

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

NANODISPERSNÍ OXIDY A HYDROXIDY PRO DESTRUKCI OTRAVNÝCH BOJOVÝCH LÁTEK

VÁCLAV ŠTENGL^a, SNEJANA BAKARDJEVA^a,
JAN ŠUBRT^a, FRANTIŠEK OPLUŠTIL^b
a MARCELA OLŠANSKÁ^b

^a Ústav anorganické chemie Akademie věd České republiky, 250 68 Řež u Prahy, ^b Vojenský technický ústav ochrany Brno, Veslařská 230, 628 00 Brno
stengl@iic.cas.cz

Došlo 10.2.06, přepracováno 21.2.07, přijato 12.3.07.

Klíčová slova: anatas, ferrihydrit, soman, yperit, látka VX, detoxikační aktivita

Úvod

Jednou z možných metod detoxikace korozně citlivých materiálů, které jsou kontaminovány velmi toxickými látkami, je aplikace jemně disperzních anorganických oxidů s velikostí krystalitů či krystalů řádově desítek až stovek nanometrů (dále též označovaných jako nanodisperzní oxidy). Schopnost nanodisperzních oxidů kovů (např. MgO, CaO, ZnO, AlO_x(OH)_y, ZrO₂, TiO₂ aj.) účinně rozkládat velmi toxické látky (jmenovitě sarin, soman, látku VX či yperit) na netoxické produkty byla již podrobně prostudována Koperovou a spol.^{1,2} a Wagnerem a spol.^{3–5}. Zjišťovali produkty reakcí uvedených toxických látek na tuhých fázích oxidů a navrhli pro ně pravděpodobné reakční mechanismy. Ukázalo se, že všechny studované toxické látky se již za normálních podmínek rozkládaly heterogenními chemickými reakcemi, probíhajícími na povrchu částic oxidů kovů. Pro reakce oxidu hořečnatého s látkami typu GD, VX a HD byl navržen mechanismus, který je znázorněn ve schématu⁴ na obr. 1.

Všechny tři (standardní) otravné látky se na povrchu oxidu hořečnatého rozkládají za vzniku netoxických reakčních produktů, což je pro dekontaminační praxi cenná vlastnost. Rozkladem všech studovaných látek vznikají vždy dva až tři reakční produkty. Soman (3-(fluoromethyl-fosforyl)oxy-2,2-dimethyl-butan, GD) poskytuje 3,3-dimethylbutan-2-yl-hydrogen-methylfosfonát a kyselinu methylfosfonovou. Rozklad látky VX (*o*-ethyl-*S*-(2-diisopropyl-amino)ethyl-methylthiofosfonát) vede k ethyl-hydrogen-methylfosfonátu a kyselině methylfosfonové.

Pro rozklad této látky je také podstatné, že při něm nevzniká toxický produkt EA-2192, což je *S*-2-(diisopropyl-amino)ethyl-methylfosfonothioát, jak tomu bývá při hydrolyze látky VX v alkalickém vodném roztoku. Yperit (bis(2-chlorethyl) sulfid, HD) reakcí s oxidem dává thiodiglykol a divinylsulfid (molární poměr reakčních produktů je cca 1 : 1). Strukturální vlastnosti a reaktivita oxidů a oxid-hydroxidů hořčiku jsou popsány v práci⁶. Z dosud prostudovaných oxidů kovů vykazuje právě oxid hořečnatý⁷ dostatečně vysokou detoxikační aktivitu, která jej spolu s jeho zanedbatelnou materiálovou agresivitou předurčuje k praktickému využití pro dekontaminaci citlivých komponent techniky a materiálů. Modifikací postupu přípravy nanodisperzních oxidů hořečnatých je možné připravit hlinitý⁸ prekurzor se specifickým povrchem nad 1000 m² g⁻¹. Pro přípravu nanodisperzních oxidů Al a Mg vhodných pro detoxikace jsou výchozími sloučeninami jejich alkoxy. Jde o poměrně drahé chemikálie a vlastní syntéza vyžaduje práci v inertní atmosféře s následným sušením nadkritickým CO₂ nebo použitím solvatačních činidel (např. toluenu) v autoklávu. Z těchto důvodů jsou postupy přípravy těchto nanodisperzních oxidů možné pouze v laboratorním měřítku.

