

Nanočástice

rozkládají bojové otravné látky

Hledání prostředků šetrných k technice

**VÁCLAV
ŠTENGL**

**FRANTIŠEK
OPLUŠTIL**

Ti, kteří chodili do školy před rokem 1989, si jistě pamatují cvičení civilní obrany, při němž si na povel „chemický poplach!“ nasazovali na obličej masky, na končetiny igelitové pytlíky a takto ochromeni v gumákách škobrtali někde po lese. Možná nás ale dnes nenapadne, že by bojové chemické látky pořád ještě mohly někoho ohrozit, když je to tak dávno po jejich objevu a obzvláště po jejich zákazu podle mezinárodní Úmluvy (v Paříži 1993).

Příkladem těchto látek je třeba sarin, vysoce toxická kapalina, původně připravená při výzkumu nové skupiny insekticidů, a poté navržená k vojenskému využití. Byl objeven v Německu v roce 1939 a pojmenován na počest svých objevitelů Schrader, Ambros, Rüdiger a Van der LINde. Sarin je nažloutlá kapalina se slabým zápachem po ovoci. Účinkuje v závislosti na koncentraci od 30 sekund do 15 minut. Tato látka – zdánlivě historický strašák – ale zasáhla do života velmi nedávno.

Teroristické útoky

Nejznámější útok sarinem byl proveden japonskou sektou Óm šinrikjó 20. března 1995 v tokijském metru. Během útoku měl být sarin rozptýlen v pěti vagonech na třech trasách metra, aby byla co nejvíce zamořena přestupní stanice Kasumigaseki. Sarin byl zataven do jedenácti zhruba půlkilových sáčků. Celkem bylo zasaženo více než 5500 lidí, z nichž 12 zemřelo. Bilance mrtvých a dekontaminace metra by ale byly mnohem horší, kdyby se včas podařilo propíchnout všechny sáčky, kdyby sarin neměl čistotu jen 30 % a kdyby se ho podařilo lépe rozptýlit.

Útoku v Tokiu předcházel chemický útok ve městě Matsumoto v červnu 1994, který měl sektě posloužit jako test účinnosti sarinu. Sarinové páry začali členové sekty v ochranných oděvech a s dávkou protilátek rozptylovat z upraveného vozu pomocí speciálního zařízení. Otráveno bylo 500 osob, z nichž 7 zemřelo a 270 bylo hospitalizováno. Sekta Óm šinrikjó tak neslavně proslula zahájením prvního teroristického útoku sarinem na světě.

Spojení chemických nebo biologických zbraní s terorismem není nové. V současné době vědeckotechnický pokrok však dostalo tohle nebezpečí globální charakter. Jako potenciální zbraň se nabízí řada bojových látek, jedů, přírodních toxinů a původců nebezpečných infekčních onemocnění.

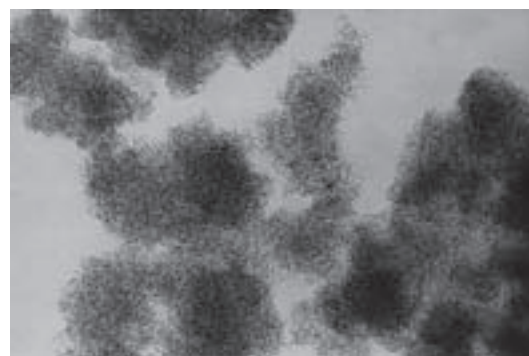
Návody na přípravu mnoha z nich lze bohužel najít na internetu a v otevřených zdrojích. Je otázka, jestli bychom se neměli více zabývat výzkumem prostředků pro jejich likvidaci v civilním sektoru.

Ochrana proti chemickým látkám

Také rozvoj vojenské techniky a speciální výzbroje vyvolává potřebu rozvíjet ochranu proti zbraním hromadného ničení včetně bojových chemických látek. Ty sice nejsou zaměřeny vůči technice, především mají vyřadit osoby. Pokud ale chemické jedy techniku zasáhnou, mohou významně omezit její další využití. Jedním z opatření, jejichž cílem je snížit ničivé účinky chemických zbraní, je dekontaminace. Měla by vyloučit rizika, která pro člověka vyplývají z přítomnosti těchto látek na všech površích, s nimiž přijde do styku. V případě chemických látek hrozí nejen vdechování aerosolů a par těchto látek, ale i kontakt nechráněného povrchu těla. Očekává se, že by hodnoty počáteční kontaminace vnějších povrchů vojenské techniky chemickými látkami převyšovaly přípustné zdravotní limity o dva až tři řády. Vnitřní povrchy techniky by sice určitě byly kontaminovány méně, ale stále by to mohlo být o jeden až dva řády nad zdravotními limity. Oba druhy povrchů, vnější i vnitřní, musí být tedy v případě potřeby dekontaminovány.

