HODNOCENÍ A VYUŽITÍ RŮZNÝCH SORBENTŮ NA DEKONTAMINACI BOJOVÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK

EVALUATION AND USE OF DIFFERENT SORBENTS FOR DECONTAMINATION OF CHEMICAL WARFARE AGENTS

Jiří Pavlovský^a*, Lenka Klimková^b, Jiří Slabotínský^c, Jakub Vaněk^c, Hana Gebauerová^a

^a Katedra chemie, FMMI, VŠB-TUO, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, Česká republika

^b Katedra požární ochrany, FBI, VŠB-TUO, Lumírova 13, 700 30 Ostrava, Česká republika

^c Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v. v. i., tř. kpt. Jaroše 5, 602 00, Brno, Česká republika

*Korespondující autor; e-mail: jiri.pavlovsky@vsb.cz, tel.: +420 597 321 527

Abstrakt

Článek se věnuje využití a hodnocení různých sorbentů na bázi jílů, interkalovaných pomocí Kegginova kationu, ZnS, či CdS, p-fenylendiaminu z pohledu možné dekontaminace bojových chemických látek či jejich simulantů. Příspěvek hodnotí tyto perspektivní materiály z teoretické stránky i stránky praktické. Jsou popsány některé základní chemické analýzy materiálů a je kladen důraz na texturní parametry, které výrazně mohou přispívat k hodnocení sorpčních/desorpčních vlastností těchto materiálů. Zajímavá charakteristika je také sledování fotoluminiscenčních účinků především u materiálů ZnS-jíl. Bylo prokázáno, že texturní charakteristiky jsou významné a mohou najít využití k dekontaminaci BCHL (bis(2-chlorethyl)sulfidu) či jejich simulantů. Jako simulanty BCHL byly použity u některých materiálů na bázi interkalovaných jílů tři látky: amylacetát, methylsalicylát a dichlorhexan.

Klíčová slova: sorbenty, dekontaminace, jíly, BCHL

Abstract

The article deals the use and evaluation of various sorbents based on clays intercalated by Keggin cation, ZnS, CdS and p-phenylenediamine in view of possible decontamination of CWA or simulants. The contribution assesses these promising materials with theory/practical site. They describe some basic chemical analysis of materials and the focus is on texture parameters which may contribute significantly to the evaluation of sorption/desorption properties of these materials. An interesting characteristic is also effects monitoring of photoluminescent mainly for ZnS-clay. It has been shown that the textural characteristics are important to describe these materials and can find a use for decontamination of CWA (bis(2-chloroethyl) sulphide) or simulants. As CWA simulants have been used for some materials on intercalated clays three substances: amyl acetate, methyl salicylate and dichlorohexane.

Key words: sorbents, decontamination, clays, CWA

1 ÚVOD

Ve studii [1] se autoři věnovali různým jílovým minerálům z pohledu sorpce různých látek anorganického i organického charakteru a výhod/nevýhod. V souhrnných studiích [2-4] jsou uvedeny přehledy různých materiálů na bázi Al-PILC apod., včetně jílů a také včetně jejich texturních charakteristik [5] a dalších metod. Další publikace, kde se autoři věnovali sorpci různých látek na Al-PILC interkaláty jsou například [6,7] a to problematika Al₁₃-jílů (Kegginův kation), které je možné použít na sorpce a případné dekontaminace BCHL.

V publikaci [7] jsou řešeny i texturní parametry připravených materiálů. Také aktivovaná alumina může mít zajímavé vlastnosti z pohledu degradace BCHL. Například ve studii [8] autoři uvedli, že aktivovaná alumina je schopna neutralizovat kapičky HD, GD (3,3-dimethyl-2-butyl-methylfosforfluoridát - soman), GB (isopropylmethyl-fosforfluoridát - sarin) a VX (O-ethyl-S-2-(diisopropylamin)ethyl methylfosforthionát), čímž dochází k degradaci. Autoři studie [9] provedli IČ analýzu při této degradaci a prokázali, že došlo k vytvoření různých alkoxidů (CH₃CH₂SCH₂CH₂O-Al-), které se nasorbovali na oxid hlinitý. Další autoři studií [8,10-13] provedli dekontaminaci VX, GB, GD a HD přes nanorozměrové oxidy MgO, CaO a Al₂O₃. Autoři dvou studií [8,10] se domnívali, že reaktivita nanočástic oxidů vůči molekulám CWA byla způsobena vyšším specifickým povrchem, množstvím vysoce reaktivních okrajů a defektů na sítích těchto oxidů, či neobvykle stabilizovanými mřížkovými rovinami ve srovnání s komerčními oxidy. Právě mechanismus reakce při dekontaminaci HD, GB, GD a VX látek rozpustných ve vodě, nebo jiných rozpouštědlech, byl již dobře objasněn a přezkoumán autory v článku [14]. Tito autoři byli přesvědčeni, že HD bude rychle hydrolyzován. Úspěšnost hydrolýzy byla dosažena u aluminy modifikováním pomocí KF, KOH, NaOH a dalších kationtových solí, jak je uvedeno v publikaci [15]. Byl pozorován také pozitivní vliv nanočástic Al₂O₃ a MgO při degradaci HD, kdy došlo ke zvýšení reaktivity při degradaci HD [16]. Publikace [17] se věnovala vlivu kyselin a zásad na degradaci S-yperitu přes oxidy typu CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, HZSM-5 a také pomocí Al-jílů. Při degradaci S-yperitu zjistili více než 10 vznikajících produktů, které byly identifikovány metodami GC-FPD, GC-MS, NMR a UV-VIS. Všechny studované oxidy vykazovaly reaktivitu ohledně dekontaminace S-vperitu ve vzduchu při pokojové teplotě. Bylo zjištěno, že použití těchto látek je závislé na síle kyselých či zásaditých míst jednotlivých oxidů a množství adsorbované vody při degradaci S-yperitu. Vliv na degradaci má i čistota oxidů.

