

Trendy vývoje prostředků chemického průzkumu a kontroly

Analytická kontrola je interdisciplinární obor, prostupující nejenom chemické vědy, ale naprostou většinu oblastí lidské činnosti. Kromě všeobecného přínosu a využívání analytických, převážně fyzikálně chemických metod v obranném výzkumu technického charakteru, je specificky problematika rozpracovávána v armádě pro potřeby chemického zabezpečení vojsk a civilní ochrany obyvatelstva. Nejvýznamnější komponentou chemického zabezpečení z hlediska snížení účinků chemických zbraní je chemický průzkum prováděný s cílem včasného zjištění bojových chemických látek, jejich druhu a rozsahu zamoření atmosféry a terénu. Významným úkolem chemického průzkumu, který klade na průzkumné prostředky mimořádné požadavky, je zjištění konce zamoření bojovými chemickými látkami, případně pokles bojové koncentrace na koncentraci přípustnou, vyvolávající první příznaky zasažení až po několika hodinách. Kromě problematiky chemického průzkumu jsou detekční metody a analytické postupy nezbytné i pro realizaci početných úkolů chemické kontroly, spočívajících zejména v určení stupně zamoření povrchů a odebraných vzorků, a to nejenom bojovými chemickými látkami, ale i dalšími vojensky významnými látkami, především toxickými. Souhrn obecných požadavků na metody detekce využívané v systému technických prostředků chemického průzkumu a kontroly, zejména rychlosti odezvy, selektivity a citlivosti, je průběžně doplňován dalšími požadavky v závislosti na měnící se vojensko-politické situaci ve světě, měnící se názory na použití chemických zbraní v konfliktech rozdílného charakteru a intenzity. Rovněž působí i změny samotných chemických arzenálů, do kterých jsou zařazovány nové a toxičtější bojové chemické látky a zastaralé, méně účinné, jsou postupně vyřazovány [1]. Vývoj binárních chemických zbraní s náplní netoxických nebo jen málo toxických prekurzorů nervové paralytických inhibitorů cholinesterasy, v současnosti nejvýznamnější skupiny bojových chemických látek, nervových plynů pak způsobil, že dostupnost těchto zbraní hromadného ničení nepředstavuje žádný větší problém, protože tyto sloučeniny se běžně vyrábí a spotřebovávají v chemickém průmyslu. Tyto okolnosti nemůže změnit ani v mezinárodním měřítku široce organizovaná kontrola dodržování přijaté restriktivní právní normy [2]. Použití bojových chemických látek k teroristickým útokům i proti civilnímu obyvatelstvu jen dále podtrhuje uvedené skutečnosti i význam detekce a monitoringu toxických vojensky významných sloučenin [3]. Doplnění a modernizace systému technických prostředků chemického průzkumu a kontroly je dále významně ovlivňováno současným velmi prudkým rozvojem technologií nových materiálů, pro tuto oblast významných materiálů elektronických a optických. V neposlední řadě se zde projevují nové poznatky základního výzkumu v oblasti chemických věd. Prostředky chemického průzkumu a kontroly je možné rozdělit do několika kategorií podle svého určení, případně podle technické úrovně řešení.

