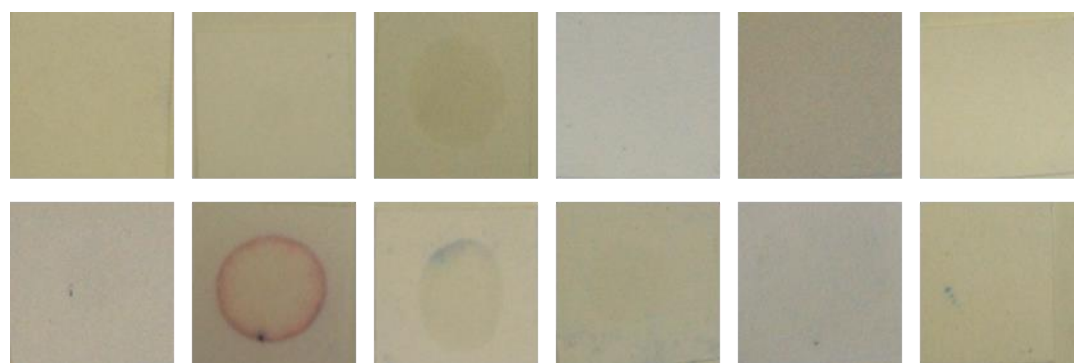
Po zkoušení odezvy připravených průkazníkových papírků na simulanty bojových chemických látek byla uskutečněna hlavní část experimentu – testování rušivých vlivů. Každý typ papírku byl testována na všechna rozpouštědla uvedená v přehledu (Použité chemikálie a zařízení).

Na přípravu průkazníkových papírků byly použity dva druhy nosičů – archový celulóзовý filtrační papír a papír pro DETEHIT. V rámci experimentů se taktéž zkoumal jejich vliv na výsledky detekce. Oba nosiče byly proto impregnovány stejným roztokem, který obsahoval RM1a, PY-ODP, bromkresolovou zeleň a kalafunu. Rozdíl odezvy průkazníkového papírku na jednotlivá rozpouštědla v závislosti na nosiči je patrný na obrázku 29. Největší rozdíl byl zaznamenán u testů s dimethylsulfoxidem a dimethylformamidem (na nosiči pro DETEHIT je barevná změna méně výrazná).



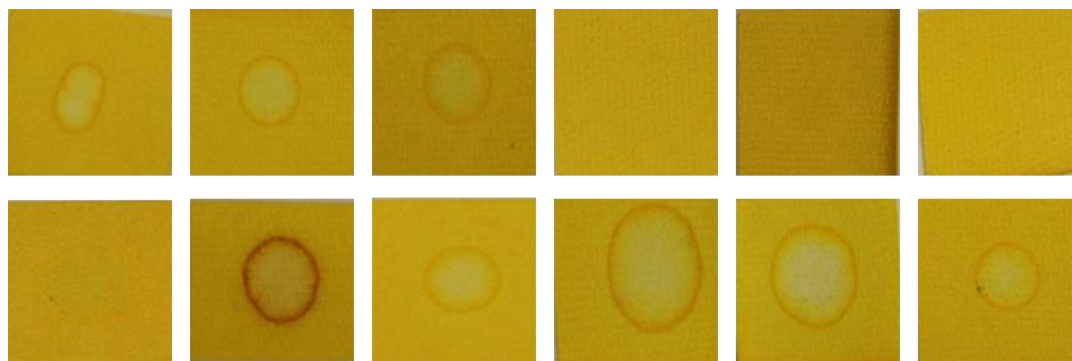
Obrázek 29 – porovnání barevných změn na archovém celulóзовém papíře ① a papíru pro DETEHIT ② způsobených (zleva) methanolem, ethanolem, n-butanolem, kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem, dimethylformamidem, trichlormethanem a acetonem

V rámci systematického testování jednotlivých typů průkazníkových papírků byla rozpouštědla nejprve aplikována na nosič impregnovaný pouze činidlem RM1a. Prakticky k žádné barevné změně nedošlo. Pouze kyselina octová způsobila v místě kontaktu lehce růžovou skvrnu, která je ovšem znatelně odlišná od skvrny vyvolané DCP. Činidlo RM1a je evidentně vůči testovaným rušivým vlivům odolné. Vybrané výsledky rušivých vlivů jsou na obrázku 30.



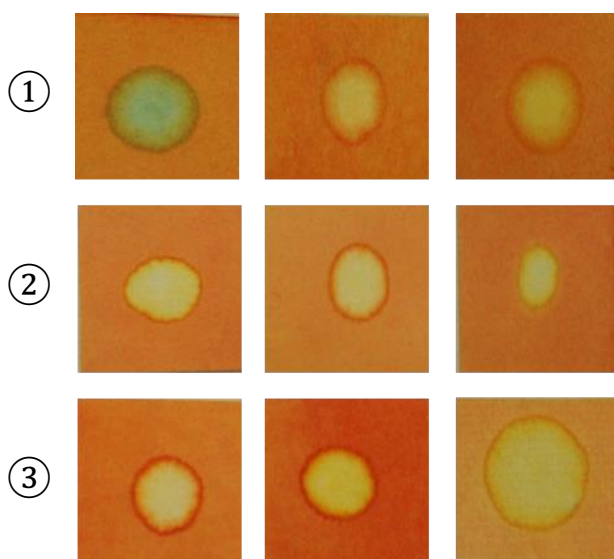
Obrázek 30 – barevné změny na papírku impregnovaném RM1a po reakci (odshora zleva) s methanolem, ethanolem, n-butanolem, cyklohexanem, heptanem, izooktan, toluenem, kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem, dimethylformamidem, trichlormethanem

Druhým zkoušeným typem papírků byla kombinace RM1a a PY-ODP. Stejně jako v případě testů se simulanty, ani při testování rozpouštědel, se výsledky zásadně neliší od výsledků se samotným činidlem RM1a. Díky žlutému zbarvení papírků jsou viditelné obrysy kapek rozpouštědel do nich vsáknutých, ale k žádné barevné změně nedošlo. Také na tuto kombinaci činidel rušivé vlivy nepůsobí (viz obrázek 31).



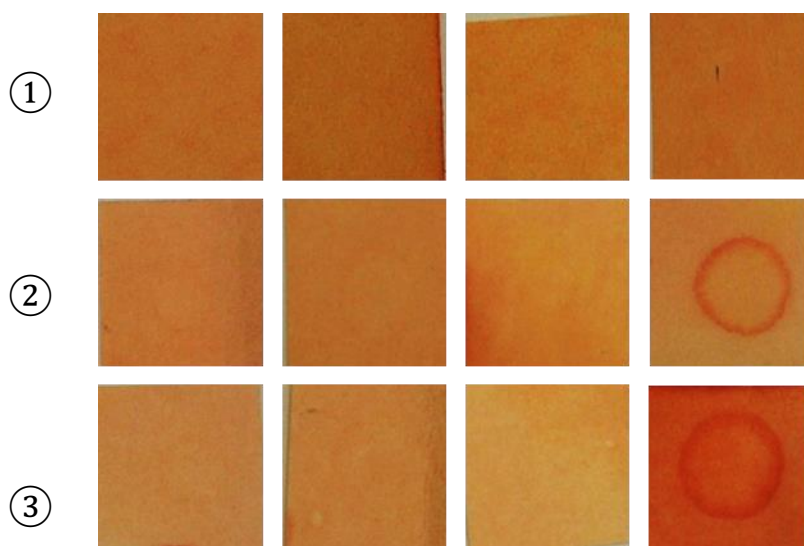
Obrázek 31 - barevné změny na papírku impregnovaném RM1a a PY-ODP po reakci (odshora zleva) s methanolem, ethanolem, n-buthanolem, cyklohexanem, heptanem, izooktan, toluenem, kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem, dimethylformamidem, trichlormethanem

Výsledky testů papírků s kombinací činidel RM1a a bromkresolové zeleně se již od předchozích lišily. Byly zkoušeny tři varianty těchto papírků – ① impregnovány pouze činidly, ② impregnovány kalafunou a činidly, ③ impregnovány kalafunou, činidly a kamencem. Zkoušené alkoholy – methanol, ethanol a n-buthanol reagovaly pozitivně. Na oranžovém podkladě papírků se objevily žlutě zbarvené skvrny (viz obrázek 32).