Nanočástice ZnS, či CdS, připravené různými způsoby pak mohou najít uplatnění pro likvidaci nebezpečných látek v životním prostředí (barviva, apod.), popř. BCHL. Vzorky mohou být i vhodně ozařovány UV zářením. Jednou z metod přípravy ZnS nanočástic je příprava ZnS nanočástic a jejich deponování na montmorillonitu (MMT) v přítomnosti cetyltrimethylammonia (CTA), či CTAB (cetyltrimethylamonia bromidu). UV spektrometrie a transmisní elektronová mikroskopie (TEM) prokázala vznik nanočástic s průměrem od 3 do 5 nm. Zvolené plochy u elektronové difrakce odhalily přítomnost romboedrického ZnS. Hodnota energie zakázaného pásu u nanorozměrových ZnS byla podle této studie odhadnuta na 3,89±0,03 eV. Fotoluminiscenční spektra vykazovala silnou emisi při 300 a 600 nm, což bylo vysvětleno jako vznik volné ZnS nanostruktury. Stabilita ZnS proti oxidaci byla potvrzena stanovením síranů pomocí kapilární izotachoforézy. Bylo zjištěno, že intenzita pásů u fotoluminiscenčních spekter nanočástic, které byly připraveny termickým žíháním -ZnO, byla nízká a emisní maximum bylo kolem 520 nm (zelená emise). Je také zřejmé, že způsob přípravy nanočástic ZnO posune maximum emise k vyšším vlnovým délkám kolem 650 nm (oranžovo-červená emise). Vzorek ZnO, který je připravený srážecí reakcí za přítomnosti UV záření, dosahuje mnohem vyšší fotoluminiscence než vzorek, jenž je připraven pouhým srážením. Tyto široké emisní pásy jsou způsobeny defekty ve struktuře ZnO, jakými jsou intersticiální Zn a kyslíkaté vakance (zelená emise). Lze předpokládat, že zvýšená emise je způsobena zvýšeným množstvím defektů na povrchu ZnO nanočástic, které aglomerují do větších celků při srážení v roztoku [18]. Například absorpční spektra jednotlivých roztoků nanočástic pro samotné ZnS s CTAB (cetyltrimethylamonium bromid) a core-shell (jádro-obal) nanočástic, je patrná absorpční hrana kolem 330 nm, která v porovnání s absorpční hranou pro objemový ZnS (tzv. bulk), je cca okolo 344 nm, je tedy absorpční pás hypsochromně posunutý, což je charakteristický znak pro nanočástice. Absorpční hrana pro objemový CdS se nachází kolem 517 nm, pro CdS nanočástice je opět patrný hypsochromní posun absorpční hrany. Absorpční spektra směsných nanočástic jsou odlišná od tzv. core-shell nanočástic a to především výrazným hypsochromním posunem absorpční hrany vůči nanočásticím CdS. Recenzované publikace autorů [19,20] se zabývali detoxikací S-yperitu na povrchu oxidu zinečnatého ve formě nanotyčinek při teplotě 32±2 °C. Před reakcí byly nanotyčinky oxidu zinečnatého syntetizovány hydrotermální metodou (98 °C) a následně charakterizovány metodami XRD, SEM, TG, N₂ BET, FT-IR. Nanotyčinky měly průměr v rozmezí od 100 nm do 500 nm s délkou v mikronech. Získané nanomateriály ZnO byly testovány jako reaktivní sorbent pro detoxikaci S-yperitu. Výsledky byly pak porovnány s původním ZnO, na kterém byla také prováděna detoxikace S-yperitu. Reakce částic ZnO (nanočástice i původní) byly sledovány pomocí GC-FID techniky a reakční produkty byly zjištěny metodou GC-MS. Eliminace a hydrolýza S-yperitu vyskytující se na povrchu nanočástic ZnO ukázala, že u nanočástic oxidu zinečnatého byl poločas rozpadu 8,48 hod., pro původní ZnO pak 24,75 hod. v reakčním čase 12-48 hodin byl poločas rozpadu pro nanočástice ZnO 122,47 hod. a pro původní ZnO 177,29 hod.

Tato publikace ukáže vliv několika materiálů na parametry a analýzy z pohledu dekontaminace BCHL a jak tyto analýzy mohou souviset například s texturními vlastnostmi apod.