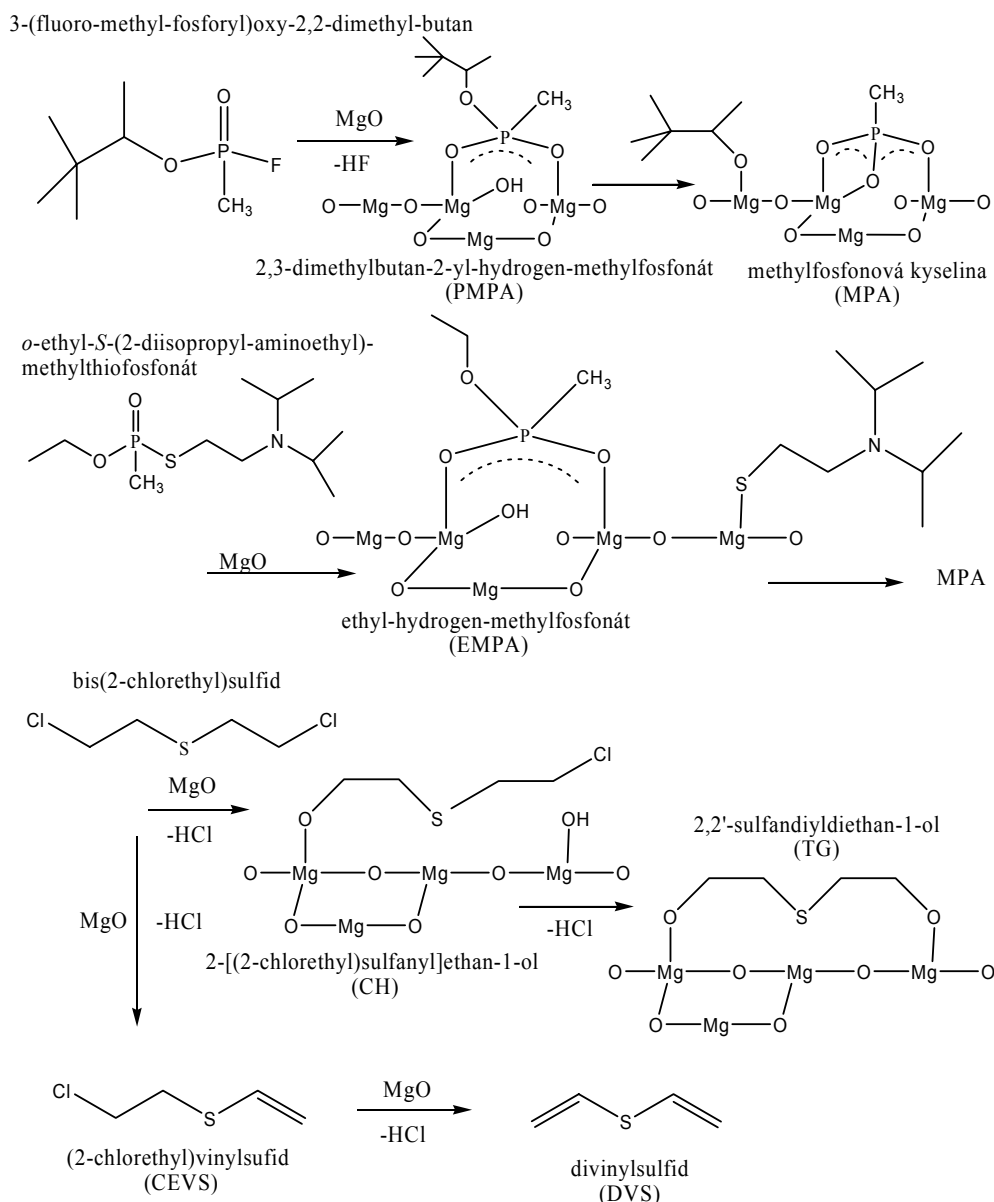
Experimentální část

Detoxikační činidla pro bojové otravné látky, nanodisperzní oxidy Ti, Fe, Zn a Al, byly připraveny homogenní hydrolyzou síranů výše uvedených kovů močovinou ve vodném prostředí při teplotě 95–100 °C. Všechny použité chemikálie byly p.a. čistoty z produkce firmy Sigma-Aldrich.

Příprava nanodispersního TiO₂(anatas)

360 g síranu titanylu (TiOSO₄) bylo rozpuštěno ve 4 l destilované vody (s 10 cm³ 98% kyseliny sírové pro potlačení hydrolyzy). K roztoku bylo dále přidáno 2000 g močoviny. Reakční směs byl při stálém míchání zahřívána na teplotu 100 °C, dokud pH nedosáhlo hodnoty 7 a z reakční směsi nezačal unikat volný amoniak. Produkt byl promyt dekantací na hodnotu vodivosti destilované vody, zfiltrován a usušen v sušárně při teplotě 105 °C (vzorek TIT77).

Produktem reakce TiOSO₄ a močoviny je čistý, polykrystalický anatas, který je tvořen jemnými částicemi o velikosti 4–6 nm. Specifický povrch určený metodou BET (Brunauer, Emmett, Teller)⁹ je 411,5 m² g⁻¹ s mikroporezní strukturou určenou výpočtem podle metody BJH (Barrett, Joyner, Halenda)¹⁰. Připravený vzorek obsahuje 96 % mikropórů menších než 6 nm. Jak vyplývá z výsledků rastrovací elektronové mikroskopie (obr. 2a),



Obr. 1. Reakce oxidu hořečnatého se somanem (3-(fluoro-methyl-fosforyl)oxy-2,2-dimethyl-butan, GD), látkou VX (*o*-ethyl-*S*-(2-diisopropyl-amino)ethyl-methylthiofosfonát) a yperitem (bis(2-chlorethyl)sulfid, HD)

jednotlivé nanočástice tvoří sférické aglomeráty o velikosti 1–2 μm (cit.^{11,12}).

Příprava nanodispersního FeO(OH) (ferrihydrit)

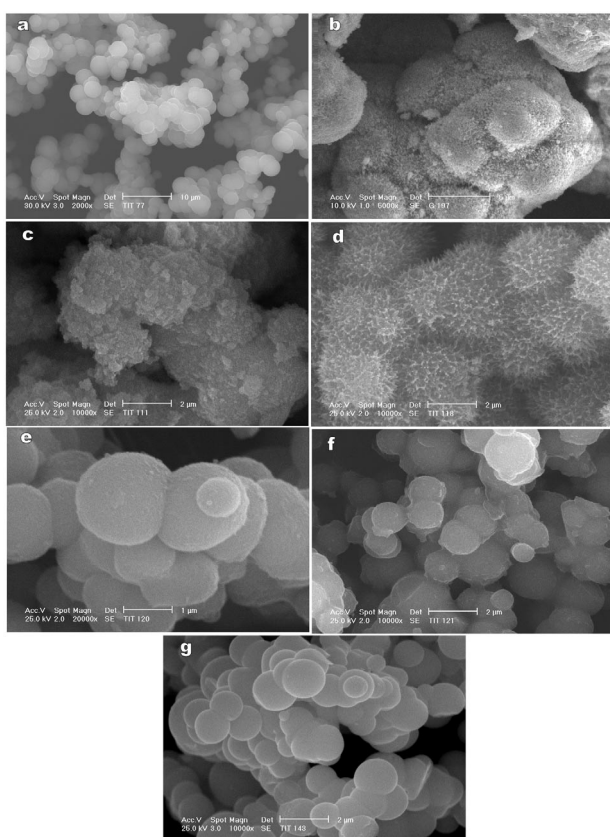
Množství 250 g síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a 600 g močoviny bylo rozpuštěno ve 4 l destilované vody s 10 cm^3 98% kyseliny sírové. Roztok byl za stálého míchání zahříván na teplotu 95 °C. Reakce byla ukončena po odbarvení roztoku a při pH 7. Produkt byl promyt dekanta-

cí, zfiltrován a usušen v sušárně (vzorek G197).

