

Sata vuotta kaasunaamareita

Fosgeenilta suojauduttiin flanellilla



Tänä keväänä tulee kuluneeksi tasan sata vuotta siitä, kun modernien kaasunaamarien kehittäminen alkoi. Kehitystyön laukaisi käyntiin Ypresin karmea joukkomurha.

Kalevi Rantanen

Belgian Ypres, 22. huhtikuuta 1915.

Sodankäynnin historiaan kirjoitetaan pian uusi, kauhistuttava luku.

Kun aamu valkenee, Saksan armeija päästää kanistereistaan ulos kloorikaasua, jonka tuuli kuljettaa vihollisen juoksuhautoihin. Kymmenen minuutin kuluttua 5 000 ranskalaista

ja algerialaista sotilasta on kuollut.

Kemiallinen ase on ensi kertaa näyttänyt suunnattoman voimansa.

Synkästä päivästä Ypresissä käynnistyy myös nykyaikaisen kaasunaamarin historia. Kaasusuojelua oli pakko ruveta kehittämään järjestelmällisesti, suurimittaisesti ja ennen muuta tieteeseen perustuen.

Kaasujen vaaroja ja niiltä suojautu-

Yhdysvaltain armeijan
sotilaita M50-kaasu-
naamareissa Missouri
Fort Leonard
Woodissa.



mista oli tosin pohdittu ja satunnaisia, käsityöläismäisiä kokeiluja tehty jo aiemminkin.

Itse **Leonardo da Vinci** kehotti 1500-luvulla sotalaivaston miehiä suojautumaan myrkyllisiä kaasuja vastaan veteen kastetulla kankaalla.

Skottilainen **John Stenhouse** suunnitteli vuonna 1850 naamarin, jossa käytettiin suodatinmateriaa-





Kuvallähde: Puolustusvoimat/Lauri Paju

Tältä näyttää suomalainen suojelumies mallia 2014. Kuva on otettu pohjoismaisessa pioneeri- ja suojeluharjoituksessa Säkylässä.

► ► ►

lina puuhiiltä. Naamari pääsikin käyt-
töön lontoolaisissa kemiantehtaissa.

Vuonna 1871 brittiläinen fyysikko
John Tyndall rakensi naamarin,
jossa sylinterimäinen metallikanisteri
sisälsi puuhiili-, kalkkirae- ja puuvil-
lakangassuodattimet.

”Virtsatkaa nenäliinaan”

Ensimmäisen maailmansodan (1914–
1918) puhjetessa kaasusuojelu oli kui-
tenkin vielä lapsenkengissä.

Ypresin katastrofin jälkeen sotilaita
neuvottiin ensi hätään käyttämään
kaasunaamarina nenäliinaa, jonka
he kostuttaisivat omalla virtsallaan.
Nopeasti otettu seuraava askel olivat
vedellä kastellut puuvillakankaat.

Vielä samassa kuussa Britannian
armeija ehätti jo jakamaan sotilail-
leen puuvillatynyjä, jotka oli kyläs-
tetty natriumkarbonaatilla, natrium-
tiosulfaatilla, glyseriinillä ja vedellä.
Kangas saatiin naisten hunnuista.

Pieniä kloorimääriä vastaan naa-
mari antoi vähäisen suojan. Vähän
myöhemmin kehitetty ”hypo-kypärä”,
jossa natriumtiosulfaattia eli hypoa
oli imeytetty flanelliin, toimi jo suh-
teellisen hyvin.

Kemiallinen sota kuitenkin jat-
kui entistä raaempaan. Seuraavassa
iskussaan saksalaiset käyttivät toista,
vielä tehokkaampaa kaasusetta eli
fosgeenia.

Britit uusivat taas naamaringa. Nyt
flanelliin imeytettiin natriumfeno-
laattia ja glyseriiniä.

Ensimmäisissä naamareissa kasvo-
suojus toimi samalla suodattimena
ja päinvastoin. Kun käyttöön otettiin
yhä uusia taistelukaasuja, suojaus oli
mietittävä alusta asti uudelleen.

Vuonna 1916 britit kehittivätkin
naamarin, jossa erilliseen kaniste-
riin pakattiin puuhiiltä, kalkkiliuosta
ja rikkiä ja muita yhdisteitä. Kaniste-
ri yhdistettiin naamariin letkulla.
Suuren kokonsa ja epämukavuutensa
takia naamaria käytettiin vähän,
mutta rakenneperiaate yleistyi myö-
hemmin kaikissa kaasunaamareissa.