1.1. Použité vzorky, chemikálie a metody

V rámci některých experimentů popsaných v tomto článku byly použity tyto vzorky a chemikálie. Pro sorpční účely byl použit Sabenil C30, natrifikovaný přírodní montmorillonit s vyšším obsahem uhlíku, Keramost, a.s., ČR, Bentonit 75, komerčně dodávaný slévárenský jílový materiál, neaktivovaný, přírodní materiál s minimálním obsahem montmorillonitu, Keramost, a.s., ČR a SWy-2 (standard z USA), Na-forma jílu, typ Wyoming. Sabenil C30 a Bentonit B75 byly použity pro sorpci p-fenylendiaminu (PPD), Sabenil C30 a SWy-2 pro sorpci Al-polykationtů, SWy-2 byl navíc použit i na sorpci ZnS či CdS. Bentonit B75 byl použit použit pro sorpci Al-polykationtů, protože se ukázal jako nevhodný materiál. Na interkalaci jílů pomocí Al-polykationtů do maximálního nasycení byl použit postup II. pomocí tzv. Kegginova kationu, připraveného z roztoku Chlorhydrolu (USA, OH/Al=2,5), který je popsán v publikaci [7], kde jsou uvedeny i chemické analýzy a RTG původních jílů. Pro sorpci (PPD) na Sabenil C30 a Bentonit B75 (při různých hodnotách pH) byl použit PPD, p.a., firma Sigma-Aldrich, s.r.o. (ČR), roztok o koncentraci 0,35 mol/l. Pro úpravu pH na hodnotu pH 1, 4 a 8 byly použity tyto roztoky: HCl (konc.), 1:1-1:400, p.a., NaOH 1:1-1:10, p.a., vše firma Merci, s.r.o. (ČR).

Pro sorpce PPD bylo naváženo 0,1 g jílu (Sabenilu C30 nebo Bentonitu B75) do 250 ml PE lahviček s přesností na 4 desetinná místa. K těmto navážkám jílů byl pipetován roztok PPD (o koncentraci 0,35 mol/l) o různých objemech tak, přičemž celkový objem roztoku suspenze byl 100 ml. Koncentrace roztoků suspenzí byla připravena od 0 mol/l (slepé stanovení) až po 0,35 mol/l PPD. U celé koncentrační řady roztoků bylo upraveno pH na danou hodnotu (pH 1, pH 4 nebo pH 8) pomocí HCl a NaOH. PE lahvičky s roztoky upravenými na danou konkrétní hodnotu pH±0,05 jednotek byly třepány po dobu 24 hodin na třepačce. Pro úpravu pH roztoků pro sorpci p-FDA na jílové minerály byl použit pH-metr typu inoLab pH Level 2, WTW GmbH & Co.KG (Německo) s tříbodovou kalibrací na WTW pufry pH 4,01; 7 a 10. Vzorky suspenzí byly třepány na laboratorní třepačce Multi-Shaker PSU 20, Biosan (Německo) a to 24 hodin. Poté byly vzorky odstředěny na laboratorní odstředivce Heinz Janetzki S60 KG (Německo), 2000 ot./min., doba odstředění byla od 60-80 min. Pro změření absorbancí u kalibračních roztoků a výluhů po interkalaci barviva PPD na jílové minerály při třech hodnotách pH 1, 4 a 8, a vlnových délkách pro Sabenil C30: pH 1: 401 nm,

pH 4: 460 nm, pH 8: 450 nm, pro Bentonit B75: pH 1: 384 nm, pH 4: 379 nm, pH 8: 465 nm, byl použit dvoupaprskový UV-VIS spektrofotometr typu UV-1604 UV-VISIBLE Spectrophotometer Shimadzu (Japonsko). Měření bylo provedeno v 1 cm křemenných kyvetách proti slepému stanovení. U těchto roztoků byla následně změřena jejich absorbance při dané vlnové délce a hodnotě pH, a spočtena zbytková koncentrace barviva ve filtrátu, viz rovnice: $a = (c - c_e)$.V/m, kde *a* je adsorbované množství (mol/g), *c* je koncentrace sytícího roztoku PPD (mol/l), *ce* je rovnovážná koncentrace barviva (mol/l), *m* je navážka jílového minerálu (g) a *V* je objem sytícího roztoku (l). Ještě před změřením absorbancí roztoků po odstředění, byla před každou sorpcí PPD na jílové minerály provedena kalibrace PPD na slepé stanovení.

Některé vybrané materiály byly použity pro stanovení hodnot RDY, včetně kontaktní metody. Jako další látky byly k těmto experimentům použity: bis(2-chlorethyl)sulfid o čistotě 96 % (S-yperit, HD), vodný roztok Kongo červeně, 2,4-dichlorphenylbenzoylchlorimid v CCl₄, chlornan sodný - 10% roztok ve vodě na dekontaminaci a ethylalkohol (denaturovaný). Kontaktní metoda na stanovení RDY sestávala z PE fólie a alobalu, kde byly vyseknuty čtverečky o rozměrech 50×50 mm, ve středu alobalu byl vytvořen otvor průměru 4 mm, temperace proběhla v termostatu na 30°C/30 minut a bylo provedeno chromatografické stanovení. Další použitá metoda na stanovení RDY měla shodné uspořádání jako u kontaktní metody, Scentograph byl nastaven na AID detektor s argonem, přičemž permeační nádobka byla napojena na automatický odběr vzorků prosáváním vzduchu pod měřenou soustavou. Složení sestavy bylo toto: sklíčko, indikační papír, PE fólie, alobal, do otvoru na střed bylo dáno dané množství interkalátu, či jílu, rozprostření na celou plochu bylo rovnoměrné, byla přiložena druhá PE fólie, bylo nakápnuto 1 µl S-yperitu a přiloženo pryžové mezikruží, uzavřeno druhým sklíčkem a následovalo sepnutí svorkami. Při kontaminaci parami do pryžového mezikruží byla vložena frita nasycená S-yperitem tak, aby nad PE fólií byla mezera 4 mm.