První kategorií jsou **jednoduché prostředky** chemického průzkumu a kontroly. Jedná se o poměrně rozšířenou a pestrou skupinu prostředků určených pro detekci bojových otravných látek. Pro detekci látek v kapalném skupenství jsou používány prostředky ve formě detekčních papírů, barev nebo tužek a jsou založeny obvykle na rozpustnosti vybraných barviv v bojových látkách. Pro detekci bojových koncentrací par se využívá detekčních papírů založených na citlivé chemické chromogenní reakci. Tyto detekční papíry musí být většinou doplněné o nezbytná rozpouštědla nebo roztoky činidel. Jednoduché prostředky pro detekci nízkých, tedy málo nebezpečných nebo dokonce přípustných koncentrací, nemohou být již založeny na klasickém chemickém principu, ale na biochemickém. Toto již náročnější, a tedy i dražší řešení, je odůvodnitelné u těch bojových látek, jež představují největší riziko použití. Proto dosavadní jednoduché prostředky detekce na biochemickém principu využívají různých typů cholinesteras, jichž vysoce účinnými inhibitory nervové paralytické látky jsou. Vedle prostředků ke kontrole pouze atmosféry s enzymem v roztoku nebo jen naneseným na nosič, současnou špičku představují prostředky s enzymem imobilizovaným na nosiči a dovolující tak i analýzu vody, potravin, povrchů apod. [4] Nízká hmotnost, nenáročné použití, nezávislost na zdrojích energie a nevelké pořizovací náklady, jsou důvodem proč je tato kategorie prostředků detekce bojových látek považována za trvale perspektivní. Tyto prostředky se snadno zařazují do výbavy jednotlivce a fakticky tak sehrávají roli prostředků pro přežití v extrémních bojových podmínkách, při odloučení od jednotky nebo v dalších obtížně předvídatelných mezních situacích. Zajímavý směr pro detekci bojových látek představuje možnost využití tzv. tekutých krystalů, tenkých vrstev derivátů a analog cholesterolu, které by se v budoucnu mohly stát ekvivalentem detekčních papírů na fyzikálním a chemickém principu. V oboru jednoduchých prostředků založených na biochemickém principu je možné očekávat jednoznačný přínos od prudce se rozvíjejícího oboru imunochemie. V současnosti jsou již diagnostické metody na imunochemickém principu poměrně běžné, některé je možné označit za jednoduché svým uspořádáním [5]. Zvláště pak rozvoj metod přípravy nezbytných monoklonálních látek, slibuje pro blízkou budoucnost i možnost přípravy proti nízkomolekulárním toxinům, jimiž většina aktuálních bojových chemických látek je. Tím budou vytvořeny nezbytné předpoklady pro konstrukci vysoce citlivého a selektivního jednoduchého prostředku detekce bojových látek. Na druhé straně, v případě hrozby použití extrémně toxických vysokomolekulárních toxinů přírodního původu nebo jejich polosyntetických derivátů v kategorii bojové chemické látky, je imunochemická metoda detekce fakticky jediným a zároveň schůdným řešením.

Druhá kategorie jsou **chemické průkazníky**. Pro tyto rovněž nepříliš složité prostředky, je charakteristické využívání tzv. trubičkových detektorů, průkazníkových trubiček. Chemické průkazníky se velmi liší vnějším vzhledem, způsobem prosávání vzduchu, sortimentem a počtem trubičkových detektorů, případně dalším doplňkovým materiálem, ale možnosti soupravy jsou limitovány parametry průkazníkových trubiček z hlediska detekce bojových látek. Tyto chemické průkazníky jsou široce využívány ve všech armádách světa [6]. Důvody této obliby je možné vidět v jednoduché obsluze, cenové dostupnosti, širokém sortimentu trubičkových detektorů a možnosti detektovat selektivně a citlivě většinu známých bojových látek. V neposlední řadě je to i dlouhá skladovatelnost trubičkových detektorů, vzhledem k tomu, že potřebná činidla pro

chromogenní reakci jsou předem nadávkována a stabilizována zatavením ve skle. Vedle trubičkových detektorů využívajících k detekci bojových látek chemických činidel za vzniku charakteristicky zbarvených produktů se v trubičkových detektorech využívá tradičně i velmi citlivé biochemické cholinesterasové reakce. Imobilizací enzymu cholinesterasy na nosiči v průkazníkové trubičce umožňuje detekci nervově paralytických bojových látek vedle parovzdušné směsi i ve vodě. Vývoj v této oblasti detekce bojových látek a dalších vojensky významných látek se ubírá především k trubičkovým detektorům umožňujícím dlouhodobé prosávání kontrolované atmosféry, dále k trubičkám na detekci několika látek současně a tzv. lineárních trubiček pro semikvantitativní stanovení podle délky vybarvené vrstvy. Rozvoj v této oblasti se ubírá zejména směrem k rozšiřování sortimentu určovaných látek.