Síran železitý reaguje s močovinou za vzniku ferrihydritu. Specifický povrch je 260 m^2g^{-1} a nanočástice tvoří opět sférické aglomeráty^{13,14} o velikosti 1–2 μm (obr. 2b). Podle práškové RTG difrakce dominantní difrakční linie odpovídají ferrihydritu (JCPDF 39-0712).

Příprava nanodispersních směsných oxidů Ti, Fe, Al a Zn

Reakční roztok byl připraven rozpuštěním síranů uve-



Obr. 2. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu vzorků; a) TIT77, b) G197, c) TIT111, d) TIT118, e) TIT 120, f) TIT 121, g) TIT143

dených v tab. I s 200 g močoviny. Dále bylo postupováno jako při přípravě ferrihydritu. Morfologie směsných nanodispersních oxidů je dána sférickým tvarem aglomerátů nanočástic, snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu jsou uvedeny na obr. 2c–g. Difraktogramy připravených směsných nanodispersních oxidů mají dominantní difrakční linie odpovídající anatasu (vzorky TIT120, TIT121 a TIT143), resp. ferrihydritu (TIT111 a TIT118).

Tabulka I

Složení a charakteristika směsných nanodispersních oxidů

Vzorek	TiOSO ₄ [g]	Fe ₂ (SO ₄) ₃ [g]	Al ₂ (SO ₄) ₃ [g]	ZnSO ₄ [g]	Specifický povrch [m ² g ⁻¹]	Stupeň konverze yperitu [%]
TIT111	30	30	–	–	259,9	80,6
TIT120	15	–	30	–	343,9	94,8
TIT121	30	–	15	–	324,4	88,8
TIT118	–	60	10	–	251,2	86,9
TIT143	30	–	–	5	432,4	98,6

Metody charakterizace vzorků

Pro měření specifického povrchu byl použit přístroj Coulter SA 3100 měřící adsorpční a desorpční izotermu při teplotě kapalného dusíku a vybavený odplyňováním vzorků. RTG difraktogramy byly měřeny na přístroji Siemens D5005 za použití záření CuK α (40 kV, 30 mA) se sekundárním monochromátorem. Kvalitativní analýza byla provedena programem Bede ZDS pro Windows, verze 1.99 a JCPDS PDF-2 databází, velikost krystalitů byla počítána programem Winfit pro Windows, verze 1.2 při úhlu $2\theta = 25,31^\circ$ pro anatas. Snímky na obr. 2 byly pořízeny rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) Philips XP 30 CP vybaveným detektory EDX, Robinson, SE a BSE.

Měření detoxikační aktivity připravených vzorků

Práškové činidlo bylo před experimentem vždy odváženo a předsušeno ve vialce o objemu 4 cm³. Vialka byla spolu s navázkou prášku vložena do vakuové odparky a po dobu půl hodiny byla vyhřívána na teplotu 100 °C. Po dosažení této teploty bylo zapnuto vakuové čerpadlo a prášek byl při stejné teplotě sušen ještě půl hodiny za tlaku 3 kPa.