Seuraavana vuonna britit saivat
aikaan parannetun version kaniste-
rinaamarista. Sitä valmistettiin jo
suuria määriä. Kanisterissa oli koo-
kospähkinän kuorista valmistettua
puuhiiltä, kalkkiliuosta ja puuvilla-
suodatin. Naamari antoi suojaa kaik-
kia ensimmäisen maailmansodan
kaasuja vastaan.

Aktiivihiilen valtakausi

Kaasunaamareita rakensivat Britan-
nian lisäksi monet muutkin sotaan
osallistuneet maat.

Teollisten kaasusuodattimien tyyppikirjain kertoo, millaisilta kaasuilta
suojaudutaan. Taulukossa mainitut kaasut ovat testikaasuja.

A	B	E	K
sykloheksaani C ₆ H ₁₂	kloori Cl ₂	rikkidioksidi SO ₂	ammoniakki NH ₃
	rikkivety H ₂ S		
	syaanivety HCN		

Lähteet: Työturvallisuuskeskus, Scott Safety

Venäläinen orgaanisen kemian tut-
kija **Nikolai Zelinski** kehitti vuonna
1916 naamarin, jossa käytettiin suo-
datinmateriaalina puuhiiltä. Kumi-
tehdas Treugolnikin insinööri **Edu-
ard Kummant** suunnitteli naamarin
kumisen kasvo-osan.

Tsaarin armeijalta takavarikoidut
Zelinski-Kummantin naamarit olivat
myös itsenäisen Suomen armeijan
ensimmäisiä kaasunaamareita.

Sittemmin meillä, kuten muissakin
maissa, on syntynyt naamarisuku-
polvi toisensa jälkeen. Yhteistä niille
on tähän päivään asti ollut se, että
pääasiallisena suodatinmateriaalina
on ollut aktiivihiili.

Aktiivihiili on aineryhmä, ei yksi
aine. Hiiliperusteisia sorbentteja
valmistetaan lämpökäsittelyllä kivi-
hiilestä, puusta, kookospähkinöi-
den kuorista ja muista hiilipitoisista
aineista. Materiaali hiillytetään kuu-
mentamalla sitä 600–1 200 asteen
lämmössä hapettomassa tilassa.

Materiaali aktivoidaan eli huoko-
sia avataan joko kemiallisesti tai fysi-
kaalisesti. Kemiallisesti hiiltä voidaan
käsitellä esimerkiksi fosforihapolla,
rikkihapolla tai sinkkikloridilla. Fysi-
kaalisesti hiiltä aktivoidaan vesihöy-
ryllä tai hiilidioksidilla. Näin saadaan
aikaan suuri ominaispinta-ala, 500–
1 500 neliometriä grammaa kohti.

Aktiivihiili adsorboi kaasuja suh-
teellisen heikoilla fysikaalisilla sidok-
silla. Adsorptio perustuu van der
Waalsin voimiin. Niitä syntyy, koska
sähköisesti neutraaleissakin aineissa
sähkövaraukset jakautuvat hieman
epätasaisesti.

Puhdas aktiivihiili sitoo hyvin
orgaanisia höyryjä mutta huonosti
molekyylipainoltaan kevyitä yhdis-
teitä, kuten klooria, rikkidioksidia,
ammoniakkia ja formaldehydiä.
Myös suojaaminen happoja ja emäk-
siä vastaan vaatii lisäaineita.

Tavallisesti aktiivihiili kyllästetään
amiineilla, metallisuoloilla ja muilla
aineilla erilaisten myrkkukaasujen

sitomista varten. Metalleista käytetään esimerkiksi sinkkiä, kuparia ja molybdeeniä. Amiineista käytetään usein trietyleenidiamiini eli TEDAA.

Kiinnostavat kilpailijat

Vaikka aktiivihiili on hallinnut ja yhä hallitsee markkinoita suodattimen perusmateriaalina, sen rinnalle on tullut kiinnostavia kilpailijoita. Niistä tunnetuimpia ovat metallo-organiset verkkorakenteet eli MOF-järjestelmät.

MOF-järjestelmillä on yhtä suuri tai suurempikin ominaispinta-ala kuin aktiivihiilellä. Kemiallisesti ne pystyvät sitomaan kaasuja lujilla kovalenttisilla sidoksilla, joissa toisiinsa sitoutuneilla molekyyileillä on yhteisiä elektroneja.