Třetí kategorií, na kterou je kladen největší důraz, jsou **automatické detektory**, které by měly zabezpečovat kontinuální monitorování a být základem struktury systému ochrany a varování vojsk a obyvatelstva před účinky chemických zbraní, případně dalších toxických polutantů. Je skutečností, že tato principiálně a konstrukčně velmi pestrá skupina prostředků, představuje v naprosté většině nákladná a komplikovaná zařízení, která mnohdy velmi důmyslným způsobem využívají některou ze známých instrumentálních fyzikálně chemických metod. Vedle automatických detektorů založených na citlivé chemické nebo častěji biochemické reakci, které se zejména odlišují způsobem vyhodnocení pozitivní reakce, které je fotometrické nebo elektrochemické, jsou v používání i přístroje na principu plamenoionizačním, ionizačním a na principu pohyblivosti iontů, IMS (*Ion Mobility Spectroscopy*). Významnou předností detektorů využívajících chemikálie a biochemikálie je jejich selektivita a citlivost. Nedostatkem je pak závislost na těchto preparátech a delší doba odezvy, kauzálně spjatá s nezbytnou reakční dobou. Od automatického detektoru, jako zdroje prvotní informace o výskytu bojových látek v atmosféře, se však žádá prioritně vysoká rychlost zjištění, odezvy detektoru tak, aby bylo možno včas organizovat varování živé síly. Tomu má dále přispět **nápojení automatického detektoru do sítě automatizovaného sběru dat, což zabezpečí efektivní a racionální rozhodovací proces** u vyšších štábů, včetně varování podřízených jednotek a předpovědi ztrát. Právě tato vysoká rychlost odezvy, i přes omezené možnosti v selektivitě a kvantitativnosti určení, způsobila v současnosti velké rozšíření automatických detektorů na principu IMS ve vyspělých armádách. Další zdokonalování metody IMS s cílem odstranit některé dosavadní nedostatky, jako je nižší citlivost a selektivita, rušivý vliv vodní páry, schopnost detektovat sloučeniny tvořící molekulární ionty a klastry pouze shodné polarity náboje, principiálně neschopnost rozlišovat malé molekuly apod., není snadné a vedlo by postupně k splynutí s podstatou hmotové spektrometrie (MS), a tedy i nezbytnosti předřadit vlastnímu detektoru minimálně separační postup. Takové sepětí je již využíváno i v mobilní analytice, konkrétně sepětí s plynovou chromatografií, tedy GC/MS [7]. Zde je však získaná vysoká selektivita vykoupena vysokými pořizovacími náklady, značnými požadavky na úroveň obsluhy a s výjimkou několika těkavých sloučenin, i ztrátou rychlosti odezvy celého detekčního systému, při přetrvávající problematičnosti kvantitativního stanovení a celkově nedostatečné citlivosti. Perspektivní oblastí dalších možných řešení je vývoj tzv. senzorů a biosenzorů. Od objevu iontově selektivních elektrod a klasického potenciometrického biosenzoru

uplynuly desítky let, ale teprve nedávno se objevují prakticky využitelná řešení pro detekci a monitoring konkrétních látek v ovzduší. V současnosti nejrozpracovanější oblastí jsou amperometrická čidla sestávajících z membrány propustné pro plyny oddělující elektrolyt, ve kterém je umístěna elektroda měrná, referenční a pomocná. Vnější potenciostatický systém zabezpečuje konstantní napětí mezi měrnou a referenční elektrodou. Redoxní reakcí analytu s elektrolytem vniká proud úměrný parciálnímu tlaku složky v parovzdušné směsi. Použitá membrána, zvolený elektrolyt a vložené napětí fakticky rozhoduje o selektivitě i citlivosti detektoru [8]. Jsou již popsány i kompaktní systémy pro přímou voltametrickou analýzu sloučenin v ovzduší i bez použití kapalného elektrolytu. Jedná se o senzor sestávající z vodivého polymeru naneseného na nevodivém nosiči. Do polymeru je zabudován elektrodový systém, přičemž látka se adsorbuje přímo z ovzduší. Elektrodový systém může být překryt iontoměničovou membránou, případně doplněn o katalyzátory pro detekci obtížně oxidovatelných organických sloučenin [9]. Perspektivní se jeví i rezistorové senzory na bázi vodivých polymerů zkoumaných v rámci projektů nazývaných, poněkud eufemisticky, elektronickým nosem. Podstatu tvoří svazek odporových čidel lišících se selektivitou a citlivostí s chemometrickým vyhodnocením a při porovnání se standardy [10]. Klasické amperometrické biosenzory se zakotveným enzymem nesporně splňují požadavky na ně kladené, jako na rychlé detektory, zde obvykle nervových plynů, silných inhibitorů cholinesteras a jsou i dostatečně citlivé a selektivní. Nedořešeným problémem zůstává regenerace nebo náhrada inhibovaného nebo neaktivního enzymu, a tím i fakticky automatický a kontinuální provoz. Jisté naděje v tomto směru je možné spatřovat v multikanálových detektorech a v piezoelektrických imunochemických biosenzorech [11]. Postupné pokroky v miniaturizaci součástek jsou zárukou potřebného potenciálního růstu citlivosti a charakter vazby antigen haptenu, na rozdíl od pevného komplexu enzym inhibitor, dává naději na řešení.