Specifický povrch některých materiálů byl stanoven metodou nízkoteplotní adsorpce N₂ a hodnota měrného povrchu metodou BET (Brunauer a kol., 1938). Pro hodnocení vlivu na strukturu jílových minerálů byly stanoveny specifické povrchy. K analýzám byl použit přístroj *SORPTOMATIC série 1990, Thermo Quest (CE Instruments)*, Rodano (Milano) z Itálie. Měření probíhala metodou nízkoteplotní adsorpce N₂ při jeho teplotě varu 77,7 K z vakua do atmosférického tlaku, včetně proměření adsorpčně-desorpčních izoterem. Navážky vzorků byly voleny do cca 2 g. Programem ADP (Advanced Data Processing) verze V4.00 od firmy Porotec, GmbH, Německo, (Thermo Quest CE Instruments, Itálie), verze 1995 a 2000, bylo provedeno vlastní vyhodnocení. Ke stanovení specifického povrchu jednotlivých materiálů byla použita metoda BET z důvodu mezoporézního (velikost pórů 3-50 nm) charakteru materiálu. Byly vyhodnoceny měrné specifické povrchy, objemy mezoa mikropórů a další charakteristiky, viz literatury [21-25].

Vzorek ZnS/CdS s CTAB-Sabenil C30 110 °C či ZnS/CdS-SWy-2 byly připraveny srážecí technikou. K 1 250 ml roztoku octanu zinečnatého/kademnatého byl pomalu dán směsný roztok sulfidu sodného s cetyltrimethylammoniem bromidem (CTAB), jehož celkový objem byl 250 ml. CTAB se používá z důvodu vzniku nanočástic ZnS/CdS, aby nedošlo ke shlukování ZnS/CdS částic do větších aglomerátů. Vzniklá suspenze po slití roztoků obsahovala již ZnS/CdS s CTAB o výsledném objemu 1 500 ml. Tato suspenze byla poté dána k 3 g jílu (Sabenil C30 a SWy-2), třepána cca 24 hod., poté odstředěna při 3500 ot./minutu na odstředivce a vysušena na vzduchu. Poté byl vzorek pomlet a vysušen při 110 °C/3 hod. Platí, že poměr sulfidu sodného k obsahu Zn/Cd musí být 1,5 a poměr CTAB k Zn/Cd pak 2. Výsledná koncentrace ZnS/CdS byla 2 mmol/l.

Fotoluminiscenční (PL) emisní spektra byla získána za těchto podmínek: excitační vlnová délka 325 nm, šířka štěrbiny na excitační i emisní trase 2 nm, použitá lampa steady state 450 W 900Xe lampa, emisní spektrum bylo získáno od 340 do 645 nm, úhel měření pro prášky 45°. Prášky pro stanovení lifetime: laser - úhel: 30°, vlnová délka fixní 443 nm, zdroj Laser.

Vzorky některých jílů (sorbentů) byly podrobeny testování na sorpci a dekontaminaci HD. Byly porovnávány vzorky jílů označených jako Sabenil C30, který byl brán jako blank a Sabenil C30 s navázanými nanočásticemi ZnS. Sorbenty byly naváženy do nádobek s fritou; ve víčku nádobky byla umístěna vata (zásobník) s 20 µl HD. Postupným vážením nádobek bylo stanoveno množství HD sorbované jíly, dále byla zjištěna rezistenční doba na pronikání HD. Poté byl vzorek odebrán pro infračervenou a GC-MS analýzu a testování fotokatalytických vlastností.

1.2. Sorpce PPD na jíly

Na *obr. 1* jsou uvedeny adsorpční izotermy pro PPD sorbovaného na dva typy jílů. Z výsledků plyne, že nejvyšší sorpce PPD je pro jíl typu Sabenil C30 pro pH 1, cca 90 mmol/g, nejméně pak pro pH 8 a to cca 20 mmol/g. Obecně nejvyšší míru sorpce vykazuje Sabenil C30 pro PPD. Pro jíl typu Bentonit B75 je opět nejvyšší sorpce pro pH 1 a to cca 35 mmol/g, nejnižší pak pro pH 8, cca 2,5 mmol/g. Výsledky ukazují na velmi dobrou sorpci PPD, které by mohly být dále využity pro sorpci Mn²⁺ iontů na tyto jíly s úpravou pH na 13 a s následným přídavkem PPD, kdy dojde k tomu, že se oxidují manganaté ionty na manganisté díky PPD po úpravě pH, tak jak je to popsáno v americkém patentu: U.S. Patent No. 6,953,763 [26]. Právě tato příprava pak umožňuje použití těchto materiálů na dekontaminaci BCHL, což bude účelem budoucí přípravy zajímavých materiálů, které by mohly být použity na dekontaminaci BCHL.