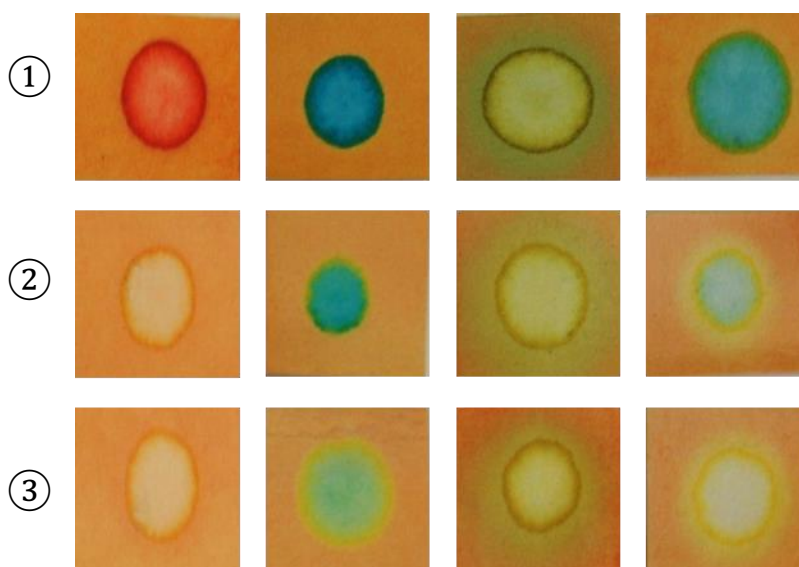
Obrázek 32 – varianty papírku impregnované RM1a a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s methanolem, ethanolem a n-buthanolem

Naopak cyklohexan, heptan, izooktan ani toluen žádnou skvrnu nezanechaly (viz obrázek 33). Jedná se o velmi těkavé látky a z papírků se téměř okamžitě vypařily.



Obrázek 33 – varianty papírku impregnované RMI a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s cyklohexanem, heptanem, izooktanem a toluenem

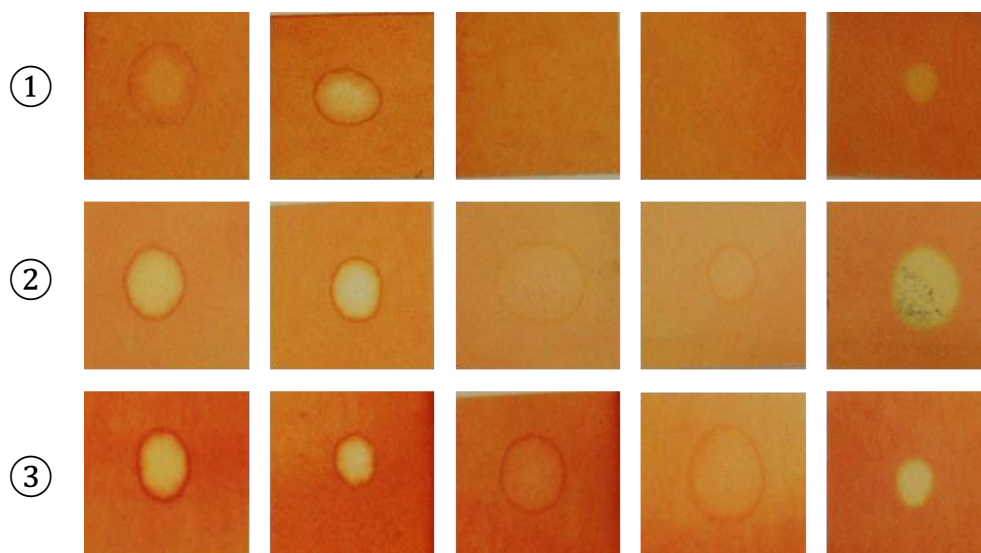
Na obrázku 34 jsou barevné skvrny způsobené kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem a dimethylformamidem. Barevná změna je u všech těchto rozpouštědlech velmi výrazná v důsledku acidobazické reakce s bromkresolovou zelení.



Obrázek 34- varianty papírku impregnované RMI a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem a dimethylformamidem

Poslední skupina testovaných rozpouštědel – trichlormethan, aceton, ether, sirouhlík a ethanthiol po nanesení na papírek impregnovaný pouze činidly buď pozitivní barevnou reakci neposkytovala, nebo bylo vizuálně (volným okem) obtížně vyhodnotitelné, zda k reakci, a tudíž k barevné změně vůbec došlo. Barevná změna byla pouhým okem skoro

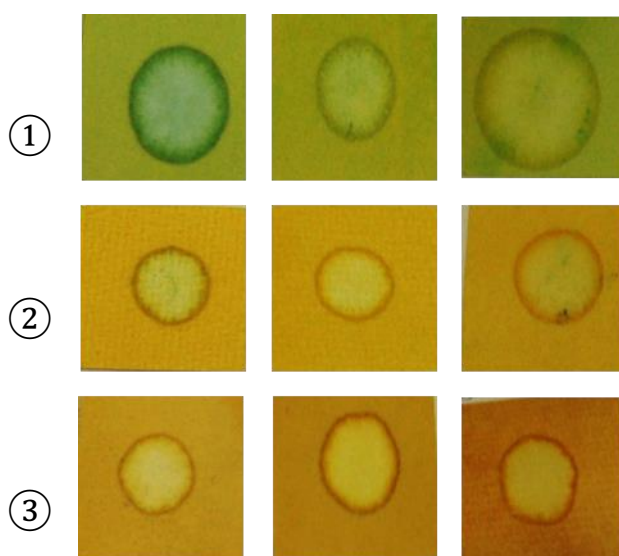
nepoznatelná. Po aplikaci rozpouštědel na další dvě varianty papírků se již u trichlormethanu, acetonu a ethanthiolu projevilo žluté zbarvení (viz obrázek 35).



Obrázek 35- varianty papírku impregnované RM1a a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s trichlormethanem, acetonem, etherem, sirouhíkem, ethanthiolem

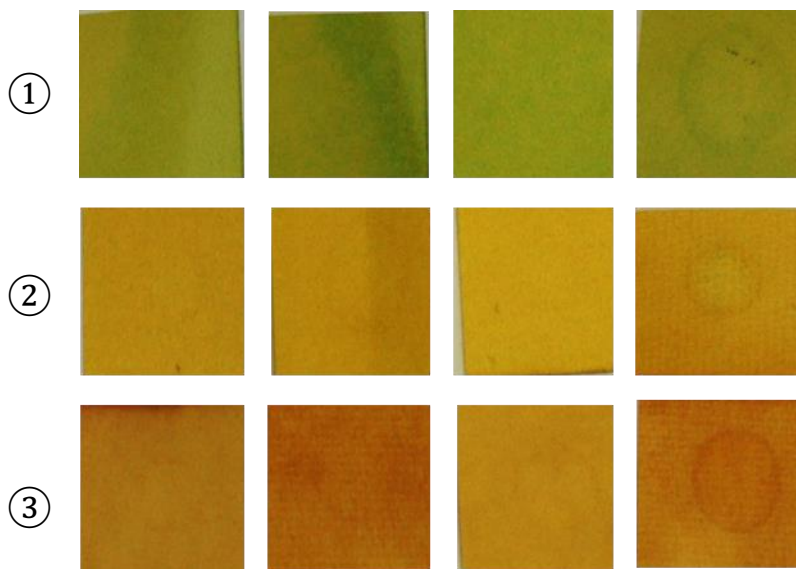
Papírky napuštěné kombinací činidel RM1a a bromkresolové zeleně jsou oproti předchozím testovaným typům méně odolné vůči rušivým vlivům, tedy méně selektivní. Více než polovina zkoušených rozpouštědel vyvolala na papírku pozitivní barevnou reakci.

Přidáním činidla PY-ODP k činidlu RM1a a bromkresolové zelení byl připraven další typ testovaných průkazníkových papírků. I tento typ byl připraven ve třech variantách - ① impregnován pouze činidly, ② impregnován kalafunou a činidly, ③ impregnován kalafunou, činidly a kamencem. Z testovaných alkoholů reagoval za vzniku zelené barevné skvrny pouze methanol, a to jen při kontaktu s papírkem varianty ① (viz obrázek 36).



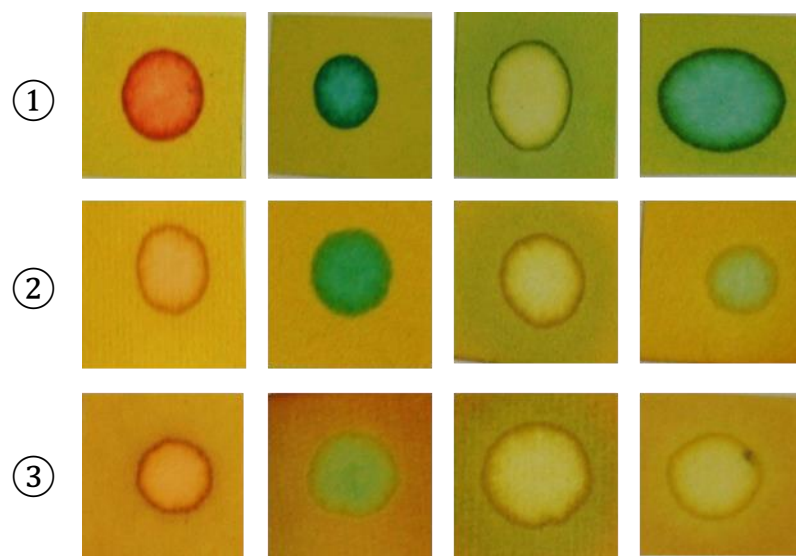
Obrázek 36 – varianty papírku impregnovaného RM1a, PY-ODP a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s methanolem, ethanolem a n-butanolom

Jak lze pozorovat na obrázku 37, s ostatními rozpouštědly došlo jen k odbarvení (vymytí) činidel.