Vzhledem k tomu, že žádný rychlý automatický detektor nebude dostatečně rychlý pro nechráněnou živou sílu nacházející se v cílové ploše zasažené chemickými zbraněmi, bylo vynaloženo nemalé úsilí zkonstruovat detektor, který by získal informaci o chemickém útoku s časovým předstihem, umožňujícím zvládnout ochranná opatření velmi efektivně. Pro tento účel, konstrukci prostředků obvykle nazývaných **dálkové detektory**, se přímo nabízely k aplikaci spektrální metody, svou podstatou fyzikální metody založené na interakci záření s parovzdušnou směsí, případně s aerodisperzními systémy. Ve vztahu ke zdrojům vlastního záření je možné hovořit o detekčních systémech aktivních a pasivních. První z nich, dnes obvykle označované jako lidary, používají jako zdroje koherentního záření laserů. Pasivní detektory využívají jako zdroje záření vyzařované energetické pozadí a představují tak principiálně nejvyšší dosaženou úroveň. Vlastní podstata detekce dálkovými detektory, ať již lidary nebo pasivními detektory je nejčastěji založena na infračervené a Ramanově spektrometrii nebo diferenciální absorpční spektrometrii [12]. Zavedení do výzbroje je u dálkových detektorů dosud spíše výjimkou. Vzhledem ke své složitosti jsou prozatím vhodné spíše pro stacionární monitorování než mobilní režim. Prozatím vysoké pořizovací náklady nedovolují nákup větších sérií ani armádám ekonomicky silných zemí. Rovněž je dosti diskutabilní efektivnost využití dálkového detektoru v pozemním režimu a v členitém terénu se bude jen obtížně využívat teoretický dosah

několika kilometrů, navíc v pásmu bojové činnosti s atmosférou plnou prachu a kouře. Na druhé straně je dálkový detektor ideálním a jediným možným řešením k provádění vzdušného chemického průzkumu zájmových prostorů.

Čtvrtou kategorií jsou **mobilní laboratoře**. Mobilní laboratoře představují základní prostředek k provádění chemické kontroly, k upřesnění a doplnění výsledků získaných chemickým průzkumem. Celkové řešení, a tedy i rozmach mobilních laboratoří, je velmi rozličný. Velikostí zahrnuje soupravy malé, bezmála kapesní, dále prostředky přenosné, mnohdy jen na nevelkou vzdálenost, až po dobře vybavené laboratoře umístěné na podvozcích nákladních terénních automobilů, nebo v řadě kontejnerů určených pro přepravu po železnici, letouny nebo lodní dopravou. Tento objem limituje i aplikované metody, zahrnující konvenční analytické postupy až po fyzikálně chemickou instrumentaci s konstrukčně zvýšenou odolností, umožňující identifikaci organických sloučenin v terénních podmínkách. Je nutno konstatovat, že až na výjimky byla tato kategorie prostředků a její význam pro detekci a zvláště pak pro identifikaci bojových chemických látek, opomíjen zpravidla ve prospěch detekčních systémů, zvláště pak automatických. Navíc je tato kategorie prostředků ve své nejvyšší úrovni ještě limitována potřebou kvalitně odborně připravených obsluh k provádění organické strukturní analýzy, specialistů poměrně málo početných i v civilní vědecko-výzkumné sféře. Je zároveň potřebné i respektovat významnou skutečnost, že v podmínkách světa, který se v převážné míře již zřekl použití chemických a biologických (bakteriologických) zbraní hromadného ničení, odpoví na případné použití zbraní této kategorie ve válečném konfliktu, mohou být jako odvěta použity jaderné zbraně. Z tohoto pohledu význam spolehlivé identifikace komponent chemických zbraní narůstá přes všechny obvyklé dosavadní meze.



Lze konstatovat, že problematika detekce a analytické kontroly bojových chemických látek a dalších vojensky významných sloučenin se rozvíjí systémově, na všech úrovních technických řešení prostředků chemického průzkumu a kontroly. V oblasti *jednoduchých prostředků* je možné pozorovat několik směrů vývoje. V první řadě je to výzkum detekčních systémů založených na biochemických reakcích využívajících stabilizované, případně i imobilizované enzymy. Velmi přínosné může být i využití imunochemických postupů, pokud se podaří připravit monoklonální látky odpovídajících konkrétním vojensky významným sloučeninám. Klasickým směrem výzkumu je studium možností které skýtají pro detekci bojových látek tenké vrstvy derivátů cholesterolu, tekuté krystaly. Malý objem a hmotnost, na výcvik nenáročné použití, nezávislost na zdrojích energie, cenová dostupnost a dlouhodobá skladovatelnost, jsou důvody proč je tato kategorie prostředků detekce bojových látek považována za trvale perspektivní. Tato kategorie se snadno zařazuje do výbavy jednotlivce a stávají se tak jedním ze základních prostředků pro přežití v extrémních bojových podmínkách s možným použitím chemických zbraní, při odloučení od jednotky nebo v dalších obtížně předvídatelných mezních situacích. Potvrzuje se i nadále trvajícím zájem o *chemické průkazníky* využívající trubičkové detektory, jako jednoho z nejrozšířenějších prostředků pro detekci a monitorování bojových látek