Obrázek 1 Adsorpční izotermy PPD na Sabenil C30 (vlevo) a Bentonit B75 (vpravo) při různých hodnotách pH

1.3. Stanovení RDY

V *tab. 1* jsou uvedeny hodnoty RDY pro kontaktní metodu a pro kontaminaci kapkou pro S-yperit pro 2 typy jílů a také pro interkalovaný typ jílu (Sabenil C30) pomocí Kegginova kationu pro dvě teploty. Teplota 450 °C pro interkalovaný jíl odpovídá procesu tzv. pilarování, kdy se výrazně zlepší podmínky sorpce, včetně textury, jak bude dále popsáno.

Bylo zjištěno, že interkalovaný jíl i původní jíly, kromě samotného Bentonitu, 450 °C mají vyšší hodnoty RDY pro obě techniky kontaminace.

Dále byla stanovena i rezistenční doba na pronikání HD u obou vzorků (Sabenil C30 a ZnS-Sabenil C30) kontaktní metodou. Sabenil C30 (blank) měl RDY > 480 minut, Sabenil C30-

ZnS pak cca 315 minut. Rozdílné hodnoty mohou být způsobeny experimentální chybou. Je také možné, že navázáním ZnS na Sabenil mohlo dojít ke změně vnitřní struktury jílu a mohla být ovlivněna např. sorpční kapacita. Z navážky sorbentů a váhových přírůstků bylo vypočteno nasorbované množství HD na 1 g sorbentu (*Obr. 2*). Co se týká fotokatalýzy, vzorky jílu obsahujícího nanočástice ZnS byly po sorpci ponechány 12 hodin pod umělým světlem z běžné žárovky (viditelná oblast, $\lambda > 400$ nm) a poté 1 hodinu ozařovány UV lampou o vlnové délce 365 nm.

Tabulka 1 Stanovení RDY kontaktní metodou; 30°C; stejná navážka; vzorek umístěn v otvoru alobalu o průměru 4 mm mezi dvěma PE fóliemi; kontaminováno kapkou 1 μ l S-yperitu (0,12 cm², tj. 8,3 mg/cm² = 0,83 g/m²)

	1		
vzorky	navážka (mg)	RDY (min.)	RDY (min.)*
Al-Sabenil C30, II. pH 1,5; 40 °C	12	> 300 min., < 20 hod.	330
Al-Sabenil C30, II. pH 1,5; 450 °C	12	> 300 min., < 20 hod.	240
Sabenil C30, 40 °C	12	> 300 min., < 20 hod.	240
Sabenil C30, 450 °C	12	> 300 min., < 20 hod.	240
Bentonit B75, 40 °C	12	> 300 min., < 20 hod.	130
Bentonit B75, 450 °C	12	155 min.	100
2 x PE fólie tloušťky 0,06 mm	-	45 min.	1,5

* stanovení RDY kontaktní metodou; 30 °C; stejná navážka; vzorek umístěn v otvoru alobalu o průměru 4 mm; kontaminováno parami S-yperitu



Obrázek 2 Nasorbované množství HD přepočtené na 1g sorbentu

Takto připravené vzorky byly poté pomocí GC-MS analýzy porovnány se vzorky, které osvětlovány nebyly. Pro ověření fotokatalytických degradačních účinků ZnS modifikovaného jílu byl systém testován také na vzorku chlorfenolové červeně. Dva vzorky chlorfenolové červeně byly smíchány s jílem modifikovaným ZnS. Jeden byl vystaven slunečnímu záření po dobu cca 4 x 6 hodin, druhý byl ponechán ve tmě. Následně byla provedena extrakce a vzorky byly podrobeny GC-MS analýze. Poté byla provedena GC-MS analýza. Malé množství vzorků jílů po sorpci HD (osvětlených a neosvětlených) bylo odebráno pro GC-MS analýzu. Navážka byla extrahována do dichlormethanu (ultrazvuk 2x po 15 minutách + filtrace). Extrakt byl následně podroben GC-MS analýze. Mezi hlavními identifikovanými 2-(2-chlorethylsulfanyl)ethanol, analyty byly 1,4-dithian, thiodiglykol, 2-chlorethylvinylsulfid, seskviyperit a HD. Koncentrace HD v extraktu byla cca 50-100x vyšší než koncentrace ostatních nalezených látek, což svědčí o malém či spíše nulovém účinku jakékoliv katalýzy. Mezi jednotlivými vzorky se neprojevily žádné významné rozdíly. Po vzájemném porovnání experimentálních výsledků nebylo možné prokázat vliv modifikace nanočásticemi na účinnost sorpce a dekontaminace HD. Fotokatalytické účinky na degradaci HD či jiných organických látek (chlorfenolová červeň) nebyly prokázány.

