



JEDNODUCHÝ KOLORIMETRICKÝ DETEKTOR METHYLSALICYLÁTU V OVZDUŠÍ

A SIMPLE COLORIMETRIC DETECTOR FOR METHYL SALICYLATE IN AIR

Vladimír PITSCHMANN¹, Lucie BÁRTOVÁ², Lukáš KRÁLÍK³, Kamila LUNEROVÁ⁴

SUMMARY:

The work describes the preparation, properties and application of colorimetric detector tube of methyl salicylate in air. The detector is based on the reaction of methyl salicylate with iron (III) chloride to form a violet-colored complex. The detector is suitable for semi-quantitative determination of the concentration of methyl salicylate as a simulant of mustard gas during testing of chemical protective suits. The paper also describes the application of the detector for the analysis of methyl salicylate in liquid samples.

KEYWORDS: colorimetric detector, methyl salicylate, mustard gas simulant, iron(II) chloride

ÚVOD

Methylsalicylát (MeS) je chemická látka, která se získává destilací některých rostlinných druhů (např. rod *Gaultheria*) nebo nověji synteticky esterifikací kyseliny salicylové methanolem. Nalézá široké uplatnění jako vonná složka kosmetických a čistících prostředků, v potravinářství, nebo jako aktivní komponenta různých léčiv, např. nesteroidních analgetik a antiflogistik. Některé fyzikálně-chemické vlastnosti MeS (např. molekulová hmotnost, bod varu, relativní hustota par, rozpustnost ve vodě, fyzikální adsorpce na aktivním uhlí atd.) jsou podobné sirnému yperitu, bojové chemické látce s charakteristickým zpuchýřujícím účinkem, proto se již delší dobu používá jako jeho náhrada při řešení nejrůznějších problémů protichemické ochrany a při studiu vlivu chemických zbraní na lidský organismus i vnější prostředí [1]. Ačkoli je známá celá řada látek, jejichž fyzikálně-chemické vlastnosti jsou sirnému yperitu blíže (jejich koeficient podobnosti je vyšší), předností MeS je jeho relativně nízká toxicita. Hodnota LD₅₀ pro potkana (p.o.) je 1 100 mg/kg, to je asi 500x více než u yperitu.

MeS se v oblasti protichemické ochrany nejčastěji používá k testování těsnosti a celkové odolnosti izolačních a v poslední době také filtračních ochranných oděvů (kompletů). Obvykle se používá standardní metoda MIST (Man-In-Simulant Test), která je založená na vystavení figuríny nebo osoby v testovaném ochranném kompletu parám MeS a na monitorování jejich průniku pomocí pasivních vzorkovačů instalovaných v definovaných místech pod oděvem. Vyhodnocením těchto pasivních sond se potom sleduje množství a konkrétní místo průniku MeS pod ochranný komplet [12].

Při testování ochranných kompletů je průběžně monitorována koncentrace MeS v toxikologické komoře. Chemickou kontrolu je však nutné provádět i v bezprostředním okolí toxikologické komory a zejména po skončení prací, aby byla zajištěna bezpečnost a hygiena personálu. K těmto účelům lze použít standardní fyzikální nebo fyzikálně-chemické detektory, analyzátory kalibrované pro měření MeS nebo techniky instrumentální analýzy založené na chromatografii, spektrofotometrii nebo elektroanalýze [2,7,8,10].

¹ Vladimír Pitschmann, doc., Ing., CSc., Oritest spol. s r. o., Staropramenná 17, 150 00 Praha, pitschmann@seznam.cz

² Lucie Bártová, Mgr., ČVUT v Praze, Fakulta biomedicínského inženýrství, Nám. Sítná 3105, 272 01 Kladno, spagetak@seznam.cz

³ Lukáš Králík, Ing., Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v. v. i., Kamenná 71, 262 31 Milín, kralik@sujchbo.cz

⁴ Kamila Lunerová, Ing., Ph.D., Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v. v. i., Kamenná 71, 262 31 Milín, lunerova@sujchbo.cz

Cílem sdělení je ukázat, že k monitorování a orientačnímu zjišťování MeS v toxikologické komoře a v jejím okolí lze použít i konstrukčně jednoduchý kolorimetrický trubičkový detektor založený na barevné reakci s Fe^{3+} . Jedná se o reakci, která se v různých úpravách používá k detekci a stanovení kyseliny salicylové a některých salicylátů ve vodných a biologických vzorcích [4-6,9,11].