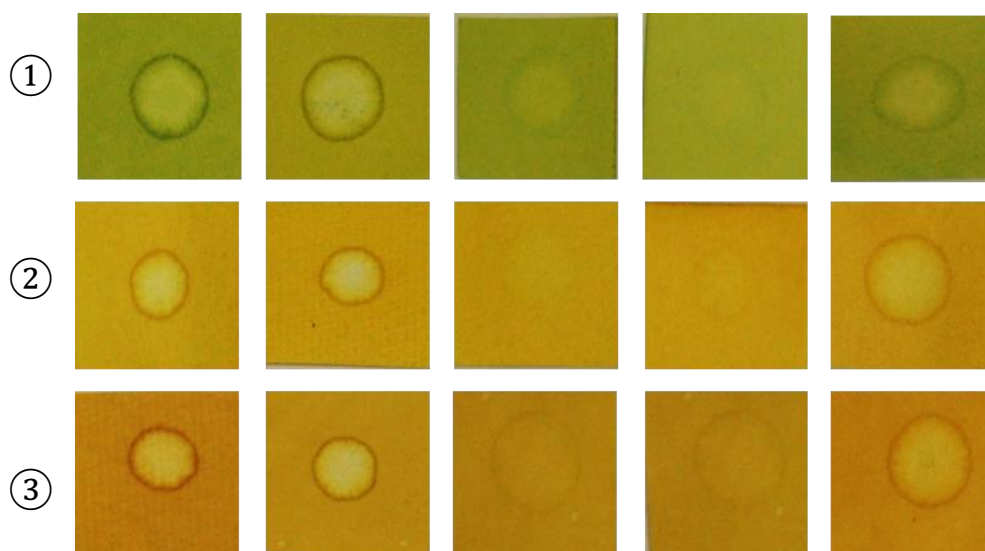
Obrázek 37 – varianty papírku impregnovaného RMIa, PY-ODP a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s cyklohexanem, heptanem, izooktanem a toluenem

Reakce kyseliny octové, dimethylsulfoxidu, pyridinu a dimethylformamidu jsou zobrazeny na obrázku 38.



Obrázek 38 - varianty papírku impregnované RMIa, PY-ODP a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem a dimethylformamidem

Barevnou změnu poskytoval dimethylsulfoxid a pyridin se všemi variantami, dimethylformamid jen s variantou ① a ② a kyselina octová s variantou ①. Z poslední skupiny testovaných rozpouštědel (trichlormethan, aceton, ether, sirouhlík a ethanthiol) žádné nezpůsobilo barevnou reakci (viz obrázek 39).



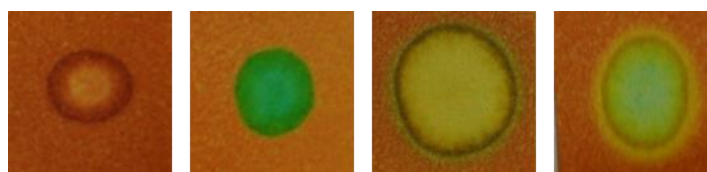
Obrázek 39 - varianty papírku impregnované RM1a a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s trichlormethanem, acetonem, etherem, sirouhlíkem a ethanthiolem

Působení rušivých vlivů u tohoto typu průkazníkového papírku je minimální. Ze šestnácti testovaných rozpouštědel pouze pět způsobilo barevnou změnu. Po impregnaci papírků kalafunou a kamencem reagoval ze vzniku barevné skvrny pouze dimethylsulfoxid a pyridin.

Poslední typ průkazníkového papírku byl připraven pouze v jedné variantě, kdy se k činidlům RM1a, PY-ODP a bromkresolové zelení přidalo Ellmanovo činidlo. Z alkoholů reagoval pouze methanol a skoro neznatelně ethanol. Dalšími rozpouštědly, jež způsobily barevnou reakci, byly kyselina octová, dimethylsulfoxid, pyridin, dimethylformamid a aceton. Všechny výsledky testovaných reakcí jsou uvedeny na obrázcích 40, 41 a 42. Přidáním Ellmanova činidla se snížila selektivita papírku oproti předchozímu typu.



Obrázek 40 - papírky impregnované RM1a, PY-ODP, bromkresolovou zelení a Ellmanovým činidlem po kontaktu zleva s methanolem, ethanolem, n-buthanolem, cyklohexanem, heptanem, izooktanem a toluenem



Obrázek 41 - papírky impregnované RM1a, PY-ODP, bromkresolovou zelení a Ellmanovým činidlem po kontaktu zleva s kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem a dimethylformamidem



Obrázek 42 - papírky impregnované RM1a, PY-ODP, bromkresolovou zelení a Ellmanovým činidlem po kontaktu zleva s trichlormethanem, acetonem, etherem, sirouhlikiem a ethanthiolem

Poslední testovanou látkou byla voda. Průkazníkové papírky s ní mohou snadno přijít do kontaktu a bylo by značně nežádoucí, aby vykazovala na papírku pozitivní barevnou reakci. Papírky impregnované pouze činidlem RM1a nebo kombinací RM1a a PY-ODP neposkytují s vodou žádnou barevnou odezvu, jak je vidět na obrázku 43.



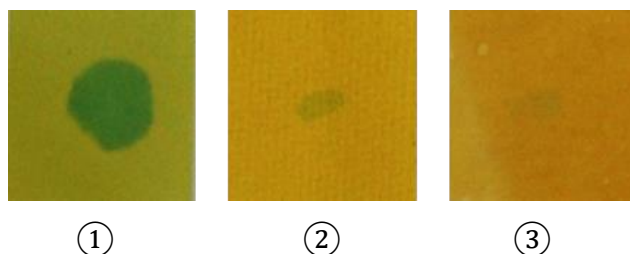
Obrázek 43 – rušivý vliv vody na papírky impregnované zleva RM1a; RM1a a PY-ODP; kombinací RM1a, PY-ODP, bromkresolovou zelení a Ellmanovým činidlem

U papírků impregnovaných bromkresolovou zelení, vzniká po kontaktu s vodou výrazné zelené zbarvení. Výjimku tvoří poslední typ papírku, kde je součástí impregnačního roztoku i Ellmanovo činidlo. Po kontaktu s vodou je zelené zbarvení takřka nerozeznatelné (viz obrázek 43).

Aby se voda nevsákla do nosiče a nevyvolávala falešně pozitivní barevné změny, byl jejich povrch upraven buď pouze hydrofobní kalafunou, nebo kombinací kalafuny s kamencem. Výsledky testů můžeme vidět na obrázku 44 a 45. V případě ① je vidět barevná reakce vody na papírku bez jakékoliv povrchové úpravy. Případ ② jsou papírky s povrchovou úpravou pomocí kalafuny. Můžeme si povšimnout, že barevná skvrna je sice stále trochu viditelná, ale již není projevem rušivého vlivu vody. Jelikož je povrch papírku ③ upraven kromě kalafuny i kamencem, žádná barevná skvrna nevznikla.



Obrázek 44 – barevná změna způsobená vodou na papírku impregnovaném RM1a a bromkresolovou zelení; zleva bez povrchové úpravy, impregnovaný kalafunou, impregnovaný



Obrázek 45 - barevná změna způsobená vodou na papírku impregnovaném RMIa PY-ODP a bromkresolovou zelení; zleva bez povrchové úpravy, impregnovaný kalafunou, impregnovaný kalafunou i kamencem

Podle výsledků testů můžeme konstatovat, že na papírky s vhodnou povrchovou úpravou voda rušivě nepůsobí.

5.5 Experimentální testování rušivých vlivů na PP-3

Pro porovnání selektivity nově připravovaných průkazníkových papírků s již zavedeným a dlouhodobě běžně používaným detekčním papírkem PP-3, byly provedeny i na PP-3 testy rušivých vlivů. Experimenty jsem prováděla na pracovišti VŠCHT v Praze opět pod dohledem pana Ing. Lukáše Matějovského, Ph.D. Použité látky, jak simulanty zpuchýřujících a nervově paralytických látek, tak i rozpouštědla, byly stejné jako u předchozích experimentů, aby se výsledky daly komparovat.

5.5.1 Použité chemikálie a zařízení

V experimentu byly použity detekční papírky PP-3 (Oritest, Česká republika).

Použité chemické látky, jimiž byly zkoumány rušivé vlivy: methanol, ethanol, n-buthanol, cyklohexan, heptan, izooktan, toluen, kyselina octová, dimethylsulfoxid, pyridin, dimethylformamid, trichlormethan, aceton, ether, sirouhlík, ethanthiol a voda. Jako simulanty kapalných bojových chemických látek byly použity CEES, DCMP, DCP, DETA a difosgen.

