

JEDNODUCHÉ STANOVENÍ LEWISITU

VLADIMÍR PITSCHMANN

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

Došlo dne 13.V.1998

Lewisit je zpuchýřující bojová otravná látka, obsahující směs několika sloučenin, v níž má největší zastoupení nejúčinnější 2-chlorvinylidichlorarsin, tzv. alfa-lewisit. Byl objeven ke konci I. světové války americkým chemikem Winfordem Lewisem, podle něhož také dostal pojmenování a kódové označení L. Podle různých údajů byla chemická munice naplněná touto „rosou smrti“ poprvé nasazena ve 30. letech italským letectvem v Etiopii a japonskou kvantungskou armádou v Číně. Oproti yperitu má lewisit sice o něco slabší zpuchýřující účinky, ty se však dostavují prakticky okamžitě. Působí ve formě kapalného aerosolu, par a také dlouhodobě zamořuje vodní zdroje. Největší zásoby lewisitu má Rusko, které skladuje na základnách Kambarka a Gornyj až několik tisíc tun této nebezpečné chemikálie. Vzhledem k obsahu arsenu je likvidace lewisitu v souvislosti s Úmluvou o zákazu chemických zbraní, kterou ratifikovala i Česká republika, jedním z nejnáročnějších technických a ekologických problémů. Samotná problematika analýzy lewisitu tak opět nabývá na významu.

Od té doby, kdy se lewisit stal masově vyráběnou bojovou otravnou látkou, byla navržena celá řada fyzikálně-chemických nebo klasických chemických metod jeho analýzy. Nejjednodušší metody, oblíbené zejména v oblasti polní analýzy (detekční trubičky, papírky, přenosné laboratorní soupravy), jsou obvykle založeny na redukčních vlastnostech lewisitu. Například s kyselinou molybdenovou vzniká molybdenová modř¹ a s oxidem osmičelým černý oxid osmičitý¹. Redukcí ergosterolu, prekursoru vitamínu D2, vzniká charakteristický zeleně zbarvený reakční produkt². Jiné přímé metody jsou založeny na reakci lewisitu s di-(p-bifenylyl) thiokarbazonem v prostředí kyseliny sírové za vzniku fialového kondenzačního produktu³, nebo s 4,4'-bis(dimethylamino) thiobenzofenonem, který poskytuje kondenzační produkt zeleného zbarvení⁴. Kromě toho byly popsány reakce lewisitu s činidly na bázi aromatických nitrosloúčenin, kdy například s 2-chlor-3,5-dinitrobenzotrifluoridem vzniká modrozeleně zbarvený produkt⁵.

Podobně jako yperit a jiné alkylační látky, také lewisit za zvýšené teploty reaguje se skupinovým činidlem 4-(p-nitrobenzyl) pyridinem na barevnou formu kvarterní amoniové báze, pokud se k vytvoření potřebného alkalického prostředí použije triethylamin nebo piperidin⁶.

Druhou skupinu tvoří nepřímé metody, z nichž nejpožívanější je postup založený na převedení lewisitu na arsenovodík, který dále reaguje se stříbrnými, zlatitými nebo rtuťnatými solemi podle Gutzeita⁷. Například s HgBr_2 vzniká podle koncentrace arsenovodíku žlutá až hnědá sloučenina As_2Hg_3 . K uvolnění arsenovodíku dochází redukcí lewisitu zinkem nebo komplexními hydridy. Specifická metoda stanovení lewisitu je založená na jeho alkalickém rozkladu za vzniku acetyleny, který s činidlem podle Ilosvaye⁸ poskytuje barevný acetylid mědi. Činidlo, jež původně v jedné z variant obsahovalo chlorid měďnatý, chlorid amonný, hydroxid amonný a hydroxylamin, bylo pro potřeby analýzy lewisitu několikrát modifikováno⁹ a upraveno i pro demonstraci účinku bojové látky na lidskou pokožku¹⁰.

V tomto příspěvku je popsána další modifikace metody stanovení lewisitu na acetylid mědi, založená na použití reakčního činidla jodidu měďného¹¹.

Experimentální část

Chemikálie

K testování byl použit 2-chlorvinylidichlorarsin vyrobený ve VOZ-072 Zemianske Kostolany, Slovenská republika.

Dále bylo použito: jodid měďný 98 %, hydroxid sodný p.a., pyridin 99 % (všechno Sigma-Aldrich, USA). Experimenty s toxickým lewisitem byly prováděny v laboratořích chemické katedry Vojenské vysoké školy ve Vyškově.

Pracovní postup

Vzorek vody zamořený lewisitem byl připraven tak, že do odměrné baňky bylo vneseno přesně odvážené množství této látky, přidáno 10 ml methanolu a po rozpuštění doplněno vodou na objem 100 ml. Kontrola čistoty lewisitu byla provedena standardní jodometrickou metodou¹. Arsenitany, vzniklé mineralizací vzorku hydroxidem sodným, byly stanoveny titrací 0,1 mol.l⁻¹ roztokem jodu na škrobový indikátor.

a) Metoda s přidavkem pyridinu

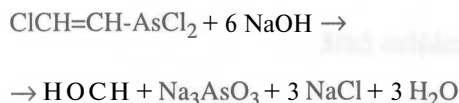
Do skleněné reakční zkumavky bylo nasypano 0,01 g pevného jodidu měďného a postupně přidáno 1 ml vzorku vody zamořené lewisitem a 0,5 ml pyridinu. Po promíchání bylo přidáno 0,2 ml 30 % hydroxidu sodného. Obsah zkumavky byl opět promíchán a ponechán v klidu po dobu 1 minuty. Vyhodnocení bylo provedeno porovnáním zbarvení roztoku s barevným etalonem. Při přípravě barevného etalonu bylo postupováno stejným způsobem, jako vzorek byla použita sada roztoků lewisitu o koncentraci 0 až 100 mg.l⁻¹.

b) Metoda bez přidavku pyridinu

Do zkumavky bylo postupně přidáno 0,01 g jodidu měďného, 1 ml vzorku zamořené vody a 0,2 ml 30 % hydroxidu sodného. Obsah zkumavky byl důkladně protřepán a po 1 minutě byla vyhodnocena intenzita vzniklého zbarvení.

