

Dekontaminacija elastomera kontaminiranih O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonatom

Dr Mladen L. Mićević, dipl.inž.¹⁾
Dr Slobodan D. Petrović, dipl.inž.²⁾

Odredene su brzine dekontaminacije materijala na bazi prirodnog i sintetičkog kaučuka kontaminiranih O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonatom, VX. Kao dekontaminanti ispitani su rastvori: natrijum-hidroksida u vodi, kalcijum-hipohlorita u vodi, natrijum-etilata u etanolu i rastvori DS-2 i TD-A. Određen je uticaj temperature dekontaminacionih rastvora na brzinu i efikasnost dekontaminacije. Brzina i efikasnost dekontaminacije materijala na bazi prirodnog i sintetičkog kaučuka rastu za materije za dekontaminaciju po redosledu: rastvor natrijum-hidroksida, rastvor kalcijum-hipohlorita, rastvor natrijum-etilata, rastvor za dekontaminaciju DS-2 i rastvor za dekontaminaciju TD-A.

Ključne reči: Dekontaminacija, O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil)metiltiofosfonat, VX, alkoholi, kalcijum-hipohlorit, natrijum-hidroksid.

Korišćene oznake i simboli

τ	– vreme, [h, min, s];
δ	– debljina materijala, [mm];
C	– koncentracija kontaminanta, [mol l ⁻¹],
C_0	– početna koncentracija kontaminanta, [mol l ⁻¹],
D	– koeficijent difuzije tečne faze, [m ² s ⁻¹],
DS-2	– rastvor za dekontaminaciju NATO, na bazi alkoholata i amina,
Q_τ	– količina kontaminanta, tečnosti u datoj tački za dato vreme, [g],
Q_0	– početna gustina kontaminacije, [gcm ⁻²],
T	– apsolutna temperatura, [K], $t = -273,15^\circ\text{C}$,
t	– temperatura, [°C, K],
TD-A	– rastvor za dekontaminaciju, na bazi alkoholata i amida,
VX	– O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonat,
λ	– talasna dužina, [nm],
k_1	– konstanta brzine reakcije prvog reda, [čas ⁻¹ , min ⁻¹ , s ⁻¹],
k_2	– konstanta brzine reakcije drugog reda, [l·mol ⁻¹ , min ⁻¹],
$t_{1/2}$	– poluvreme reakcije, [s]

Uvod

SREDSTVA zaštite od štetnog delovanja hemijskih, bioloških i nuklearnih sredstava (zaštitne maske, rukavice, kombinezoni i čizme) najčešće su izrađena od materijala na bazi prirodnog ili sintetičkog (butil) kaučuka.

Posebno interesantnim smatraju se izučavanja razgradnje dugotrajnih smrtonosnih toksičnih jedinjenja (S-iperit, soman, VX) univerzalnim materijama za dekontaminaciju [1]. Od velikog broja postojećih hemijskih toksičnih jedinjenja, kao „model” kontaminant pri izučavanju dekontaminacije u ovom radu je korišćeno visokotoksično organofosforno jedinjenje: O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil)metiltiofosfonat, (VX). Iako veliki broj hemijskih materija može da reaguje sa visokotoksičnim jedinjenjima, ograničen je broj onih materija koje mogu da se primene u dekontaminaciji. Do sada su najveću primenu u dekontaminaciji imali rastvori hloraktivnih materija, ali je sve veća primena rastvora za dekontaminaciju na bazi alkoholata i amina [2].

Za efikasnu dekontaminaciju zaštitne opreme neophodno je poznavanje procesa dekontaminacije materijala od kojih su izrađena zaštitna sredstva, kako sa stanovišta mehanizma i brzine degradacije kontaminanta, tako i sa stanovišta delovanja kontaminanta i dekontaminacione materije na materijal. Publikovani su oskudni podaci o istraživanju reakcija dekontaminacije materijala, posebno u smislu sveobuhvatnog istraživanja kinetike, temperaturne zavisnosti i drugih faktora koji se odnose na materijal i dekontaminacionu materiju (oblik i gustina kontaminacije, priroda materijala, koncentracija aktivne materije, vreme kontakta, vrstu i broj postupaka i slično) [3]. U izučavanju procesa kontaminacije i dekontaminacije materijala, neophodno je idealizovati pojedina stanja ili fiksirati pojedine manje parametre i tako ispitivati ostale parametre koji imaju presudan uticaj na konačni ishod procesa dekontaminacije [4].

Ovom prilikom je ispitano VX, dva neporozna materijala na bazi elastomera: guma na bazi prirodnog kaučuka, guma na bazi butil kaučuka i više materijala za dekontaminaciju, i to: vodeni rastvor natrijum-hidroksida, vodeni rastvor kal-

¹⁾ Institut bezbednosti, 11000 Beograd, Kraljice Ane bb

²⁾ Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Karnegijeva 4

cijum-hipohlorita, rastvor natrijum-etilata u etanolu i složeni rastvori za dekontaminaciju na bazi alkoholata i amina i alkoholata i amida poznati kao DS-2 i TD-A.