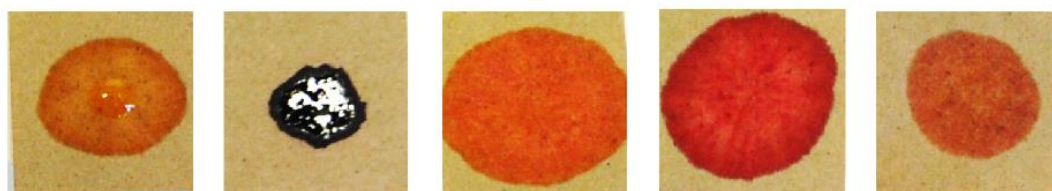
5.5.2 Pracovní postupy

Experimentální testování rušivých vlivů na standardní detekční papírky PP-3 probíhalo s využitím obdobných pracovních postupů, jako při testování nově vyvíjených detekčních papírků. K experimentům byly použity detekční papírky PP-3 rozstříhány na menší části o přibližném rozměru 1x1 cm. Na jednotlivé papírky byly mikropipetou nanášeny kapky

zkušebních látek o objemu 1 μ l. Vzniklé barevné změny byly vyhodnoceny vizuálně, bez použití jakéhokoliv přístroje, a fotograficky zdokumentovány. Při experimentu byly dodrženy zásady bezpečnosti práce s chemickými látkami, včetně použití ochranných pomůcek.

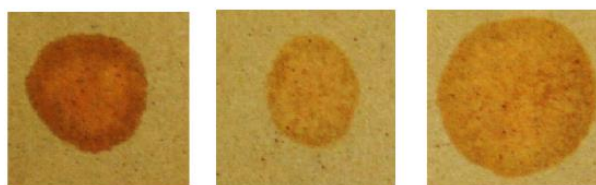
5.5.3 Výsledky

Nejprve byly provedeny testy se simulanty. Jak se předpokládalo, všechny výsledky testů byly pozitivní (viz obrázek 46). Prostředek PP-3 detekoval všechny zvolené simulanty zpuchýřujících a nervově paralytických látek, stejně jako DETA a difosgen.

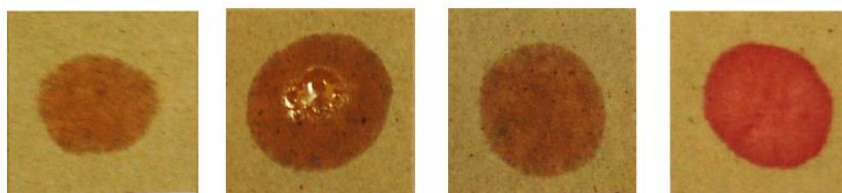


Obrázek 46 – odezva prostředku PP-3 na (zleva) DCMP, DETA, DCP, CEES a difosgen

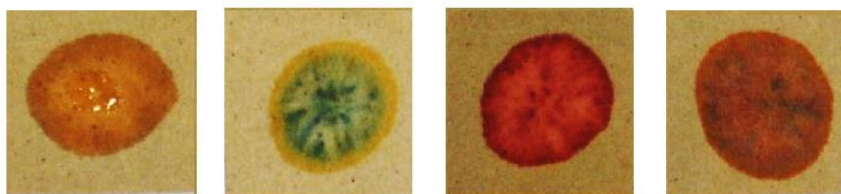
Jak je vidět na obrázcích 47, 48, 49 a 50, prakticky všechna testovaná rozpouštědla způsobila na prostředku PP-3 výraznou barevnou změnu. Světle oranžové skvrny na PP-3, které byly způsobené těmito rozpouštědly - methanolem, ethanolem, n-buthanolem, cyklohexanem, heptanem, izooktanem, kyselinou octovou, etherem a trichlormethanem, vznikly ihned po kontaktu rozpouštědla s papírkem. V tu chvíli byla reakce vizuálně vyhodnocena a zdokumentována. Po chvíli se barevný efekt změnil, barevná změna prakticky vymizela. Zbytek barevných změn byl trvalý.



Obrázek 47 - barevná odezva na vybrané rušivé vlivy na PP-3; zleva methanol, etanol, n-buthanol



Obrázek 48 - barevná odezva na vybrané rušivé vlivy na PP-3; zleva cyklohexan, heptan, izooktan, toluen



Obrázek 49 - barevná odezva na vybrané rušivé vlivy na PP-3; zleva kyselina octová, dimethylsulfoxid, pyridin, dimethylformamid,



Obrázek 50 - barevná odezva na vybrané rušivé vlivy na PP-3; zleva trichlormethan, aceton, ether, sirouhlik, ethanthiol,

Povrch papírku PP-3 je nesmáčivý, takže při kontaktu s vodou nedošlo k žádné reakci. Voda se do papírku ani nevsákla, jak můžeme vidět na obrázku 51.



Obrázek 51 – reakce PP-3 s vodou

Z těchto poznatků vyplývá, že prostředek PP-3 je sice stoprocentně účinný při detekci bojových chemických látek, ale poskytuje odezvu na celou řadu běžných organických sloučenin. Při práci s tímto prostředkem je nutné s touto skutečností počítat.

5.6 Shrnutí výsledků experimentů

Aby bylo zhodnoceno plnění cíle projektu bezpečnostního výzkumu ohledně zvýšení selektivity nově připravených papírků oproti standardnímu průkazníkovému papírku PP-3, bylo nutné výsledky testů vzájemně porovnat. Komparace těchto výsledků je uvedena v tabulkách 6 a 7. Ve sloupcích jsou typy připravených papírků impregnované těmito látkami:

- 1) RM1a
- 2) RM1a, PY-ODP
- 3) RM1a, bromkresolová zeleň
- 4) RM1a, bromkresolová zeleň, kalafuna
- 5) RM1a, bromkresolová zeleň, kalafuna, kamenec
- 6) RM1a, PY-ODP, bromkresolová zeleň
- 7) RM1a, PY-ODP, bromkresolová zeleň, kalafuna
- 8) RM1a, PY-ODP, bromkresolová zeleň, kalafuna, kamenec
- 9) RM1a, PY-ODP, bromkresolová zeleň, Ellmanovo činidlo

Tabulka 6 – barevné reakce na připravených papírcích a na PP-3 vybranými simulanty kapalných bojových chemických látek (x – reakce neproběhla, ANO – došlo k barevné změně)

Simulanty BCHL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PP-3
DCMP	x	x	ANO	ANO	ANO	x	x	x	ANO	ANO
DETA	x	x	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO
DCP	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO
CEES	x	x	x	ANO	ANO	x	x	x	x	ANO
Difosgen	ANO	ANO	x	x	x	ANO	ANO	ANO	x	ANO
počet reakcí	2	2	3	4	4	3	3	3	3	5

Tabulka 7 – rušivé vlivy testovaných rozpouštědel na připravených papírcích a na PP-3 (x – reakce neproběhla, ANO – došlo k barevné změně)

Rozpouštědla	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PP-3
methanol	x	x	ANO	ANO	ANO	ANO	x	x	ANO	ANO
ethanol	x	x	ANO	ANO	ANO	x	x	x	x	ANO
n-buthanol	x	x	ANO	ANO	ANO	x	x	x	x	ANO
cyklohexan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	ANO
heptan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	ANO
izooktan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	ANO
toluen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	ANO
kyselina octová	x	x	ANO	ANO	ANO	ANO	x	x	ANO	ANO
dimethylsulfoxid	x	x	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO
pyridin	x	x	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO
dimethylformamid	x	x	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	x	ANO	ANO
trichlormethan	x	x	x	ANO	ANO	x	x	x	x	ANO
aceton	x	x	ANO	ANO	ANO	x	x	x	ANO	ANO
ether	x	x	x	x	x	x	x	x	x	ANO
sirouhlík	x	x	x	x	x	x	x	x	x	ANO
ethanthiol	x	x	x	ANO	ANO	x	x	x	x	ANO
voda	x	x	ANO	x	x	ANO	x	x	x	x
počet reakcí	0	0	9	10	10	6	3	2	6	16

Z tabulky 7 můžeme vyvodit, že k podstatnému zvýšení selektivity došlo u papírků č. 1, 2, 6, 7, 8 a 9, přičemž nejlepších výsledků dosahovaly papírky č. 1, 2, 7 a 8. Zároveň je zapotřebí vysokou selektivitu papírků skloubit s jejich schopností detekovat kapalné bojové látky – viz tabulka 6. Když vezmeme v potaz i schopnost papírků zjišťovat bojové chemické látky (případně simulanty), bude náš výběr omezen jen na dva kandidáty potenciálních jednoduchých detekčních prostředků – papírek č. 7 (RM1a, PY-ODP, bromkresolová zeleň, kalafuna) a č. 8 (RM1a, PY-ODP, bromkresolová zeleň, kalafuna, kamenec).

5.7 Průběžné výsledky bezpečnostního výzkumu

Řešitelskému týmu se podařilo již v roce 2017 navrhnout funkční průkazníkovou pásku pro detekci kapek a aerosolu sirného yperitu. Jako matrice bylo použito přírodní hedvábí, které bylo impregnováno roztokem ethylizovaného Michlerova ketonu a chloristanu hořečnatého [31]. Výhodou této pásky je využití přírodního hedvábí jako matrice. Jelikož se jedná o mechanicky pevnou tkaninu, detektor může být součástí uniforem členů ozbrojených sil či bezpečnostních sborů. Nevýhodou pásky představuje úzký profil detekovatelných látek.

Za další výsledek projektu bezpečnostního výzkumu můžeme považovat návrh průkazníkového papírku, kde byl, jako matrice, použit celulózový filtrační archový papír impregnovaný kombinací činidel RM1a, PY-ODP a bromkresolové zeleně s vhodnou povrchovou úpravou. Testy prokázaly schopnost papírku detekovat nervově paralytické látky série G i V, zpuchýřující látky (lewisit a dusíkaté yperity) a difosgen. Při testech rušivých vlivů se projevila jeho vysoká selektivita. Zatím se řešitelskému týmu nepodařilo upravit tento detektor tak, aby byl schopen detekovat i sirný yperit. To bude předmětem dalšího výzkumu.