Na činidlo (vrstva prášku), které bylo předváženo a předsušeno ve vialce (typ CRS-33, výrobce Supelco), byla otravná látka (OL) pipetována v roztoku nonanu. Směs byla ponechána v klidu po stanovenou dobu reakce. Po jejím uplynutí byla reakce zastavena přidávkem isopropylalkoholu tak, aby konečný objem směsi byl 2 cm³. Nezávislým experimentem bylo ověřeno, že po přidávku přebytku alkoholu k práškovému činidlu již reakce dále neprobíhá. Vzniklá suspenze byla rozmíchána a ihned rozdělena odstředěním (3 min, 6000 ot min⁻¹). Z extraktu byl postupně odebírán alikvotní podíl k chemické analýze. Koncentrace yperitu byla stanovována metodou podle Frankeho¹⁵ a koncentrace nervových látek biochemickou metodou s kolorimetrickým stanovením thiolů podle Ellmana¹⁶.

Výsledky a diskuse**Destrukční rozklad yperitu
na nanodispersním TiO₂**

Práškové činidlo TIT77 bylo před experimentem předsušeno ve vialce o objemu 4 cm³. Navážka činidla byla vždy 50 mg a množství cca 350 µg yperitu. Na činidlo, které bylo předváženo a předsušeno ve vialce, byl yperit dávkován pipetováním 100 µl jeho roztoku v nonanu. Koncentrace yperitu v nonanu byla 3480 µg na 1 cm³ rozpouštědla. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. II. Přibližně lze říci, že kapacita 100 mg činidla při 60minutové reakci postačuje ke konverzi 6 mg yperitu.

**Destrukční rozklad somanu
na nanodispersním TiO₂**

Pro ověření kinetiky rozkladu somanu a detoxikační kapacity byla navážka činidla TIT77 50 mg. Soman byl na vrstvu standardně vysušeného činidla dávkován v roztoku nonanu, dávkovaný objem byl 150 µl. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. II. Je patrné, že i při poměrně velkém množství somanu (6000 µg na 50 mg

prášku) je rychlost reakce poměrně vysoká a rychlejší než v případě yperitu. Detoxikační kapacita činidla dosahuje přibližně 5 mg somanu na 50 mg činidla TIT77.

**Destrukční rozklad látky VX
na nanodispersním TiO₂**

Kinetika rozkladu látky VX byla ověřena analogicky jako u somanu se vzorkem TIT77. Látka VX byla na vrstvu standardně vysušeného činidla dávkována v roztoku nonanu, dávkovaný objem byl 150 µl. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. II. Naměřené výsledky ukazují, že rychlost reakce TiO₂ s látkou VX je pomalejší než u somanu a je srovnatelná s rychlostí rozkladu yperitu. Po 1 hodině dosahuje její konverze 99 %. Detoxikační kapacita činidla TiO₂ je přibližně stejná jako pro soman. V daném rozmezí množství VX nebylo dosaženo zřetelného vyčerpání činidla.

**Destrukční rozklad yperitu
na nanodispersním FeO(OH)**

Podobně jako v experimentech s oxidy titanu byly preparáty FeO(OH) odváženy do vialek (50 mg) a sušeny ve vakuové sušárně při teplotě 100 °C. Po vychladnutí

Tabulka II

Reakce nanodispersního anatasu s bojovými látkami

Doba reakce [min]	Yperit		Soman		VX	
	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]
0	1071,4	0	5553,9	0	4750,7	0
2	560,9	47,6	1493,9	73,1	1550,6	67,4
4	479,8	55,2	1026,5	81,5	1131,1	76,2
8	282,6	73,6	500,5	90,9	834,7	82,4
16	128,1	88,1	420,7	92,4	537,9	90,7
32	71,8	93,2	281,5	94,9	269,8	94,3
64	37,2	96,5	188,4	96,6	79,3	98,3

Tabulka III

Reakce nanodisperzního ferrihydritu s bojovými látkami

Doba reakce [min]	Yperit		Soman		VX	
	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]	zbytkový obsah [mg]	konverze [%]
0	984,6	0	1151,6	0	745,9	0
2	587,0	40,4	282,4	75,5	284,5	61,9
4	511,2	48,1	148,3	87,1	186,1	75,0
8	374,8	61,9	118,5	89,7	109,8	85,3
16	302,1	69,3	83,5	92,8	62,0	91,7
32	230,7	76,6	60,7	94,7	42,9	94,3
64	162,5	83,5	2,2	99,8	21,7	97,1