V souvislosti s dekontaminací vnitřních povrchů je významnou okolností i odolnost prvků a komponent moderní vojenské techniky proti působení dekontaminačních postupů a činidel. Ta je stále palčivějším a složitějším problémem, protože mnohé komponenty

1. Nanokrystalický oxid hořečnatý. Zobrazení vysoko-rozlišovacím prozařovacím elektronovým mikroskopem HRTEM. Snímek © Snežana Bakardžieva, ÚACH.



Mgr. Václav Štengl, Ph.D., (*1963) vystudoval anorganickou chemii na Přírodovědecké fakultě UK v Praze, postgraduálně studoval na Univerzitě Pardubice. V Ústavu Anorganické chemie AV ČR v. v. i. se zabývá syntézou nanodisperzních oxidů pro materiálový výzkum a fotokatalýzou.
Ing. František Opluštil, CSc., (*1950) vystudoval chemické inženýrství na VAAZ Brno a absolvoval tam též i vědeckou přípravu. Ve VOP-026 Šternberk, s. p., divizi VTÚO Brno, se zabývá dekontaminačními metodami a prostředky.

jsou citlivé nejen k nebezpečným látkám, ale také k tradičním chemickým dekontaminačním činidlům, jako je chlorové vápno.

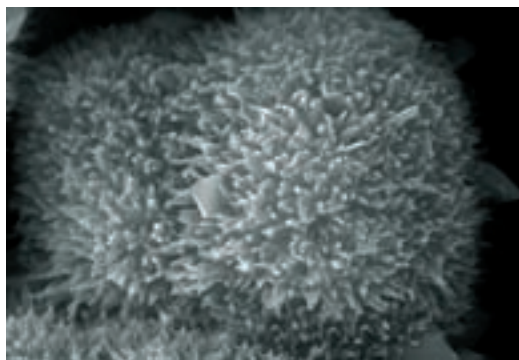
Které prvky a komponenty jsou tak citlivé, že je nemožné je polévat suspenzí vápna nebo chlornany? Jde především o přesné a jemné mechanické, elektronické a optoelektronické prvky měřicí a vyhodnocovací, zaměřovací, pozorovací, spojovací a komunikační techniky. Těch je dnes v armádní výzbroji pořád víc. V mnoha případech jde i o celé objekty vojenské techniky, jako jsou letouny a radiolokátory. Dosavadní běžně používané kapalinové dekontaminační postupy, jako jsou silné alkálie, oxidační činidla a velká množství vody, jsou pro tato technicky pokročilá zařízení příliš agresivní. Při jejich použití by sice technika byla dekontaminována, ale citlivé komponenty by byly poškozeny nebo zničeny.

Hledání dekontaminačních prostředků šetrných k technice

Současné dekontaminační prostředky jsou tedy neuspokojivé, protože vlastně nejsou k dispozici standardní (průmyslově vyráběné) prostředky, jimiž by bylo možno techniku dekontaminovat, a přitom ji nezničit. Proto se v poslední době tomuto výzkumu věnuje zvýšená pozornost i v ČR. V předchozí dekádě bylo ve světě shromážděno množství poznatků o nanodisperzních materiálech, nové skupině dekontaminačních činidel. Jemně dispergovatelné, tedy nanokrystalické materiály často vykazují velmi odlišné vlastnosti než jejich hrubě disperzní formy, tedy běžné pevné materiály. Některé se vyznačují i značně zvýšenou reaktivitou, a to i k dosti odolným látkám, např. chlorovaným, a dokonce i fluorovaným uhlovodíkům. Pro dekontaminaci je důležité, že nanokrystalické oxidy lehkých kovů, jako je například hořčík nebo hliník, mají schopnost poměrně účinně a univerzálně rozkládat všechny standardní bojové chemické látky, ačkoli samy o sobě nejsou pro techniku nebo lidi tak agresivní, jako třeba chlorové vápno.