MOF-järjestelmät koostuvat metalli-ioneista ja orgaanisista yhdisteistä. Valitsemalla sopivia metallin ja orgaanisen materiaalin pareja kemistit voivat rakentaa suodattimia monenlaisten myrkkukaasujen sitomista varten.

Chemical & Engineering News -lehden äskeisen katsauksen mukaan MOF-järjestelmiä tunnetaan yli 6 000. Yhdysvaltalaisen Georgian teknillisen instituutin tutkija **Krista S. Walton** kertoo esimerkin.

Teollisuudessa yleisesti esiintyvän myrkyllisen aineen, ammoniakkin, erottamiseksi Walton ja hänen työtoverinsa käyttivät zirkoniumpohjaista MOF-rakennetta UiO-66. Rakenteen oli alun perin kehittänyt norjalainen tutkija **Karl Petter Lillerud** Oslon yliopistosta.

Yhdysvaltain armeijan kemiallisen ja biologisen puolustuksen tutkimuskeskuksen ECBC:n tutkija **Gregory W. Petersen** on vetänyt uusien materiaalien kehitystyötä. Työn tavoitteena on voittaa aktiivihiilen tunnettuja rajoituksia, joita siis ovat suhteellisen heikot sidokset. Erotuskyvyn parantaminen lisäyksen taas heikentää ajanmittaan aktiivihiilen toimintaa.

UiO-66-järjestelmän keskellä on epäorgaaninen zirkoniumhydroksidi $Zr_6O_4(OH)_4$, geometriselta muodoltaan oktaedri eli kahdeksantahokas. Oktaedrit liittävät toisiinsa bentseeniyhdiste BDC eli bentseeni-1,4-karboxylaatti.

UiO-66:n ominaispinta-ala on 1 147

Kohti design-naamareita

Kaasunaamareista on ajan myötä tehty entistä helpompia käyttää. On ollut syytäkin, sillä vielä toisen maailmansodan (1939–1945) aikoina ainakin suomalaiset sotilaat usein heittivät hankaliksi ja kömpelöiksi tuomitsemansa naamarit heti alkajaisiksi metsään.

Siviilikäytössäkin käyttömukavuus on tärkeää, jos halutaan, että

kaasunaamarit todella puetaan tarpeen tullen päälle.

Naamarien mukavuutta on parannettu pienentämällä niiden hengityskuormitusta. Nykynaamareissa on juomalaitteita, puhekalvoja ja mikrofoneja. Varsinaisia suodattimia on suuri valikoima erilaisten kaasujen suodattamista varten.



Kuvallähde: SA-kuva

Suomalaissotilaita Valamon luostarin pihalla vuonna 1943. Kuva ainakin osittain kaunistelee, sillä suuri osa kaasunaamareista oli kuvausajankohtaan mennessä jo viskattu pois.

neliometriä grammaa kohti eli verrattavissa aktiivihiileen.

Walton ja Petersen työtovereineen tutkivat, miten erilaiset UiO-66:n ja muiden kemikaalien yhdistelmät erottavat ammoniakkaa. Parhaiten toimivat UiO-66-OH ja UiO-66-NH₂. Funktionaaliset ryhmät OH ja NH₂ päästivät parhaiten kaasut huokosiin, joissa ne erotettiin.

Euroopan uutuudet

Eurooppalaisessa nanoMOF-hankeessa on tutkittu muita MOF-järjestelmiä, kuten rakennetta Cu₃(BTC)₂. Sen ominaispinta-ala on 1 300–1 600 neliometriä grammaa kohti.

Saksalainen suojausteknologiayritys Blücher GmbH havaitsi kokeissaan, että Cu-BTC pystyy erottamaan

sykloheksaania, ammoniakkaa ja rikkivetyä.

MOF-järjestelmien lisäksi on ilmaantunut muitakin suodatinmateriaaliehdokkaita, kuten esimerkiksi CoZZAT. Se on zirkoniumhydroksidisorbentti, joka on seostettu koboltilla, sinkillä, hopealla ja amiineilla. Myös CoZZAT sitoo kaasuja kemiallisesti.

Aktiivihiili voidaan periaatteessa korvata kokonaan uusilla materiaaleilla, mutta kemistit luottavat eniten yhdistelmiin. ECBC:n tutkijat ovat esimerkiksi rakentaneet laboratoriossa suodattimen, jossa on kolme kerrosta: CoZZAT, aktiivihiili ja kuparipohjainen MOF. □

Kirjoittaja on vapaa tiedetoimittaja.
kalevi.rantanen@kolumbus.fi