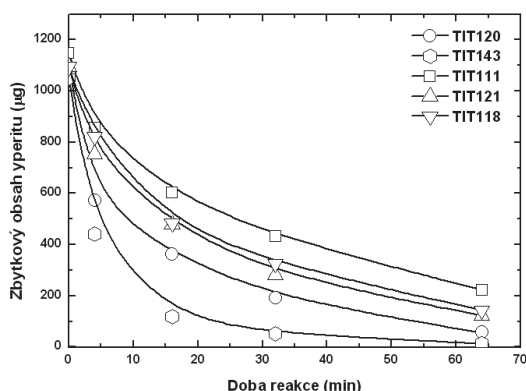
vzorků byl na jejich vrstvu dávkován yperit v roztoku nonanu, objem dávkovaného roztoku byl 150 μl , 1000 μg yperitu na 50 mg prášku. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. III. Z výsledků měření zbytkového obsahu yperitu v reakční směsi na době reakce je patrné, že rozklad yperitu na oxidech železa je pomalejší než na povrchu polykrystalických oxidů titanu (TIT 77). Důvodem pomalejší reakce yperitu může být nejen nižší reaktivita testovaného činidla, ale i nižší hodnota jeho specifického povrchu, který je přibližně poloviční než u oxidů titanu.

Destrukční rozklad somanu na nanodispersním $\text{FeO}(\text{OH})$

Navážka činidla do reakce činila 50 mg, množství somanu bylo cca 1000 μg v 150 μl nonanu. Výsledky ukazují na velmi vysokou reaktivitu činidla G 197 (tab. III). Reakce je velmi rychlá zvláště v počátečních stádiích, pak přechází do pomalejší fáze. Po 1 hodině je původní dávka somanu na činidlo snížena přibližně o 2,5 řádu. Zajímavé je i to, že reakce dobiehá do úplného rozkladu látky.

Destrukční rozklad látky VX na nanodispersním $\text{FeO}(\text{OH})$

Navážka činidla do reakce činila 50 mg, množství VX bylo 750 μg v 150 μl nonanu. Výsledky měření rychlosti rozkladu jsou uvedeny v tab. III. Překvapivě i pro látku VX se testovaný oxid-hydroxid železa G 197 ukazuje jako reaktivní činidlo, neboť po 1 hodině reakce činí konverze látky 97 %. Reakce je nejen rychlá, ale také směřuje k úplné destrukci látky.



Obr. 3. Kinetika rozkladu yperitu na směsných oxidech TIT111, TIT120, TIT121, TIT118 a TIT143

Destrukční rozklad yperitu na směsných nanodispersních oxidech

U připravených směsných nanodispersních oxidů (viz tab. I) byla orientačně ověřena jejich destrukční účinnost na standardní otravné látce – yperitu, který je z otravných látek nejvíce rezistentní k detoxikačnímu působení nanodispersních oxidů. Kinetika reakce je uvedena na obr. 3. Jako neúčinnější se ukázaly směsné oxidy typu Ti/Zn (TIT143). Toto činidlo se vyznačuje vysokou disperzitou, vysokou hodnotou specifického povrchu ($450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a destrukční účinností. Ta překonává i neúčinnější oxidy titanu, jež byly syntetizovány a testovány dříve. Podobně příznivé vlastnosti vykazují i směsné oxidy typu Ti/Al nebo Ti/Fe, avšak jen tehdy, když je vzájemný poměr obou oxidů Ti/Al roven přibližně 6:1 resp. 1:1.