Teorijski deo

Dekontaminacija materijala hemijski aktivnim rastvorima metodom ekstrakcije i matematička interpretacija rezultata

Hemijski procesi dekontaminacije su komplikovani višestepenim i višestepenim odnosima i promenljivim uslovima, pa rezultati istraživanja kinetike i mehanizma reakcija upućuju na puteve rešenja problema dekontaminacije u heterogenim uslovima, odnosno omogućavaju izbor odgovarajućih reaktanata, rastvarača i optimalnih reakcionih uslova shodno brzini i mehanizmu reakcije [5,6]. Istraživanje u celini procesa dekontaminacije, koji podrazumeva i praćenje interakcije kontaminanta i materije za dekontaminaciju sa materijalom kao i prenos mase iz jedne faze u drugu, daje parametre koji omogućavaju optimizaciju procesa dekontaminacije materijala.

Kako se kontaminant nalazi u materijalu sa raspodelom po dubini materijala i kako se ekstrahuje iz dubine materijala, raspodela koncentracije zavisno od vremena $C = f(x, \tau)$ se može dobiti rešavanjem jednačine II Fikovog zakona.

Proces dekontaminacije rastvorima, ekstrakcijom sa hemijskom reakcijom, je praćen u uslovima kada nema difuzije kontaminanta kroz drugu granicu kontaminiranog polimera. Proces dekontaminacije je praćen u vremenu dok kontaminant nije prodrio na drugu stranu, odnosno dok nije iscrpio zaštitnu moć materijala. Na toj granici faza difuzioni je tok jednak nuli [7,8]:

$$\left. \frac{dC(x, \tau)}{dx} \right|_{\substack{x=0 \\ \tau=0}} = 0 \quad (1)$$

Za granične uslove prema jednačini (1) rešenje difuzione izmene Fika se dobije u obliku jednačine (2):

$$C(x, \tau) = C_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\cos[\pi x / 2\delta(2n+1)]}{2n+1} \exp[-(\pi^2 D / 4\delta^2)(2n+1)^2 \tau] \quad (2)$$

Stavljajući (2) u I zakon Fika i integrišući po vremenu, dobije se izraz za udeo kontaminanta (Q_τ) koji ostaje u materijalu debljine δ za vreme τ .

$$\frac{Q_\tau}{Q_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} 1 / (2n+1)^2 \exp[-(\pi^2 D / 4\delta^2)(2n+1)^2 \tau] \quad (3)$$

gde su: Q_0 - početna količina kontaminanta u materijalu, Q_τ - količina kontaminanta zaostala u materijalu nakon vremena τ , D - koeficijent difuzije kontaminanta kroz materijal.

Funkcionalni niz je složen za analizu, zato se sa tačnošću od 1% može ograničiti na prvi član niza, kod uslova da je $D_\tau / \delta^2 > 0.132$ [8,9,10]:

$$\frac{Q_\tau}{Q_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp[-(\pi^2 D / 4\delta^2) \tau] \quad (4)$$

Logaritmirajući ovu jednačinu, dobija se:

$$\ln \frac{Q_\tau}{Q_0} = \ln \frac{8}{\pi^2} \exp[-(\pi^2 D / 4\delta^2) \tau] \quad (5)$$

Iz (5) proizlazi da se zavisnost udela materije, koja je ostala u materijalu od vremena u koordinatama $(\ln Q_\tau / Q_0, \tau)$, opisuje jednačinom prave.

Ako se uslovi ne ispunjavaju ($D_\tau / \delta^2 \leq 0.132$), niz se može transformisati u drugi koji se rešava brže i predstavljen je samo prvim članom niza [11].

$$\frac{Q_\tau}{Q_0} = 1 - \frac{2}{\delta} \sqrt{\frac{D_\tau}{\pi}} \quad (6)$$

Zavisnost udela materije, koja je ostala u materijalu od vremena, opisuje se jednačinom prave u koordinatama $(Q_\tau / Q_0, \tau^{1/2})$.