6 DISKUZE

Zpuchýřující a nervově paralytické látky jsou nejnebezpečnější bojové chemické látky, které kdy byly použity buď ve válečných konfliktech, nebo zneužity teroristickými organizacemi. Včasné rozpoznání přítomnosti těchto látek často stojí mezi životem a smrtí členů ozbrojených sil, bezpečnostních sborů nebo civilního obyvatelstva. Rozvoj moderních technologií přinesl celou řadu přístrojů, jež jsou schopné detekovat veliké množství nebezpečných látek a s vysokou přesností stanovit jejich koncentraci. Důvod, proč se hledají jiné alternativy detekčních prostředků je jednoduchý. Většina moderních přístrojů je velmi drahá, často těžká a poměrně náročná na obsluhu (některé přístroje je schopen obsluhovat pouze specialista). Jejich použití v polních podmínkách tudíž není efektivní. Proto jsou jednoduché detekční prostředky funkčnější variantou. Jsou lehké, malé a levné, nevyžadují cvičenou obsluhu. Většinou fungují na principu kolorimetrické reakce, takže na přítomnost nebezpečné látky samy okamžitě upozorní barevnou změnou.

Jednoduché detekční prostředky pro kapalně zpuchýřující a nervově paralytické látky (ve formě kapek a aerosolu) měly v průběhu historie mnoho podob. Jednalo se o detekční prášky, křídly, barvy a papírky. V současnosti zůstaly v používání pouze průkazníkové papírky. Jedním z příkladů je průkazníkový papírek PP-3, který vyrábí česká firma Oritest. Od používání ostatních typů detekčních prostředků se opustilo a nyní je snahou vyvinout nové spolehlivější a selektivnější jednoduché prostředky. Po celém světě je v této oblasti veden intenzivní výzkum a vývoj, včetně České republiky, kde je aktivní i společnost Oritest ve spolupráci s dalšími institucemi.

V zahraniční literatuře se můžeme dočíst o výsledcích výzkumu předních vědců, kterým se podařilo vyvinout nový detekční prostředek. Tímto problémem se zabývá celá kapitola této práce 2.5 Nové technologie v detekci bojových kapalných látek. Většina chemosenzorů na bojové chemické látky, které jsou v kapitole zmiňované, nebyla testována reálnými bojovými látkami, ale pouze simulanty. I když jsou simulanty skutečným bojovým chemickým látkám podobné svou strukturou, jsou mezi nimi rozdíly. Absence testování chemosenzorů pomocí reálných látek považují za velký nedostatek, jelikož nelze zaručit, že tyto chemosenzory jsou vhodné i pro praktické použití, pouze se to s určitou mírou pravděpodobnosti předpokládá.

I kdybychom však pracovali s faktem, že všechny zmiňované chemosenzory jsou stoprocentně účinné, až na výjimky zatím nejsou použitelné v praxi, respektive v polních podmínkách. Důvodů je několik. Prvním z nich je fungování některých vybraných chemosenzorů přednostně na principu zvýšení fluorescence. Fluorescence není okem viditelná, takže uživatel by musel na detektor svítit UV lampou, aby zjistil výsledek detekce. Takto dochází k rozporu s tím, co se od vývoje detekčního prostředku očekává, že uživatel bude na přítomnost nebezpečné látky sám upozorněn.

Druhým důvodem je současná forma chemosenzorů. Až na senzor obsahující polynorbornenové a 8-hydroxychinolinové skupiny, se jedná o činidla, která byla testována pro analýzu látek v roztocích. Činidla obsahující polynorbornenové a 8 hydroxychinolinové skupiny byla jako jediná aplikována na matrici, jímž byl filtrační papír. V bojových podmínkách nebo za krizových situací je manipulace s kapalnými činidly velmi obtížná, je zapotřebí sebou nosit další pomůcky, jako jsou například pipety. Navíc, jak už bylo uvedeno, požadovaná barevná změna nemusí být dost výrazná (na úkor fluorescence). Logickým řešením je aplikovat kapalné chemosenzory (jejich roztoky) na vhodnou matrici. Avšak chemosenzor aplikovaný na matrici disponuje jinými vlastnostmi než v roztoku, proto v této formě nemusí již být schopen detekce zájmových látek. Experimentální otestování matric impregnovaných těmito chemosenzory je proto podle mého názoru velice žádoucí a může přinést prakticky využitelné poznatky.

Jako poslední důvod shledávám neuniverzálnost. Jednotlivé výzkumy se zabývají detekcí jedné skupiny látek – buď jen nervově paralytických látek nebo jen látek zpuchýřujících. Vzhledem k častému používání obou skupin těchto látek, je nutné se zaměřit na obě skupiny najednou. Uživatel by měl mít jeden detekční prostředek, který je schopen zaznamenat přítomnost kapalné bojové chemické látky a zároveň rozpoznat o jakou látku se jedná (jestli nervově paralytickou nebo zpuchýřující). Uživatel je takto upozorněn, že má použít ochranné prostředky a pokud je detektorem upozorněn, díky barevným změnám, na přítomnost nervově paralytické látky, může si aplikovat příslušná antidota (na zpuchýřující látky funkční antidota neexistují).

Všechny tyto důvody nemají znehodnocovat výsledky vědců, kteří se na vývoji chemosenzorů z kapitoly 2.5 Nové technologie v detekci bojových kapalných látek podíleli. Sice tyto detektory nemusí být vhodné pro polní podmínky, ale k jinému využití, například k laboratorním testům, jsou více než dostačující. Navíc z jejich výzkumů vychází další

odborníci, kteří se touto problematikou zabývají. Příkladem toho je i společnost Oritest, která řeší od roku 2017 projekt bezpečnostního výzkumu Ministerstva vnitra ČR.

Cílem projektu bezpečnostního výzkumu Ministerstva vnitra ČR (VI20172019101), celým názvem Nové detekční pásy ke zjištění kapalných aerosolů bojových chemických látek a jiných toxických sloučenin, je vyvinout nový jednoduchý detekční prostředek, který by splňoval následující podmínky:

- 1) schopnost detekovat obě skupiny kapalných bojových chemických látek (zpuchýřující i nervově paralytické) a další toxické sloučeniny (např. difosgen),
- 2) posouzení výsledku detekce vizuálně,
- 3) vysoká selektivita detektoru (odolnost vůči rušivým vlivům),
- 4) odolnost detektoru (vhodná impregnace povrchu matrice),
- 5) praktičnost (vhodné použití matrice – tkaniny, filtrační papírek).

Kromě bodu jedna, se řešitelskému týmu podařilo při vývoji detektoru všechny požadavky naplnit. Úspěchem je vytvoření průkazníkové pásy pro detekci kapek a aerosolu sirného yperitu, kde bylo použito přírodní hedvábní jako matrice. Sice neumožňuje detekci nervově paralytických látek, ale zato má veliký potenciál pro praktické využití, například jako nášivka na uniformy složek ozbrojených sil. V rámci dalších výzkumů pak řešitelský tým zkoušel různé druhy a kombinace činidel aplikovaných na matrice. K těmto prováděným experimentům se vztahuje první hypotéza, která zní takto: *Nově syntetizované chemosenzory používané obvykle k detekci plynů a par bojových chemických látek jsou vhodné i pro detekci v kapalně fázi.* Hypotéza 1 byla zamítnuta. Na základě literárního průzkumu byla syntetizována činidla RT, RM1a a PY-ODP. Při testech s reálnými bojovými chemickými látkami se ukázalo činidlo RT jako nefunkční. V úzkém výběru tedy zůstala činidla RM1a, PY-ODP, doplněná o bromkresolovou zeleň. Ani však různou kombinací těchto činidel se nepodařilo kompletně detekovat obě skupiny kapalných bojových chemických látek, papírek impregnovaný těmito činidly zatím nedetekoval sirný yperit, ačkoli byl funkční na dusíkaté yperity a lewisit (výsledky jsou shrnuty v předchozí kapitole). Projekt však pokračuje do konce roku 2019 a řešitelský tým má čas tuto otázku vyřešit.