1. MATERIÁL A METODY

1.1. Chemikálie a zařízení

K přípravě indikační náplně byl použit 97% bezvodý chlorid železitý a ethanol bezvodý (obě Sigma-Aldrich, Česká republika). Jako nosič byl použit silikagel zrnění 0,4-0,5 mm s obsahem SiO_2 minimálně 98 % a s měrným povrchem $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Grace, Německo). Silikagel byl vyčištěn varem v zředěné kyselině chlorovodíkové (p.a.) a po promytí vodou (do neutrálního pH výluhu) aktivován při 130°C . Jako standard byl použit MeS (Fluka, Česká republika) o čistotě 99 %.

Na přípravu trubičkových detektorů byly použity skleněné obalové trubice, skleněné tenkostěnné ampulky, těsnící prvky a rozvodová tělíska společnosti Tejas (Jablonec nad Nisou, Česká republika), která vyrobila i potřebný počet prototypů. Trubičkové detektory byly testovány ve zkušební komoře parovzdušných směsí o objemu $0,5 \text{ m}^3$ (Oritest, Česká republika) a v toxikologické komoře o objemu 2 m^3 (Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, Česká republika). Ke kontrole koncentrace MeS v komoře byl použit osobní fotoionizační monitor AUER PPM (MSA-Auer, USA-Německo). Vzorek byl odebírán ručním nasávacím zařízením Universal-86 (Kavalier, Česká republika) objemu jednoho zdvihu $100 \pm 5 \text{ cm}^3$ nebo přístrojem AUER PPM s nastavitelnou rychlostí průtoku vzduchu.

1.2. Příprava detektoru

Navážka 100 g silikagelu byla impregnovaná 130 ml 5 % roztoku chloridu železitého v ethanolu. Po důkladném promíchání a rovnoměrném nasycení všech zrn byla náplň

vysušena v sušárně při teplotě 60°C do odpaření ethanolu (zbytkový ethanol maximálně 2 %). Tato chemosorpční náplň žluté barvy byla použita přímo k plnění do skleněných trubic, případně skladovaná v hermeticky uzavřené prachovnici z hnědého skla.

Kolorimetrický detektor MeS v ovzduší byl připraven ze skleněné obalové trubice o vnitřním průměru 5 mm, která byla naplněna chemosorpční náplní na vrstvu vysokou 15 mm. Vrstva byla proti pohybu upevněna polyamidovými sítkami a polyethylenovými hvězdičkami. Trubice byla na obou koncích hermeticky uzavřena zatavením.

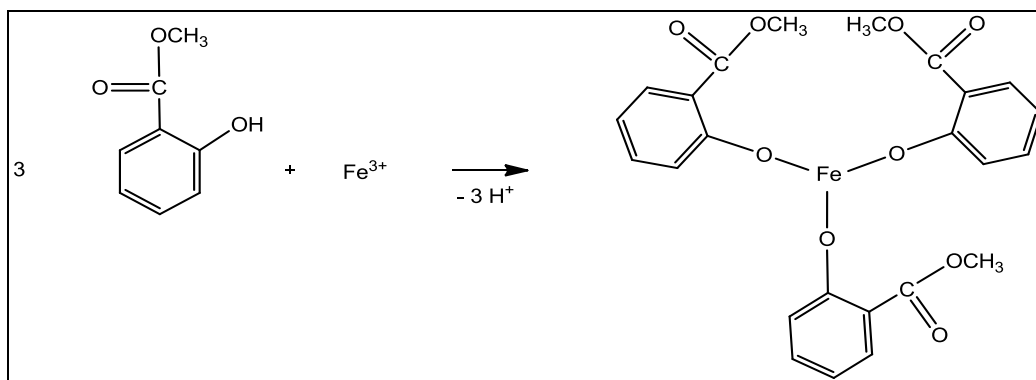
1.3. Zkoušení detektorů v plynové komoře

Funkčnost kolorimetrických detektorů byla testována ve zkušební plynové komoře, v níž byla připravena potřebná koncentrace MeS odpařením odpovídajícího množství látky, vstříknutého mikropipetou. Koncentrace par MeS se ustálila asi po 30 minutách. Aktuální koncentrace MeS v komoře byla kontinuálně sledována. Funkce kolorimetrických detektorů byla vyhodnocována vizuálně, na základě barevné změny chemosorpční vrstvy v závislosti na koncentraci MeS v komoře a na objemu vzorku a době expozice.