Závěr

Homogenní hydrolyzou síranu titanylu a síranu železitého močovinou ve vodném prostředí při 95–100 °C byly připraveny nanodisperzní formy anatasu a ferrihydritu. Obdobným postupem byly připraveny směsné nanodispersní oxidy binárních směsí Ti-Fe, Ti-Al, Ti-Zn a Fe-Al. Připravená činidla vykazují vysokou detoxikační účinnost při rozkladu otravných bojových látek. Stupeň konverze yperitu, somanu a látky VX na nanokrystalickém anatasu je v rozmezí 96–98 %, u ferrihydritu je pro yperit 83,5 % a u somanu a látky VX je opět v rozmezí 97–99 %. Ze směsných oxidů bylo nejreaktivnější činidlo TIT143, které vykazovalo stupeň konverze pro yperit až 98,3 %. Rozklad bojových otravných látek na oxidech Ti, Fe, Zn a Al nebyl dosud v literatuře popsán, podle citované literatury⁴ u nanodispersních oxidů Mg klesne po pěti minutách reakce obsah somanu na cca 45 %. Poněkud pomaleji se v počáteční fázi rozkládá yperit, u kterého bývá pozorován pokles na cca 67 % původního obsahu a látka VX se rozkládá nejpomaleji s poklesem na cca 85 %.

Práce vznikla v rámci projektu MPO ČR IH-PK2/056.

LITERATURA

1. Koper O., Lucas E., Klabunde K. J.: J. Appl. Toxicol. 19, 59 (1999).
2. Koper O.: Oxide Nanoparticles as Countermeasures against Chemical and Biological Threats. Ve sborníku: *Proceedings of the Joint Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Salt Lake City, May 2000.*
3. Wagner G. W., Bartram, P. W.: J. Mol. Catal., A 144, 419 (1999).
4. Wagner G. W., Bartram P. W., Koper O., Klabunde K. J.: J. Phys. Chem., B 103, 3225 (1999).
5. Wagner G. W., Koper O., Lucas E., Decker S., Kla-

- bunde K. J.: J. Phys. Chem., B 104, 5118 (2000).
6. Štengl V., Bakardjieva S., Maříková M., Šubrt J., Opluštil F., Olšanská M.: Mater. Lett. 57, 3998 (2003).
 7. Štengl V., Bakardjieva S., Maříková M., Šubrt J., Opluštil F., Olšanská M.: Central Eur. J. Chem. 1,1 (2004).
 8. Štengl V., Bakardjieva S., Maříková M., Šubrt J., Opluštil F., Olšanská M.: Ceramics 47, 175 (2003).
 9. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.: J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
 10. Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P. P.: J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951).
 11. Štengl V., Šubrt J., Bezdička P., Maříková M., Bakardjieva S.: Solid State Phenom. 90, 91 (2003).
 12. Bakardjieva S., Šubrt J., Štengl V., Maříková M., Bezdička P., Černošek Z., v knize: *Inorganic Materials*, str. 175. Elsevier Science, Konstanz 2002.
 13. Šubrt J., Boháček J., Štengl V., Grygar T., Bezdička P.: Mater. Res. Bull. 34, 905 (1999).
 14. Štengl V., Bakardjieva S., Večerníková E., Šubrt J.: Solid State Sci. 7, 367 (2005).
 15. Franke S.: *Lehrbuch der Militärchemie*, Militärverlag der DDR, Berlin 1976.
 16. Ellman G. L.: Arch. Biochem. Biophys. 74, 443 (1958).

V. Štengl^a, S. Bakardjieva^a, J. Šubrt^a, F. Opluštil^b, and M. Olšanská^b (^a *Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague*, ^b *Military Technical Institute of Protection, Brno*): **Nanodisperse Oxides and Hydroxides for Destruction of Warfare Agents**

Homogeneous hydrolysis of titanyl sulfate and iron (III) sulfate have been used to prepare anatase and ferrihydrite, respectively, with high specific surface areas. The resulting oxides were characterized by nitrogen adsorption (BET) and porosity (BJH), X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The reactivity of the oxides with yperite, soman (1,2,2-trimethylpropyl methylphosphonofluoridate) and VX (S-2-(diisopropylamino)ethyl O-ethyl methylphosphonothioate). The conversion to non-toxic products was highest for yperite (99 %).