1.4. Stanovení texturních parametrů některých vzorků

V *tab. 2* jsou uvedeny texturní charakteristiky. Byl stanoven měrný specifický povrch dle BET (označen S), objem monomolekulární vrstvy (označení V_{MV}), objem mikropórů (V_{MI}), objem mezopórů (V_{ME}) a poměr mezi objemy mezo- a mikropórů (V_{ME}/V_{MI}). Interkalace a pilarování má vliv na výrazné zlepšení textury, kdy narůstá hodnota S, V_{MV} a V_{ME} . Bylo zjištěno, že optimální poměr V_{ME}/V_{MI} by měl být cca 3-5. Jiný je případ pro interkaláty na bázi CdS či ZnS. Zde se texturní parametry mění k horšímu, především S, patrně vlivem CTAB, které se dostane do struktury jílů a "zanese" póry.

materiál	S (m ² /g)	V _{MV} (ml/g)	$V_{\rm MI}$ (ml/g)	V _{ME} (ml/g)	V _{ME} /V _{MI}		
SWy-2 (40/450 °C)	26,5/25,5	6,08/5,85	0,012/0,010	0,052/0,091	4,3/9,1		
Al-SWy-2 pH 1,5 II. (40/450 °C)	8,5/42,0	1,94/9,65	0,004/0,018	0,052/0,199	13,0/11,1		
Al-SWy-2 pH 3,8 II. (40/450 °C)	74,7/176,7	17,15/40,60	0,037/0,087	0,033/0,100	0,9/1,1		
Bentonit B 75 (40/450 °C)	69,5/89,1	15,96/20,50	0,031/0,040	0,082/0,122	2,6/3,1		
Sabenil C30 (40/450 °C)	84,4/96,9	19,38/22,26	0,038/0,044	0,098/0,133	2,6/3,0		
Al-Sabenil C30 pH 1,5 II. (40/450 °C)	116,0/108,5	26,65/24,92	0,051/0,037	0,139/0,142	2,7/3,8		
CdS-SWy-2 s CTAB *	2,6	0,59	0,001	0,021	21,0		
Sabenil C30 (110 °C)	92,8	21,33	0,042	0,202	4.8		
ZnS-Sabenil C30 (110 °C)	7,9	1,81	0,002	0,103	51,5		

Tabulka 2 Texturní parametry materiálů

 $V_{MA} = 0,067, V_{MA}/V_{ME} = 3,2$

1.5. Fotoluminiscenční účinky a čas zhášení

Taktéž fotoluminiscence některých materiálů by mohla pomoci k dekontaminaci BCHL, jak je poukázáno v této kapitole. Výsledná hodnota zakázaného pásu ZnS (*obr. 3* – vlevo) pro tento materiál (ZnS-Sabenil C30 110 °C s CTAB) stanovená z Taucova grafu je v rozmezí 3,20-3,30 eV. Samotný ZnS ve formě nanočástic má hodnotu zakázaného pásu cca 3,90 eV, po 3 měsících po přípravě se snižuje tato hodnota až na cca 3,70 eV, jak je známo z literatury [18].



Obrázek 3 Taucův graf k určení band-gap (zakázaný pás ZnS-Sabenil C30 s CTAB- cetyltrimethylamonium bromid, 110 °C)-vlevo a fotoluminiscenční (PL) emisní spektra, excitační vlnová délka: 325 nm pro Sabenil C30 a ZnS-Sabenil C30 110 °C-detail, s CTAB-vpravo

Uvedená fotoluminiscenční (PL) emisní spektra Sabenilu C30 a ZnS-Sabenilu C30 110 °C s CTAB - oba materiály byla stanovená při excitační vlnové délce 325 nm. Tato vlnová délka excitace je určena z UV-VIS-NIR spekter a odpovídá tzv. absorpční hraně. Interkalát, jak bylo

zjištěno, má nejvyšší absorbanci pro emisní spektrum při vlnové délce 593 nm, kdy lze vidět, že došlo k tzv. modrému, neboli hypsochromnímu posunu pásu, což značí, že se vytvořily nanočástice ZnS, které budou obaleny CTAB kvůli jejich stabilizaci. Další slabší pás je patrný při 435 nm, opět je posunut hypsochromně. Lze opět vidět PL emisní spektra pro oba materiály, přičemž původní Sabenil C30 má nejvyšší signál PL intenzity při 428 nm, interkalát pak při 435 nm, tedy posun je o 7 nm a odpovídá bathochromnímu posunu. Navíc lze pozorovat velkou PL intenzitu u připraveného interkalátu (viz obr. 2 – vpravo). Interkalát pak vykazuje výborné fotoluminiscenční charakteristiky a bude velmi vhodný pro rozklad nebezpečných látek pro životní prostředí po ozáření, či k dekontaminaci BCHL. Obecně platí, že u polovodičových nanočástic mohou být elektrony excitovány z valenčního pásma do pásma vodivostního absorpcí energie, která je vyšší než energie E_{Ebg}. Poté vlivem fotoemise dochází k rekombinaci vybuzených nositelů náboje různými způsoby: přímá band gap rekombinace, rekombinace prostřednictvím tzv. povrchových mělkých pastí, nebo prostřednictvím hlubokých zachycených pastí různého druhu. Připravený interkalát vykazuje silnou fotoluminiscenci v rozsahu od 340 do 640 nm, s maximem při asi 593 a 435 nm. To může být způsobeno přechody excitovaných elektronů síry vakancemi ve struktuře ZnS.