2. VÝSLEDKY A DISKUSE

2.1. Zabarvení a reakční podmínky

MeS reagoval s chloridem železitým za vzniku barevného komplexu s maximem absorpce při vlnové délce 540 nm. Jednu z možných variant průběhu reakce schematicky znázorňuje obr. 1. Odstín a intenzita zabarvení závisely na podmínkách reakce, zejména na acidobazickém prostředí a obsahu chloridu železitého v chemosorpční náplni. Změna hodnoty pH se projevila například změnou barevného odstínu (fialový, zelený až černý). Na barevný odstín měla vliv i různá aditiva, která byla do chemosorpční náplně přidávaná s cílem zvýšit její citlivost a odolnost vůči vzdušné vlhkosti (některá makromolekulární aditiva a oxidy Mg, Ca a Ti).



Obrázek 1. Schéma reakce MeS s Fe^{3+}

2.2. Analytické údaje

Intenzita a délka zabarvení chemosorpční vrstvy detektoru (s 5% chloridem železitým bez aditiv) byly přímo úměrné koncentraci MeS v monitorovaném ovzduší, resp. na objemu vzorku nebo době expozice. Kolorimetrický detektor poskytoval v koncentracích běžně používaných při testování ochranných kompletů (100 až 300 mg.m^{-3}) velice zřetelné fialově-hnědé zabarvení. Na obr. 2 jsou zdokumentovány kolorimetrické detektory

exponované MeS o koncentraci 60, 120 a 600 mg.m^{-3} . Limit detekce MeS (t.j. nejnižší koncentrace postřehnutelná volným okem), byl odhadnut na 10 mg.m^{-3} při objemu vzorku 1 dm^3 . Kolorimetrický trubičkový detektor byl konstruován pro semikvantitativní stanovení MeS a s přihlédnutím k tomuto omezení poskytuje správné a reprodukovatelné výsledky. Tyto výsledky byly potvrzeny nezávislou laboratoří (Ústav OPZHN Vyškov, Univerzita obrany Brno).



Obrázek 2. Kolorimetrické trubičkové detektory exponované MeS o koncentraci 60 mg.m^{-3} (1), 120 mg.m^{-3} (2) a 600 mg.m^{-3} (3). Objem vzorku 1 dm^3 .

2.3. Selektivita a stabilita

Reakce MeS s chloridem železitým není selektivní, podobně by měly reagovat i jiné fenoly. V podmínkách zkušebnictví ochranných kompletů vliv rušivých látek prakticky nepřichází do úvahy. Přesto byla ověřena odezva kolorimetrického detektoru i na přítomnost některých vybraných látek v ovzduší. Výsledky této studie jsou stručně shrnuty v tab. 1. Bylo např. zjištěno, že páry fenolu, na rozdíl od salicylaldehydu (tj. 2-hydroxybenzaldehydu), neposkytují žádnou vizuálně postřehnutelnou odezvu. Důvodem je

pravděpodobně vysoká pronikavost fenolu sorpční náplní. Špatně se zachycuje i sulfan, který poskytuje sulfid železitý.

Podle literárních údajů [3] se stabilita komplexů fenolů s Fe^{3+} zvyšuje, když v *o*-poloze obsahují další funkční komplexotvorné skupiny (-OH, -COOH apod.). Tento poznatek byl experimentálně potvrzen i pro případ MeS, jehož produkt reakce s chloridem železitým na nosiči i v roztoku je vysoce stabilní. Zabavení chemosorpční náplně exponované MeS se nemění ani po dobu několika hodin.

**Přehled vybraných výsledků studia selektivity kolorimetrického detektoru
(objem vzorku ovzduší 1 dm³)**

Látka	Koncentrace, mg.m ⁻³	Zabarvení
Fenol	50	Beze změny
Salicylaldehyd	50	Tmavý proužek, asi jako 120 mg.m ⁻³ MeS
3-fenyl-1-propanol	100	Beze změny
2-butyl(aminoethan)thiol	100	Hnědý 1mm proužek, rychle mizí
2-chlorethylethylsulfid	20	Beze změny
Sulfan	50	Našedlé zabarvení po celé délce vrstvy
Sirouhlík	200	Beze změny