Součástí projektu bezpečnostního výzkumu bylo také zhodnocení odolnosti vyvíjené průkazníkové pásy proti účinkům chemických rušivých vlivů. Snahou je, aby připravené detektory neměly falešně pozitivní výsledky na ostatní látky, které se mohou nacházet

v terénu a nejsou tak nebezpečné. Proto byla pro tyto testy vybrána rozpouštědla, která bývají přítomna jako stabilizátory kapalných bojových chemických látek, taktické příměsi nebo se dostanou do ovzduší následkem chemické havárie. Jednalo se o zástupce všech základních typů organických rozpouštědel a některé významné průmyslové chemikálie. K prováděným experimentům se váže druhá položená hypotéza: *Průkazníkové papírky připravené na základě funkčních chemosenzorů budou více selektivnější oproti detekčnímu papírku PP-3*. Můžeme říci, že tato hypotéza byla potvrzena. V rámci provedených experimentů bylo testováno deset typů připravených průkazníkových papírků. Jen u papírku impregnovaným činidlem RMIa a bromkresolovou zelení se projeví rušivé vlivy u více než poloviny testů, což sice nebylo více než u testů PP-3 (PP-3 byl pozitivní na všechny testované rušivé chemické vlivy), ale papírek se neukázal jako příliš selektivní. Taktéž u papírku impregnovaného všemi činidly, včetně Ellmanova činidla, byla reakce na rušivé vlivy značná. Ostatní navržené papírky na rušivé vlivy prakticky nereagovaly nebo reagovaly jen nepatrně (viz tabulka 7). Srovnání selektivity nových papírků se standardním prostředkem PP-3 je blíže popsáno v kapitole 5.6 Shrnutí výsledků experimentů.

Během celého projektu bezpečnostního výzkumu bylo testováno mnoho různých druhů nově připravovaných detektorů. Zatím největší potenciál má papírek z filtračního celulózového archového papíru impregnovaný kombinací činidel RMIa, PY-ODP a bromkresolovou zelení s povrchovou úpravou (impregnovaný kalafunou a kamencem). Při testování reálnými bojovými chemickými látkami pozitivně reagoval na nervově paralytické látky série G a V, také na lewisity, dusíkaté yperity a difosgen. Při testech rušivých vlivů reagoval pouze s dvěma látkami – dimethylsulfoxidem a pyridinem.

Vývoj nového jednoduchého kolorimetrického prostředku, který je schopen detekce více nebezpečných látek a zároveň je vysoce selektivní, je obtížný úkol. Musí se skloubit dohromady nosič a vhodná činidla. Možnou alternativu představují kolorimetrická pole (zmiňované v kapitole 2.5.4 Přehled současného stavu kolorimetrických polí). Ta mohou obsahovat více činidel, každé detekující jinou skupinu látek. Z kombinací pozitivních a negativních reakcí na nosiči, by se dalo odvodit, jaká látka byla detekována. Problém však nastává ve chvíli, kdy na kolorimetrické pole dopadne malý počet kapek. Není tedy jistota, zda reakce činidla s látkou vůbec proběhla nebo zda se detekovaná látka dostala do kontaktu s činidlem.

Jak z textu vyplývá, najít nejlepší jednoduchý detekční prostředek je opravdu složité. Na každém lze kromě kladů nalézt i nedostatky. Vyvinout ideální detekční prostředek možná ještě chvíli potrvá (pokud je to vůbec reálné), ale během projektu bezpečnostního výzkumu došlo ke značnému pokroku.

7 ZÁVĚR

Předmětem diplomové práce byly nové technologie v oblasti jednoduchých detektorů kapalných toxických látek, zejména pak bojových chemických látek. V teoretické části byla charakterizována skupina nervově paralytických a zpuchřujících látek, včetně mechanismu jejich toxického účinku. Pozornost byla dále věnována způsobu detekce těchto látek. V kapitole byly také shrnuty poznatky z nejnovějších výzkumů zabývajících se vývojem detekčních prostředků pro obě skupiny zmiňovaných látek.

Praktická část byla věnována projektu bezpečnostního výzkumu VI20172019101 Ministerstva vnitra ČR, jehož cílem je vyvinout nový typ průkazníkového papírku s vysokou selektivitou. Jelikož projekt je aktivní od začátku roku 2017, první kapitoly obsahují shrnutí dosavadních výsledků do roku 2018 v oblasti výběru matric a analytických činidel, včetně testů stability. Pomocí vybraných matric a činidel bylo připraveno deset typů průkazníkových papírků, u kterých bylo nutné zjistit jejich selektivitu, jinými slovy odolnost vůči chemickým rušivým vlivům. V rámci diplomové práce jsem se zapojila do řešení projektu účastí na dvou experimentálních blocích – na testování rušivých vlivů na připravené typy průkazníkových papírků a na testování rušivých vlivů na standardní prostředek PP-3. Výsledky testů byly graficky zpracovány a následně komparovány v tabulkách.

V návaznosti na projekt bezpečnostního výzkumu a provedené experimenty byly stanoveny dvě hypotézy. Hypotéza 1 - *Nově syntetizované chemosenzory používané obvykle k detekci plynů a par bojových chemických látek jsou vhodné i pro detekci v kapalně fázi*, byla zamítnuta. Z testovaných činidel RT, RM1a a PY-ODP, se ukázalo činidlo RT pro detekci kapalných bojových chemických látek jako nefunkční. Ostatní dvě činidla vykazovala pozitivní výsledky. Zato Hypotéza 2: *Průkazníkové papírky připravené na základě funkčních chemosenzorů budou selektivnější oproti detekčnímu papírku PP-3*, byla potvrzena. Všechny testované papírky vykazovaly oproti PP-3 větší selektivitu, nejlepších výsledků dosahoval papírek impregnovaný kombinací činidel RM1a, PY-ODP a bromkresolovou zelení s povrchovou úpravou. Tento papírek vykazoval dobrou odolnost vůči rušivým vlivům.

Závěrem lze říci, že projekt bezpečnostního výzkumu VI20172019101, i když zatím není ukončen, dosáhl kvalitních výsledků. Řešitelskému týmu se podařilo vyvinout samostatnou průkazníkovou pásku pro detekci kapek a aerosolu sirného yperitu. Průkazníková páska pro komplexní detekci kapalných aerosolů bojových chemických látek a jiných toxických

sloučenin je stále ve vývoji, ale měla by být do konce roku 2019 vyřešena. Jsem potěšena, že na jejím vývoji jsem se v rámci zpracování diplomové práce mohla osobně podílet.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

- ACh – acetylcholin
AChE – acetylcholinesteráza
BODIPY – komplex boru s dipyromethenem
CEEE – 2-chlorethylethylether
CEES – 2-chlorethylethylsulfid
CWC – Úmluva o zákazu chemických zbraní
DCMP – diethylkyanmethylfosfát
DCP – diethylchlorfosfát
DETA – diethylentriamin
DECP – diethylkyanfosfát
DNA – deoxyribonukleová kyselina
DPXT – 3,6-di(piperidin-1-yl)-9H-xanten-9-thion
GA – tabun
GB – sarin
GD – soman
GF – cyklosarin
EC₅₀ – střední zneschopňující účinek
HD – sirný yperit
HN-1 – ethyl-bis(2-chlorethyl)amin
HN-2 – methyl-bis(2-chlorethyl)amin
HN-3 – tris(2-chlorethyl)amin
L – lewisit
LC₅₀ – střední smrtící účinek
LD₅₀ – letální dávka
OPCW – Organizace pro zákaz chemických zbraní
PP-3 – detekční papírek PP-3
PY-ODP – derivát o-fenylendiamin pyroninu
RM1a – derivát dithiobenzotroponu
RNA – ribonukleová kyselina
RT – derivát rodamin-thioamidu
SUJCHBO – Státní úřad jaderné, chemické a biologické ochrany
VŠCHT – Vysoká škola chemicko-technologická

9 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SCHNEIDER, Barry. Chemical Weapon. *Britannica Academic* [online]. b.r. [cit. 2018-10-15]. Dostupné z: <https://academic-eb-com.ezproxy.techlib.cz/levels/collegiate/article/chemical-weapon/110179#274164.toc>
- [2] MATOUŠEK, Jiří a Petr LINHART. *CBRN: Chemické zbraně*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005. ISBN 80-86634-71-X.
- [3] PATOČKA, Jiří. *Vojenská toxikologie*. 1. vyd. Praha: Grada, 2004. ISBN 80-247-0608-3.
- [4] *Medical Aspects of Chemical and Biological Warfare*. 1. vyd. USA: United States Government Printing, 1997. ISBN 978-9997320919.
- [5] GANESAN, K, SK RAZA a R VIJAYARAGHAVAN. Chemical warfare agents. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences* [online]. 2010, **2**(3), 166-178 [cit. 2018-11-30]. DOI: 10.4103/0975-7406.68498. ISSN 0975-7406. Dostupné z: <http://www.jpbsonline.org/text.asp?2010/2/3/166/68498>
- [6] PITSCHMANN, Vladimír, Zdeněk HON a Leoš NAVRÁTIL. Současné poznatky o zpuchýřujících látkách: charakteristika, toxicita, klinické projevy. *BOZPinfo.cz* [online]. ISSN 1801-0334, 2011 [cit. 2018-11-18]. Dostupné z: <https://www.bozpinfo.cz/josra/soucasne-poznatky-o-zpuchyrujicich-latkach-charakteristika-toxicita-klinicke-projevy>
- [7] BIDMANOVÁ, Šárka, Miroslav POHANKA, Jiří CABAL, Zbyněk PROKOP a Jiří DAMBORSKÝ. Biosenzory k včasné detekci otravných látek. *Chemické Listy* [online]. b.r., (104), 302-308 [cit. 2018-11-27]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <https://loschmidt.chemi.muni.cz/peg/wp-content/uploads/2013/01/chemlisty2010.pdf>