V rámci spolupráce Ústavu anorganické chemie AV ČR, v. v. i. (ÚACH) a VOP-026 Šternberk, s. p., divize VTÚO Brno (VTÚO) byly připraveny nanodisperzní (nanokrystalické) oxidy MgO a AlOOH z organokovových sloučenin hořčíku a hliníku, a to pomocí intenzivního kavitačního pole z ultrazvukového generátoru s následným superkritickým sušením. Připravené preparáty MgO (viz obr. 1) a AlOOH měly měrný povrch 600 a 1000 m²g⁻¹ a velikost nanočástic okolo 10 nm. Rozklad yperitu na netoxické produkty proběhl na těchto preparátech z 60 % do jedné hodiny. Proto jim převážná většina předních vojenských výzkumných pracovišť věnuje velkou pozornost. Uváděný princip se již přes deset let studuje v USA i jiných vyspělých zemích.

Dalším krokem byly přípravy dalších nanokrystalických oxidů kovů, které se zdály perspektivnější než už známé. Výsledky získané ve spolupráci ÚACH a VTÚO ukazují, že zejména oxidy titanu mají výbornou destruk-



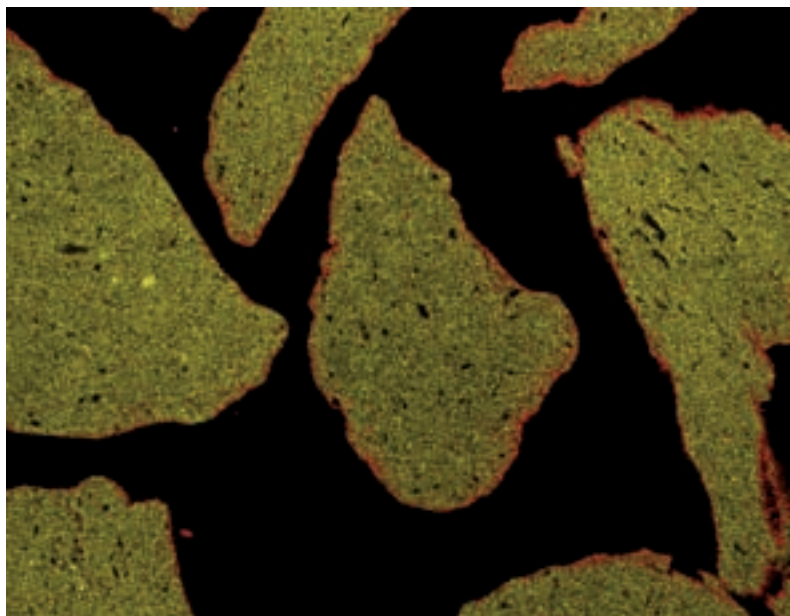
2. Směsný nanodisperzní oxid Ti-Fe: velký agregát primárních nanokrystalů s obrovským specifickým povrchem a dobrou filtrovatelností. Zobrazení řádkovacím elektronovým mikroskopem SEM. Snímek © Snejana Bakardjjeva, ÚACH.

ční aktivitu, která aktivitu MgO a AlOOH překonává. Co se týče detoxikační aktivity, nadějně mohou být i další oxidy železa a zirkonu. Z toho důvodu byly připraveny nanokrystalické materiály na bázi oxidů železa a titanu a dále jejich kombinace s oxidy zinku, hliníku a zirkonia. Připravené oxidy železa nebo titanu jsou tvořeny nanočásticemi velkými 4–6 nm, které se shlukují do sférických agregátů, vypadajících jako hrozny vína. Povrch 1 g směsného oxidu Ti-Fe-Zr je větší než 800 m², což je plocha srovnatelná s velikostí fotbalového hřiště (viz též podobný oxid na obr. 2). Konverze bojových chemických látek na těchto materiálech se již pohybuje v rozmezí 95–99 % do jedné hodiny. K přípravě směsných nanodisperzních oxidů Ti-Zr, Fe-Zr a Ti-Fe-Zr byl použit jednotný postup, využívající hydrolýzu a homogenní srážení za přítomnosti močoviny. Je dobře zvládnutý a robustní, poskytuje reprodukovatelné výsledky a lze jej snadno převést do průmyslového měřítka. Splňuje tedy podmínky pro případnou průmyslovou výrobu oxidových nanomateriálů.