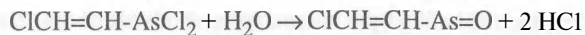
Výsledky a diskuse

Průběh reakce, založené na vzniku acetylenu a následně acetylidu mědi, lze popsat následujícím způsobem:



Ke vzniku zbarvení, způsobeného tvorbou červeného acetylidu mědi, dochází bezprostředně po přidavku alkalického roztoku. Intenzita zbarvení odpovídá koncentraci lewisitu ve vzorku.

Metodu lze použít k analýze lewisitu ve vodě, protože stejným způsobem reaguje také 2-chlorvinylarsinoxid, vznikající jeho hydrolyzou:



Citlivost a přesnost vyhodnocení je výrazně ovlivněna způsobem provedení reakce. Za obvyklých podmínek, kdy je v systému přítomen Cu₂I₂ a NaOH, dochází u slepého vzorku ke vzniku žluto-oranžového zbarvení, což má za následek snížení prahu vizuální detekce.

Tento nedostatek byl odstraněn zavedením pyridinu do reakční směsi, jeho funkce však dosud nebyla zcela objasněna. Je pravděpodobné, že jako dusíkatá báze nahrazuje obvykle používaný amoniak a amonné soli⁸, dále zlepšuje rozpustnost lewisitu, zvyšuje rychlost reakce a zřejmě zachycuje acetylen, který uniká z reakční směsi. V přítomnosti pyridinu u slepého vzorku docházelo, po přidavku NaOH, ke vzniku jasně modrého zbarvení. Pokud byl ovšem v roztoku přítomen také lewisit, v závislosti na jeho koncentraci se objevilo žluté až červené zbarvení, jehož postřehnutí oproti modrému slepému vzorku nečinilo žádné potíže. Jak vyplývá z údajů uvedených v tabulce I, tímto způsobem lze ve vzorku spolehlivě zjistit 5 mg.l⁻¹ lewisitu, přičemž jeho rozpustnost ve vodě je maximálně 500 mg.l⁻¹.

Tabulka I
Výsledky stanovení lewisitu

Koncentrace lewisitu [mg.l ⁻¹]	Barevná změna	
	bez pyridinu	s pyridinem
0	žluto-oranžová	modrá
5	žluto-oranžová	žluto-zelená
10	žluto-oranžová	žluto-oranžová
30	oranžová	oranžová
50	oranžovo-červená	oranžovo-červená
100	červená	červená

Na základě provedených testů lze konstatovat, že metoda s jodidem měďným a pyridinem je vhodná pro polní analýzu lewisitu, kdy se uplatní její jednoduchost, rychlost a selektivita. Lze jí použít zejména v případech, které vyžadují identifikaci lewisitu vedle dalších bojových otravných látek na bázi arsenu. Jedná se především o zpuchýřující látky methyldichlorarsin, ethyldichlorarsin, a látky dráždivé horní cesty dýchací jako difenylchlorarsin, difenylkvanarsin nebo 10-chlor-5,10-dihydrofenarsazin (adam-sit). Metodu lze kromě analýzy vod použít i pro analýzu zamořených potravin, oděvů, kovových, dřevěných a zděných povrchů a zamořeného terénu. Vzorky se odebírají podle běžných zásad pro práci s bojovými otravnými látkami v poli¹², extrakce odebraných vzorků se provede methanolem. Vzorky s nepoužitým lewisitem je možné odmořit roztokem hydroxidu sodného, suspenzí chlornanu

vápenatého nebo 2,3-disulfonylpropanolem, který se používá také jako účinné antidotum první pomoci (British Anti Lewisit, BAL).

LITERATURA

1. Franke S.: *Lehrbuch der Militärchemie*, svazek 2, str. 339. Militärverlag, Berlin 1977.
2. Mason H. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 67, 2267 (1945).
3. Tarbell D. S., Bunnett J. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 263 (1947).
4. Witten B., Prostack A.: *Anal. Chem.* 29, 885 (1957).
5. Yoe J. H., Cogbill E. C: *Mikrochim. Acta* 38, 492 (1951).
6. Epstein J., Rosenthal R. W., Ess R. J.: *Anal. Chem.* 27, 1435 (1955).
7. Gutzeit M.: *Pharmaz. Ztg.* 24, 263 (1879).
8. Ilosvay L.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 32, 2697 (1899).

9. Ferguson R. L., Silver S. D.: *Am. J. Clin. Path.* 17, 37 (1947).
10. Gehauf B., Falkof M. M.: US 2 689 831 (1954).
11. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, str. 1810. Springer-Verlag, Berlin 1963.
12. Tomeček I., Matoušek J.: *Analýza bojových otravných látek*. SPN, Praha 1961.

V. Pitschmann (Oritest Ltd, Prague): A Simple Determination of Lewisite

A colorimetric determination of the chemical warfare agent Lewisite (2-dichloro(2-chlorovinyl)arsine) has been proposed which is based on a reaction with copper(I) iodide and sodium hydroxide in the presence of pyridine. The sensitivity of the determination is high, showing a red colour (formation of copper acetylide) in an aqueous sample containing 5 mg.l^{-1} Lewisite.