- [8] PITSCHMANN, Vladimír. *Chemici v laboratoři a na bitevním poli: kapitoly z dějin chemických, toxinových a zápalných zbraní : období od roku 1914 do roku 1945*. Praha: Naše vojsko, 2012. ISBN 978-80-206-1298-4.
- [9] SZINICZ, Ladislaus. *History of chemical and biological warfare agents* [online]. 2005, , 167-81 [cit. 2018-11-30]. DOI: 10.1016/j.tox.2005.06.011. ISSN 0300-483X. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.techlib.cz/science/article/pii/S0300483X05002829>
- [10] MATOUŠEK, Jiří, Iason URBAN a Petr LINHART. *CBRN: detekce a monitorování, fyzická ochrana, dekontaminace*. V Ostravě: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2008. Spektrum (Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství). ISBN 978-80-7385-048-7.
- [11] FINTAJSL, , MIKEŠ, OTOUPALÍK a PRESTR. *Zjišťování látek otravných*. 1. vyd. Praha: Správa civilní obrany, 1954.
- [12] PITSCHMANN, Vladimír. *Chemické zbraně a ochrana proti nim*. 1. vyd. Praha: Manus, 2011. ISBN 978-80-86571-09-6.
- [13] SMART, J. History of Chemical and Biological Detectors, Alarms, and Warning Systems. SMART, J.K. *History of Chemical and Biological Detectors, Alarms, and Warning Systems* [online]. U.S. Army Chemical and Biological Defense Command, 2000 [cit. 2019-05-05].
- [14] CHEN, Liyan, Di WU a Juyoung YOON. Recent Advances in the Development of Chromophore-Based Chemosensors for Nerve Agents and Phosgene. *ACS Sensors* [online]. 2017, **3**(1), 27-43 [cit. 2019-01-31]. DOI: 10.1021/acssensors.7b00816. ISSN 2379-3694. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssensors.7b00816>
- [15] KANGAS, Michael, Raychelle BURKS, Jordyn ATWATER, Rachel LUKOWICZ, Pat WILLIAMS a Andrea HOLMES. Colorimetric Sensor Arrays for the Detection and Identification of Chemical Weapons and Explosives. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [online]. 2016, **47**(2), 138-153 [cit. 2019-01-31]. DOI:

10.1080/10408347.2016.1233805. ISSN 1040-8347. Dostupné z:
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408347.2016.1233805>

- [16] ZHANG, Shi-Wei a Timothy SWAGER. Fluorescent Detection of Chemical Warfare Agents: Functional Group Specific Ratiometric Chemosensors. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2003, **125**(12), 3420-3421 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1021/ja029265z. ISSN 0002-7863. Dostupné z:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja029265z>
- [17] DALE, Trevor a Julius REBEK. Fluorescent Sensors for Organophosphorus Nerve Agent Mimics. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2006, **128**(14), 4500-4501 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1021/ja057449i. ISSN 0002-7863. Dostupné z:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja057449i>
- [18] COSTERO, Ana, Salvador GIL, Margarita PARRA, Pedro MANCINI, Ramón MARTÍNEZ-MÁÑEZ, Félix SANCENÓN a Santiago ROYO. Chromogenic detection of nerve agent mimics. *Chemical Communications* [online]. 2008, (45) [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1039/b811247a. ISSN 1359-7345.
- [19] BARBA-BON, Andrea, Ana COSTERO, Salvador GIL, Anthony HARRIMAN a Félix SANCENÓN. Highly Selective Detection of Nerve-Agent Simulants with BODIPY Dyes. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2014, **20**(21), 6339-6347 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1002/chem.201304475. ISSN 09476539. Dostupné z:
<http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201304475>
- [20] ROYO, Santiago, Ana COSTERO, Margarita PARRA, Salvador GIL, Ramón MARTÍNEZ-MÁÑEZ a Félix SANCENÓN. Chromogenic, Specific Detection of the Nerve-Agent Mimic DCNP (a Tabun Mimic). *Chemistry - A European Journal* [online]. 2011, **17**(25), 6931-6934 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1002/chem.201100602. ISSN 09476539. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201100602>
- [21] SARKAR, Santu, Arobendo MONDAL, Ashwani TIWARI a Raja SHUNMUGAM. Unique emission from norbornene derived terpyridine—a selective chemodosimeter for G-type nerve agent surrogates. *Chemical Communications* [online]. 2012, **48**(35)

[cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1039/c2cc30168g. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cc30168g>

[22] LEE, Jiseok, Sungbaek SEO a Jinsang KIM. Colorimetric Detection of Warfare Gases by Polydiacetylenes Toward Equipment-Free Detection. *Advanced Functional Materials* [online]. 2012, **22**(8), 1632-1638 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1002/adfm.201102486. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201102486>

[23] JIANG, Haibo, Pengcheng WU, Yu ZHANG et al. Hyperbranched polymer based fluorescent probes for ppt level nerve agent simulant vapor detection. *Analytical Methods* [online]. 2017, **9**(11), 1748-1754 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1039/C6AY03427F. ISSN 1759-9660. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6AY03427F>

[24] WEIS, Jonathan a Timothy SWAGER. Thiophene-Fused Tropones as Chemical Warfare Agent-Responsive Building Blocks. *ACS Macro Letters* [online]. 2015, **4**(1), 138-142 [cit. 2019-03-22]. DOI: 10.1021/mz5007848. ISSN 2161-1653. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/mz5007848>

[25] KUMAR, Vinod, G. RAVIRAJU, Hemlata RANA, Vepa RAO a Arvind GUPTA. Highly selective and sensitive chromogenic detection of nerve agents (sarin, tabun and VX): a multianalyte detection approach. *Chemical Communications* [online]. 2017, **53**(96), 12954-12957 [cit. 2019-03-10]. DOI: 10.1039/C7CC07823D. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CC07823D>

[26] KUMAR, Vinod a Eric ANSLYN. A selective and sensitive chromogenic and fluorogenic detection of a sulfur mustard simulant. *Chemical Science* [online]. 2013, **4**(11) [cit. 2019-04-23]. DOI: 10.1039/c3sc52259h. ISSN 2041-6520. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3sc52259h>

[27] RAGHAVENDER GOUD, D., Ajay PUROHIT, Vijay TAK, Devendra DUBEY, Pravin KUMAR a Deepak PARDASANI. A highly selective and sensitive “turn-on” fluorescence chemodosimeter for the detection of mustard gas. *Chem. Commun*

[online]. 2014, **50**(82), 12363-12366 [cit. 2019-04-23]. DOI: 10.1039/C4CC04801F. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC04801F>

- [28] KUMAR, Vinod, Hemlata RANA, G. RAVIRAJU a Arvind GUPTA. Chemodosimeter for Selective and Sensitive Chromogenic and Fluorogenic Detection of Mustard Gas for Real Time Analysis. *Analytical Chemistry* [online]. 2017, **90**(2), 1417-1422 [cit. 2019-04-23]. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04882. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.7b04882>
- [29] ZHANG, Yuanlin, Yanlin LV, Xuefei WANG, Aidong PENG, Kaiquan ZHANG, Xiaoke JIE, Jijun HUANG a Zhiyuan TIAN. A Turn-On Fluorescent Probe for Detection of Sub-ppm Levels of a Sulfur Mustard Simulant with High Selectivity. *Analytical Chemistry* [online]. 2018, **90**(8), 5481-5488 [cit. 2019-04-23]. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b01057. ISSN 0003-2700.
- [30] ORITEST SPOL. S.R.O., a SUJCHBO KAMENNÁ. *Projekt Aerosoly*. 2017.
- [31] PITSCHMANN, Vladimír. *Nové detekční pásky ke zjištění kapalných aerosolů bojových chemických látek a jiných toxických sloučenin VII2172019101: Technická zpráva k roční zprávě za rok 2017*. Praha, 2018.
- [32] *Nové detekční pásky ke zjištění kapalných aerosolů bojových chemických látek a jiných toxických sloučenin VII2172019101: Technická zpráva k roční zprávě za rok 2018*. Praha, 2019.
- [33] ZHOU, Xin, Yiyang ZENG, Chen LIYAN, Xue WU a YOON. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2016, **55**(15) [cit. 2019-03-24]. DOI: 10.1002/anie.201601346. ISSN 14337851.
- [34] MATĚJOVSKÝ, Lukáš a Vladimír PITSCHMANN. New Carrier Made from Glass Nanofibres for the Colorimetric Biosensor of Cholinesterase Inhibitors. *Biosensors* [online]. 2018, **8**(2) [cit. 2019-03-10]. DOI: 10.3390/bios8020051. ISSN 2079-6374. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2079-6374/8/2/51>