Další materiály a další možnosti využití

Vzhledem k své povaze by se daly nanokrystalické oxidy použít nejen ke spěšné polní dekontaminaci osob, vybavení a vozidel zasažených bojovými chemickými látkami, ale na strategických lokacích by mohly být tyto látky sorbovány a následně i detoxifikovány. Reaktivní nanokrystalický sorbent by mohl být využit v budovách, vozidlech a leteckých filtračních systémech, které jsou určeny k ochraně cestujících proti chemickým útokům. Možná jeho největší výhodou je, že znehodnocuje velké množství těchto látek, a proto je slibným činidlem pro zneškodnění zásob bojových chemických látek a munice ve velkém měřítku, kde se neklade takový důraz na rychlost odmoření ale spíše na jeho cenu a bezpečnost.

Modifikací postupů syntézy nanokrystalických oxidů kovů lze připravit další potenciální materiály. Oxidy kovů mohou na povrchu vázat také polutanty běžné v životním prostředí, jako jsou těžké kovy, chrom (chromité soli i chromany) a arsen (jako arsenitany i arseničnany). Dosud se k čištění průmyslových odpadních vod nejvíce používalo alkalické srážení vápenným mlékem (dnes už historická technologie pro odstraňování těžkých kovů Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺). Tato



3. Vrstva sorbentu na substrátu. Žlutavá jádra krystalů je alumosilikátový nosič, červenavě zobrazený povrch je vrstvička ferrihydritu na mullitovém ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) substrátu. Maxima koncentrace hliníku (mullitová jádra) jsou zobrazena žlutě, zvýšené koncentrace železa (vyloučená vrstvička ferrihydritu) je zobrazena červeně. Tloušťka rovnoměrné vrstvičky ferrihydritu na mullitovém substrátu je v řádu stovek nanometrů. Snímek © Ivo Jakubec, prvkové mapování SEM/EDS na ÚACH

technologie je použitelná pro koncentrace těžkých kovů větší než 1 mg/l, protože částečně amorfni hydroxidy $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ jsou přece jen trochu rozpustné. Za čistou ale lze považovat vodu, která má těžké kovy v koncentraci pod 1 mg/l.

Speciálním způsobem připravený „hydroxid železitý“, přesněji ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),

má vhodnou morfologii, a hlavně velký měrný povrch s mezoporozitou.¹ Je proto velice vhodný pro sorpci iontů těžkých kovů z odpadních nebo povrchových vod s účinností pod 1 mg/l. V České republice i jinde ve světě existují velmi nepříjemné ekologické zátěže, například důlní a průsakové vody vzniklé oxidací a vyluhováním sulfidických rud barevných kovů. Ty jsou silně mineralizované, velmi kyselé a zpravidla mají vysoké obsahy arsenu, kadmia, mědi, železa, magnezia, zinku a anionu síranového (SO_4^{2-}). Na likvidaci takových vod je čistý ferrihydrit přeci jen příliš drahý a navíc se s ním špatně manipuluje, protože je špatně filtrovatelný. Podobný problém by byl s použitím například čistého goethitu a gibbsitu – jsou účinné ale nepraktické při manipulaci. Ferrihydrit lze ale vyloučit na povrchu vhodného laciného nosiče jako tenkou vrstvu nanočástic (obr. 3), takže tato aktivní část sorbentu je celá dostupná z roztoku, má obrovský nitřní povrch a substrát umožní pohodlnou práci s ním. Takové nové perspektivní materiály mohou být základem nových vysoce účinných sorpčních materiálů pro ekologické zátěže.

Nanomateriály jsou od vzniku tohoto termínu považovány za perspektivní, nebo dokonce skoro zázračný všelék. V praxi se ukazuje, že manipulace s nanočásticemi je poměrně komplikovaná. Někdy i cena pokročilých materiálů může být limitem jejich skutečného využití. Nanotechnologie ale přinesly mnoho nových postupů, které jsou dnes připraveny k využití. Reaktivní sorbenty patří určitě k výsledkům, které si cestu do praxe najdou.

1) Mezoporozita – ???prosím doplnit