zavedených do výzbroje armád. Vývoj se ubírá směrem k rozšiřování sortimentu detektorů na další aktuální bojové chemické látky, k trubičkovým detektorům pro dlouhodobé prosávání kontrolované atmosféry, k trubičkám na detekci několika látek a lineárním trubičkám pro semikvantitativní stanovení. Přetrvává názor, že základem systému pro detekci a monitorování bojových látek je rychlý *automatický detektor* s připojením na síť sběru a vyhodnocování dat. Za perspektivní se i nadále považují prostředky založené na separaci klastřů vznikajících ionizací parovzdušné směsi, metoda IMS. Široce se rozpracovávají metody a postupy pro konstrukci senzorů, a zejména biosenzorů určených pro přímou kontrolu ovzduší. Vedle již klasických elektrochemických, obvykle amperometrických biosenzorů založených na imobilizovaném enzymu, se postupně prosazují biosenzory na imunochemickém principu s piezoelektrickou detekcí a možností imobilizovat protilátku na povrchu piezoelektrického krystalu. Velký zájem je i soustředěn na multidetekční systémy, které jsou základem tzv. elektronického nosu. V oboru *dálkové detekce* se vývoj ubírá přednostně k pasivním systémům využívající infračervené a diferenční absorpční spektrometrie. Objevují se již prostředky, které svou konstrukcí jsou použitelné i v armádě, nejenom pro stacionární režim monitorování. V oboru *mobilních laboratoří* je zřetelný posun od mnohdy složitých a časově velmi náročných postupů klasické analýzy k fyzikálně chemické instrumentaci, přednostně metodám separačním a metodám používaným obecně pro organickou strukturní analýzu, a to i z důvodu existující legislativy relevantní k mezinárodní kontrole chemických zbraní. Svoji význam pro specifické úkoly chemické kontroly si i nadále udržují nevelké přenosné laboratorní soupravy.

Literatura:

1. Halámek, E.: Perspektiva vývoje prostředků detekce otravných látek. In: Sborník chemického vojska 27, Praha, MNO/SCHV, 1983, s.73 - 80.
2. Středa, L. - Uchytíl, B. - Kobliha, Z.: Chemická analýza prováděná podle Úmluvy o zákazu chemických zbraní. In: Chem. Listy 93, 1999, s. 575 - 579.
3. Pitschmann, V. : Historie chemické války. Praha. Military System Line. 1. vydání. 1999. s. 145.
4. Halámek, E. - Tušarová, I.: Jednoduchý detektor nervově paralytických látek. In: Zborník vojenskovedeckých prác 4, 2, Liptovský Mikuláš, VVTŠ, 1989, s. 134 - 150.
5. Voet, D. - Voetová, J. G.: Biochemie. Praha. Victoria Publishing. 1. vydání. 1995. s. 82.
6. Gander, T. J.: Jane's NBC Protection Equipment. London. An International Thomson Publishing Company. Eighth Edition 1995 - 96. p. 139 - 174.
7. Waters, M. J. - Bowen, G. W. - Tracy, M. F.: Worldwide Chemical Detection Equipment Handbook. CBIAC, MA. 1995, p.193 - 198.
8. Štulík, K. - Kalvoda, R.: Electrochemistry for Environmental Protection. Venice. UNESCO Venice Office. 1.vyd. 1996 s.123.
9. Kalvoda, R.: Netradiční použití polarografie/voltametrie. In: Chem. Listy 94, 2000, s. 2 - 9.
10. Kalvoda, R.: Elektronický nos a jazyk. In: Listy 94, 2000, s. 215 - 219.
11. Skládal, P. - Zeravik, J. - Kasná, A. - Kaláb, T. - Halámek, J. : Biosensors for Environmental Monitoring Based on the Screen-Printed Electrodes. In: Abstracts of Fourth Workshop on Biosensors and Biological Techniques in Environmental Analysis. December 1-3, 1999, - Balearic Islands, Spain.
12. Kadlčák, J. - Šafařík, B. - Ungermann, I.: Chemické detektory otravných látek. (Výzkumná zpráva.) Brno - VTÚO 1997, s. 95.