Pro jeden materiál na bázi ZnS (ZnS-SWy-2) byla pro ukázku v rámci práce na fluorescenčním spektrometru FLS920 (fotoluminiscence), výzkum core/shell ZnS nanočástic (zachycení na jíly-typ SWy-2), změřena doba zhášení fluorescence – stanovení časů τ_1 s τ_2 , včetně $\tau_{průměrný}$, viz tab. 3. Práce na výzkumu ZnS nanočástic slouží k jejich přípravě, uplatnění v oblasti likvidace znečišť ujících látek ve vodném prostředí, či degradace bojových chemických látek, například sarinu. Tzv. čas zhášení je dán dobou života excitovaného stavu, z něhož dochází k emisi a úzce souvisí s pochody, které vedou k nezářivé deaktivaci tohoto stavu. Při vyhodnocení lifetime se vychází z této rovnice pro fitování, tzv. biexponencionální model:

$$F(t) = A + B_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}.$$
 Průměrný lifetime se pak vypočte: $\tau_{\text{průměrný}} = \frac{[B_1 \cdot (\tau_1)^2] + [B_2 \cdot (\tau_2)^2]}{(B_1 \cdot \tau_1 + B_2 \cdot \tau_2)},$

kde čas τ_1 v článcích označují jako tzv. rychlý (je velmi krátký) a čas τ_2 zase jako pomalý, je delší. Platí, že $B_1 + B_2 = 1$, tedy 100 %. $B_1 - B_3$ je zastoupení jednotlivých dějů v %, do rovnice na výpočet průměrného lifetime se dává místo % (40,90 %) 0,4090. Z uvedeného plyne, že průměrný čas zhášení pro tento materiál je cca 4 ns.

vzorek τ1 B1 τ2 B2 A χ^2 τ _{průměrný} ZnS-SWy-2 1,29±0,06 0,4025 4,52±0,13 0,5975 1,040 1,052 4,00±0,11	1 do und o Stano	rent east indsen	PIO Eno DI	/ / 2				
ZnS-SWy-2 1,29±0,06 0,4025 4,52±0,13 0,5975 1,040 1,052 4,00±0,11	vzorek	$ au_1$	\mathbf{B}_1	$ au_2$	\mathbf{B}_2	Α	χ^2	τ _{průměrný}
	ZnS-SWy-2	1,29±0,06	0,4025	4,52±0,13	0,5975	1,040	1,052	4,00±0,11

Tabulka 3 Stanovení časů zhášení pro ZnS-SWy-2

1.6. Hodnocení sorpčních/desorpčních vlastností vybraných materiálů

V rámci posouzení sorpčních/desorpčních vlastností vybraných materiálů byly odzkoušeny dvě metodiky pro hodnocení desorpce. První z nich byla založena na gravimetrickém stanovení úbytku hmotnosti nasorbovaných jílových materiálů, které byly volně uloženy na Petriho miskách v laboratoři. Druhá metoda hodnocení desorpce pak využívala monitoring těkavých organických látek PID ppbRAE3000-5. Přístroj byl napojen na promývačku, ve které byl umístěn nasorbovaný vzorek. Pomocí pumpy v přístroji docházelo v promývačce k proudění vzduchu. Přístroj tak měřil koncentraci desorbovaného simulantu ze zkoumaného materiálů. V rámci provedených experimentů byly hodnoceny sorpční/desorpční vlastnosti různých materiálů. Jako simulanty BCHL byly použity tři látky: amylacetát, methylsalicylát a dichlorhexan. První skupinu materiálů tvořily jílové minerály, a to montmorillonitický jíl s označením SWy-2 a jeho interkalát. Pro posouzení využití jílových materiálů jako desikátorů byla odzkoušena také sorpce vodních par gravimetrickou metodou. Desorpce

simulantů BCHL ze zkoumaných materiálů byla sledována maximálně 4 hodiny u hodnocení desorpce pomocí PID detektoru. Ve většině případů nedošlo k ukončení procesu desorpce. V případě hodnocení desorpce gravimetrickou metodou byly vzorky sledovány maximálně po dobu cca třiceti hodin. Z vypočítaných nárůstů hmotnosti bylo patrné, že původní jílový materiál SWy-2 sorboval ve většině případů více než interkalovaný jílový materiál. Nárůst hmotnosti se pohyboval maximálně v setinách % v případě simulantu amylacetát, v případě amylacetátu 18 % a v případě methylsalicylátu kolem 7 %.

4. ZÁVĚR

Vzorky interkalátů Al-Sabenil C30 vykazují vyšší ochranou účinnost (RDY) než původní jíly a pilarování má částečně pozitivní vliv na zvýšení RDY. Pronikání celkového množství S-yperitu, vztažené na plošnou jednotku je 5.10⁻⁶ g/cm² S-yperitu, což je cca 120 minutám, přičemž hodnota je srovnatelná s údajem kontaminace 1 µl S-yperitu (kapkou) na dané ploše. Co se týče textury, tak interkaláty Al-Sabenil C30, mají vyšší povrchy a jednotnější strukturu a dochází ke snížení poloměru mikropórů z 0,5 na cca 0,3 nm, přičemž poloměr mezopórů se skoro nemění. Původní a pilarovaný Bentonit 75, mají nižší hodnoty RDY než interkaláty na bázi Sabenilu C30. Na základě proběhlých experimentů bylo zjištěno, že jílové materiály lze využít pro možnou dekontaminaci nebo sorpci BCHL. Jílové materiály lze také vhodně interkalovat a pilarovat, což může zvýšit požadovaný účinek. Fotoluminiscenční účinky mají vliv na další vlastnosti materiálů.