10 SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – obecný vzorec nervově paralytických látek [2].....	14
Obrázek 2 – simulanty nervově paralytických látek [14].....	27
Obrázek 3 – ukázka funkce chemosenzoru s intramolekulární cyklizací [16]	28
Obrázek 4 – další ukázka funkce chemosenzoru s intramolekulární cyklizací [17].....	28
Obrázek 5 – příklad reakce N-aktivace v chemosenzoru nervově paralytickou látkou [20]...29	
Obrázek 6 – mechanismus reakce kovového komplexu Eu^{3+} s triethylfosfátem [21]	30
Obrázek 7 – polymerní chemosenzor obsahující methoxy-substituované dithienobenzotroponové monomery v reakci s DCP [24].....	30
Obrázek 8 – chromogenní reakce nervově paralytických látek s multianalytickým činidlem [25].....	31
Obrázek 9 – složky multianalytického činidla [25].....	31
Obrázek 10 – Chromogenní reakce testovacího roztoku (1) (zleva) s tabunem, sarinem, VX, acetyl chloridem, siriým yperitem, kyslíkatým yperitem a DMMP [25].....	32
Obrázek 11 – vzorce simulantů zpuchýřujících látek [26]	32
Obrázek 12 – příklad alkylační reakce DNA, RNA, proteinu a thiolu siriým yperitem, kde jako meziprodukt vzniká ethylen sulfoniový kation [28]	33
Obrázek 13 – kolorimetrická a fluorogenní reakce chemosenzoru v roztoku methanol/trichlormethan (4:1) – zleva samotný roztok, při reakci se siriým yperitem [27].....	33
Obrázek 14 – princip detekce siriého yperitu chemosenzorem na bázi dithiolu a squarainového barviva, kde vpravo nahoře je znázorněn produkt reakce bez siriého yperitu, dole produkt vzniklý po reakci se siriým yperitem [26].....	34
Obrázek 15 – reakce 3,6-bis(dimethylamino)-9(10H)-akridinthionu se siriým yperitem [28]	35
Obrázek 16 – nukleofiní reakce DPXT se siriým yperitem [29]	35
Obrázek 17 – kapalné kolorimetrické pole zobrazující změny v barvě (vlevo) a fluorescenci (vpravo) za přítomnosti různých vzorků. Pro identifikaci analytů lze použít srovnání s kontrolním vzorkem vody. [15].....	37
Obrázek 18 – příklad pevného pole se čtyřmi senzory [15]	37
Obrázek 19 – snímky pořízené elektronovým mikroskopem SEM zobrazují (a) strukturu celulóзовého papíru (rozlišení 200 ×) a (b) papír ze skleněných vláken (rozlišení 2000 ×) [31].....	42

Obrázek 20 – reakce monomeru RM1a se simulantom nervově paralytické látky, kdy vzniká zbarvený kation [24]	45
Obrázek 21 – fluorescenční reakce PY-ODP s DCP a s fosgenem [33]	46
Obrázek 22 – Připravené detekční papírky: (1) Trojkombinace činidel; (2) Trojkombinace činidel + kalafuna ①; (3) Trojkombinace činidel + kalafuna ②; (4) Trojkombinace činidel + kalafuna + kamenec; (5) Dvojkombinace činidel; (6) Dvojkombinace činidel + kalafuna; (7) Dvojkombinace činidel + kalafuna + kamenec; (8) RM1a; (9) RM1a + PY-ODP; (10) Čtyřkombinace činidel; (zdroj vlastní)	49
Obrázek 23 – detekce (zleva) DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgenu papírkem impregnovaným RM1a	50
Obrázek 24 – barevné změny na papírku s kombinací činidel RM1a a PY-ODP po reakci zleva s DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgenem	50
Obrázek 25 – barevné změny na papírku s kombinací činidel RM1a a bromkresolové zeleně po reakci zleva s DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgenem	50
Obrázek 26 – rozdíly v intenzitě barevné změny při detekci CEES na papírku impregnovaném zleva činidly RM1a a bromkresolovou zelení; kalafunou a činidly; kalafunou, činidly a kamenecem	51
Obrázek 27 – barevné změny na papírku s kombinací činidel RM1a, PY-ODP a bromkresolové zeleně po reakci zleva s DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgenem	51
Obrázek 28 – barevné změny na papírku s kombinací činidel RM1a, PY-ODP, bromkresolové zeleně a Ellmanova činidla po reakci zleva s DCMP, DETA, DCP, CEES, difosgenem	51
Obrázek 29 – porovnání barevných změn na archovém celulózovém papíře ① a papíru pro DETEHIT ② způsobených (zleva) methanolem, ethanolem, n-buthanolem, kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem, dimethylformamidem, trichlormethanem a acetonem	52
Obrázek 30 – barevné změny na papírku impregnovaném RM1a po reakci (odshora zleva) s methanolem, ethanolem, n-buthanolem, cyklohexanem, heptanem, izooktan, toluenem, kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem, dimethylformamidem, trichlormethanem	52
Obrázek 31 – barevné změny na papírku impregnovaném RM1a a PY-ODP po reakci (odshora zleva) s methanolem, ethanolem, n-buthanolem, cyklohexanem, heptanem, izooktan, toluenem, kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem, dimethylformamidem, trichlormethanem	53

Obrázek 32 – varianty papírku impregnované RM1a a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s methanolem, ethanolem a n-buthanolem	53
Obrázek 33 – varianty papírku impregnované RM1a a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s cyklohexanem, heptanem, izooktanem a toluenem	54
Obrázek 34 – varianty papírku impregnované RM1a a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem a dimethylformamidem.....	54
Obrázek 35 – varianty papírku impregnované RM1a a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s trichlormethanem, acetonem, etherem, sirouhlíkem, ethanthiolem.....	55
Obrázek 36 – varianty papírku impregnovaného RM1a, PY-ODP a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s methanolem, ethanolem a n-buthanolem	55
Obrázek 37 – varianty papírku impregnovaného RM1a, PY-ODP a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s cyklohexanem, heptanem, izooktanem a toluenem	56
Obrázek 38 – varianty papírku impregnované RM1a, PY-ODP a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem a dimethylformamidem.....	56
Obrázek 39 – varianty papírku impregnované RM1a a bromkresolovou zelení po kontaktu zleva s trichlormethanem, acetonem, etherem, sirouhlíkem a ethanthiolem	57
Obrázek 40 – papírky impregnované RM1a, PY-ODP, bromkresolovou zelení a Ellmanovým činidlem po kontaktu zleva s methanolem, ethanolem, n-buthanolem, cyklohexanem, heptanem, izooktanem a toluenem	57
Obrázek 41 – papírky impregnované RM1a, PY-ODP, bromkresolovou zelení a Ellmanovým činidlem po kontaktu zleva s kyselinou octovou, dimethylsulfoxidem, pyridinem a dimethylformamidem.....	57
Obrázek 42 – papírky impregnované RM1a, PY-ODP, bromkresolovou zelení a Ellmanovým činidlem po kontaktu zleva s trichlormethanem, acetonem, etherem, sirouhlíkem a ethanthiolem.....	58
Obrázek 43 – rušivý vliv vody na papírky impregnované zleva RM1a; RM1a a PY-ODP; kombinací RM1a, PY-ODP, bromkresolovou zelení a Ellmanovým činidlem.....	58
Obrázek 44 – barevná změna způsobená vodou na papírku impregnovaném RM1a a bromkresolovou zelení; zleva bez povrchové úpravy, impregnovaný kalafunou, impregnovaný kalafunou i kamencem	59
Obrázek 45 – barevná změna způsobená vodou na papírku impregnovaném RM1a PY-ODP a bromkresolovou zelení; zleva bez povrchové úpravy, impregnovaný kalafunou, impregnovaný kalafunou i kamencem.....	59
Obrázek 46 – odezva prostředku PP-3 na (zleva) DCMP, DETA, DCP, CEES a difosgen..	60

Obrázek 47 – barevná odezva na vybrané rušivé vlivy na PP-3; zleva methanol, etanol, n-butanol	60
Obrázek 48 – barevná odezva na vybrané rušivé vlivy na PP-3; zleva cyklohexan, heptan, izooktan, toluen	62
Obrázek 49 – barevná odezva na vybrané rušivé vlivy na PP-3; zleva kyselina octová, dimethylsulfoxid, pyridin, dimethylformamid,.....	61
Obrázek 50 – barevná odezva na vybrané rušivé vlivy na PP-3; zleva trichlormethan, aceton, ether, sirouhlík, ethanthiol	62
Obrázek 51 – reakce PP-3 s vodou	62

11 SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK

Tabulka 1 - střední orientační doby stálosti vybraných látek v terénu [2].....	11
Tabulka 2 - zbarvení některých průkazníkových prášků s vybranými bojovými chemickými látkami	25
Tabulka 3 - zbarvení některých průkazníkových papírků s vybranými bojovými chemickými látkami	26
Tabulka 4 – barevné změny detektorů impregnovaných Reichardtovým barvivem a barvivem Nile Blue A (v roztoku ethanolu nebo methanolu) po kontaktu se sirným yperitem, lewisitem, somanem a VX [31].....	43
Tabulka 5 - Barevné změny detektorů impregnovaných vybranými barevnými komplexy kovů po kontaktu se sarinem (GB), cyklosarinem (GF), somanem (GD), tabunem (GA), látkou VX, sirným yperitem (HD) a lewisitem (L) [32].....	44
Tabulka 6 – barevné reakce na připravených papírcích a na PP-3 vybranými simulanty kapalných bojových chemických látek (x – reakce neproběhla, ANO – došlo k barevné změně).....	62
Tabulka 7 – rušivé vlivy testovaných rozpouštědel na připravených papírcích a na PP-3 (x – reakce neproběhla, ANO – došlo k barevné změně).....	63