2.4. Aplikace v kapalných vzorcích

Bylo ověřeno, že kolorimetrický trubičkový detektor lze bez další úpravy použít přímo pro analýzu MeS ve vodě nebo v organických rozpouštědlech. Chemosorpční vrstva, exponovaná ponořením detektoru do analyzovaného vzorku, prakticky okamžitě poskytovala charakteristické fialové zabarvení, jehož intenzita závisela na koncentraci MeS. Detekční limit byl 50 µg.ml⁻¹. Toto zjištění dobře koresponduje s literárními údaji o analýze kyseliny salicylové v kapalných vzorcích pomocí jednoduchých detektorů na bázi chloridu železitého.^{12,13} Horní hranice detekce MeS ve vodě byla dána jeho rozpustností (asi 700 µg.ml⁻¹).

ZÁVĚR

Navržený a popsáný kolorimetrický trubičkový detektor s chemosorpční vrstvou obsahující silikagel impregnovaný chloridem železitým může být vhodným jednoduchým technickým prostředkem monitorování a průkazu MeS v ovzduší v podmínkách zkušebnictví protichemických ochranných kompletů, ale i v jiných oblastech výskytu této chemikálie. Jeho výhodou je nenáročná příprava, jednoduchá obsluha, snadné vizuální vyhodnocení a dlouhodobá skladovatelnost při zachování původní funkčnosti. Detektor je možné bez další úpravy použít také k průkazu MeS v kapalných vzorcích.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena Ministerstvem vnitra České republiky (výzkumný projekt VG 20102014050).

LITERATURA

- [1] BARTELT-HUNT, S. L., KNAPPE, D. R. U., BARLAZ, M. A.: *A review of chemical warfare agent simulants for the study of environmental behavior*. Crit. Rev. Environ. Sci. Tech., 2008, roč. 38, s. 112-136.
- [2] DORWAL, D.: *Development of UV spectrophotometric method for determination of methyl salicylate in bulk and semisolid formulation*. Int. J. Res. Pharm. Sci., 2012, roč. 3, s. 983-986.
- [3] FAITH, L., HELIA, O. a kol.: *Liečivé látky a ich metabolity v analýze*. Martin: Osveta 1987, s. 319.
- [4] HOFFMAN, R. J., NELSON, L. S., HOFFMAN, R. S.: *Use of ferric chloride to identify salicylate-containing poisons*. J. Toxicol. Clin. Toxicol., 2002, roč. 40, s. 547-549.
- [5] ISHIZAWA, F., KIRIHARA, M., ISHIWATA, T., YASHIKI, M., NAMERA, A., NISHIDA, M., KIMURA, K.: *Development of salicylic acid detector tube*. Chudoku Kenkyu, 2004, roč. 17, s. 149-154.
- [6] KOUSAR, S., BHATTI, H. N., HAFIZ, I., TABASUM, S.: *Analysis of aspirin in the urine of female volunteer during winter*. Int. J. Agri. Biol., 2004, roč. 6, s. 745-746.
- [7] KRZEK, J., CZEKAJ, J. S., RZESZUTKO, W.: *Validation of a method for simultaneous determination of mentol and methyl salicylate in pharmaceuticals by capillary gas chromatography with cool on-column injection*. Acta Pol. Pharm., 2003, roč. 60, s. 343-349.
- [8] PATEL, S. V., HOBSON, S. T., CEMALOVIC, S., MLSNA, T. E.: *Detection of methyl salicylate using polymer-filled chemicapacitors*. Talanta, 2008, roč. 76, s. 872-877.
- [9] RASHID, U., BHATTI, H. N., HANIF, M. A., AHMAD, N. R.: *Determination of metabolite of aspirin (salicyluric acid) by colorimetric method in human urine*. Pak. J. Biol. Sci., 2006, roč. 9, s. 1004-1008.
- [10] SHABIR, G. A., BRADSHAW, T. K.: *Development and validation of a liquid chromatography method for the determination of methyl salicylate in a medicated cream formulation*. Turk. J. Pharm. Sci., 2011, roč. 8, s. 117-126.
- [11] TRINDER, P.: *Rapid determination of salicylate in biological fluids*. Biochem. J., 1954, roč. 57, s. 301-303.
- [12] Technical Assessment of the Man-In-Simulant Test (MIST) Program. Assessment of the U. S. Army Chemical and Biological Defence Command, National Research Council. National Academy Press, Washington D. C. 1997.