Poděkování

Příspěvek byl finančně podpořen Fakultou metalurgie a materiálového inženýrství při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - Program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a SÚJCHBO, v.v.i. za institucionální podporu projektu Bezpečnostního výzkumu MV ČR č. VG20102014049.

Použitá literatura

- HUSSIN, F., AROUA, M.K., ASHRI, W.M., DAUD W. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2011. 170, 90-106.
- 2. GIL, A., MONTES, M. Evolution of the microporous accessibility with the hydrolysis degree and the intercalation solution ageing time conditions in aluminium-pillared clays. *Microporous Materials*. 1994. 3, 319-329.
- 3. KOOLI, F. Pillared montmorillontes from unusual antiperspirant aqueous solutions: Characterization and catalytic tests, *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. 167, 228-236.
- 4. KUMAR, E., BHATNAGAR, A., HOGLAND, W., MARQUES, M., SILLANPÄÄ, M. Interaction of anionic pollutants with Al-based adsorbents in aqueous media A review, *Chemical Engineering Journal*. 2014. 241, 443-456.
- 5. DE STEFANIS, A., TOMLINSON, A.A.G. Towards designing pillared clays for catalysis, *Catalysis Today*. 2006. 114, 126-141.
- PAVLOVSKÝ, J., HERECOVÁ, L., MÍČEK, D., VĚŽNÍKOVÁ, H., MUCHA, M., ŠTUDENTOVÁ, S., DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H. Modifikované jílové minerály jako sorbenty organických plynných polutantů, *Spektrum*. 2010, 1, roč. 10., 50-54. ISSN: 1211-6920.

- PAVLOVSKÝ, J., KLIKA, Z., MUCHA, M., RITZ, M., SLOVÁK, V. Studium interkalátů sodného montmorillonitu s Al-polykationty. *Hutnické listy*. 2012. 3, roč. LXV, 23-31, ISSN: 0018-8069.
- 8. WAGNER, G.W., BARTRAM, P.W., KOPER, O., KLABUNDE, K.J. Reactions of VX, GD, and HD with nanosize MgO. *J. Phys. Chem. B.* 1999. 103, 3225-3228
- 9. MAWHINNEY, D.B., ROSSIN, J.A., GERHART, K., YAES, J.T. *Langmuir* . 1999. 15, 4789.
- 10. KLABUNDE, K.J. WO98/07493. 1998.
- 11. WAGNER, G.W., KOPER, O.B., LUCAS, E., DECKER, S., KLABUNDE, K.J. J. Phys. Chem. B. 2000. 104, 5118.
- 12. WAGNER, G.W., PROCELL, L.R., O'CONNOR, R.J. J. Am. Chem. Soc. 2001. 123, 1636.
- 13. RAJAGOPALAN, S., KOPER, O., DECKER, S., KLABUNDE, K.J. J. Chem. Eur. 2002. 8, 2602.
- 14. YANG, Y.-C., BAKER, J.A., WARD, J.R. Decontamination of chemical warfare agents, *Chem. Rev.* 1992. 92, 1729-1743.
- 15. CHENG, Z.X., XU, M., CHANG, Q., ZHU, H.Y. in: Div of NBC Dedfence (Ed.), *Supplement to the Proceedings from the 6th CBW Protection Symposium*, Stockholm, Sweden. 1998. p. 157.
- CHENG, Z.X., ZHU, X.Z., ZUO, G.M., LI, G.W., WANG, L.Y. in: FOI NBC Defence (Ed.) Proceedings from the 8th CBW Protection Symposium. *Sixth International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare agents*, Gothenburg, Sweden. 2004. p. 108.
- 17. TANG, H., CHENG, Z.X., ZHU, H., ZUO, G., ZHANG, M. Effect of acid and base sites on the degradation of sulfur mustard over several typical oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008. 79, 323-333.
- KOZÁK, O., PRAUS, P., KOČÍ, K., KLEMENTOVÁ, M. Preparation and characterization of ZnS nanoparticles deposited on montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. 352, 244-251.
- 19. PRASAD, G.K., MAHATO, T.H., SINGH, B., GANESAN, K., PANDEY, P., SEKHAR, K. Detoxification reactions of sulphur mustard on the surface of zinc oxide nanosized rods, *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 149, 460-464.
- 20. PRASAD, G.K., SINGH, B., GANESAN, K., BATRA, A. KUMERIA, T., GUTCH, P.K., VIJAYARAGHAVAN, R. Modified titania nanotubes for decontamination of sulphur mustard, *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 167, 1192-1197.
- 21. BRUNAUER, S., EMMET, P.H., TELLER, E. J. Amer. Chem. Soc., 1938. 60, 309.
- 22. HORVATH, G., KAWAZOE, K. J. Chem. Eng. Jap. 1983. 16, 6. 470.
- 23. BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. AND HALENDA, P.P. J. Amer. Chem. Soc. 1951. 73. 373.
- 24. LIPPENS, B.C., DE BOER, J.H. J. Catal. 1965. 4. 319.
- 25. GURVICH, L.G. J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1915. 47. 827.
- 26. VEMPATI, R.K., SON, D.Y. U.S. Patent No. 6,953,763. Solid support stabilized Mn(III) and Mn(VII) and method of preparation. 2005.