Eksperimentalni deo

Hemijske materije

U toku rada su korišćene hemijske materije sintetizovane za potrebe ispitivanja i hemijske materije namenjene za laboratorijska istraživanja u analitičkoj hemiji i sintezi: -O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonat, (VX) sintetizovan, čistoće > 98%, (sinteza je izvršena tretiranjem O-etil-hlor-metilfosfonata sa 2-diizopropil-aminoetil merkaptanom u prisustvu katalizatora trietilamina po metodi koju je Tarmelin opisao za sintezu O-etil-S-(2-dimetilaminoetil)metiltiofosfonata [12]; O,O'-etil-metilfosfonat, sintetizovan, čistoće > 98%; Natrijum elementarni, p.a. Merck; Natrijum-hidroksid, p.a. Merck; Kalcijum-hipohlorit, puris, min 63% aktivnog hlora, Fluka, Hlorovodonična kiselina, min 37%, p.a. Merck; Azot, min 99%, osušen i prečišćen od CO₂; Merck; Etanol, p.a. Merck; 2-propanol, p.a. Fluka; 2-etoksietanol, p.a. Merck; 2-metoksietanol, p.a. Merck; Dietilentriamin, p.a. Merck, N,N-dimetilformamid, purum, Fluka; Tetrahidrotiofen-1,1,-dioskisid (sulfolan), p.a. Fluka; Vodonikperoksid, Kemika; Hidroksibenzidin, p.a. Merck; Hidroksilaminhidrohlorid, p.a. Fluka; Timolftalein, p.a. Merck.

Materije za dekontaminaciju

Sadržaj materije za dekontaminaciju

- rastvor natrijum-hidroksida u vodi 2% (m/m);
- rastvor kalcijum-hipohlorita u vodi (0.5% aktivnog hlora);
- rastvor natrijum-etilata u etanolu: C₂H₅ONa 0,3 mmol/ml;
- rastvor za dekontaminaciju na bazi alkoholata i amina, DS-2: NaOH 2%, 2-metoksietanol 28%, dietilentriamin 70%;
- rastvor za dekontaminaciju na bazi alkoholata i amida, TDA: Na 1,5%, 2-etoksietanol 15%, 2-propanol 10%, sulfolan 15%, N,N-dimetilformamid 58,5%.

Izrada rastvora za dekontaminaciju, DS-2:

Natrijum-alkoholat je sintetisan iz natrijum-hidroksida i 2-metoksietanola u struji čistog azota u staklenom reaktoru uz mešanje i hlađenje. Zatim je dodavan dietilentriamin. Sinteza je izvođena u uslovima potpune zaštite od vlage i ugljendioksida.

Izrada rastvora za dekontaminaciju, TDA:

Natrijum-alkoholat je sintetisan iz elementarnog natrijuma i smeše alkohola, 2-etoksietanola i 2-propanola u

struji čistog azota uz mešanje i hlađenje. Posle toga je do data potrebna količina sulfolana i N,N-dimetilformamida.

Materijali

Elastomer na bazi prirodnog kaučuka

Ovaj materijal čini smeša polimernih (elastomernih) i nepolimernih komponenata, koje daju heterogene sisteme u kojima svaka komponenta formira svoju fazu, dajući na taj način svoj udeo u svojstvima materijala [13]. Udeo poliozoprena (prirodnog kaučuka) bio je 74.07%. Površina ispitivanih uzoraka je iznosila 10 cm². Debljina uzorka je bila 2.55±0.5 mm.

Elastomeri na bazi sintetičkog kaučuka

Ispitivani uzorci materijala, koji se koriste za izradu zaštitnih sredstava, su izrađeni u tri sloja. Spoljni slojevi su nosioci fizičko-mehaničkih karakteristika i izrađeni su od prirodnog kaučuka. Srednji sloj je nosilac zaštitnih svojstava u odnosu na kontaminante i izrađen je na bazi butil kaučuka. Ovako koncipiran sastav materijala izrađen je uranjanjem kalupa zaštitnog sredstva u lateks smeše prirodnog i butil kaučuka. Butil lateks, kao stabilna vodena disperzija anionski emulgovanog butil kaučuka je dobijen kopolimerizacijom 2-metilpropena sa 1.5-4.5% 2-metil-1,3-butadiena [14].

Dobijeni butil kaučuk ima molekulska masu u proseku 300.000. U odnosu na ostale kaučuke elastomere, karakteriše ga visoka linearnost lanca i nizak stepen nezasićenosti. Površina ispitivanih uzoraka bila je 10 cm², debljina 0,60-0,75 mm i prekidna sila 12,00-14,00 MPa.

Metode ispitivanja

Kontaminacija i dekontaminacija materijala

Uzorci materijala su kontaminirani (mikrošpicom) kapa O-etil-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata 1 μl. Po uzorku je nanošena 1 kap što ukupno iznosi 1 mg VX otrova po uzorku. Gustina kontaminacije iznosila je 1 g/m². Uzorci su prekriveni staklenim poklopcem i zaštićeni od spoljašnjeg uticaja. Ekspozicija u termostiranim uslovima iznosila je 2 časa. Nakon ekspozicije uklonjen je površinski deo kontaminanta upijanjem i uzorci su uronjeni u reakcioni sud sa dekontaminacionom materijom koja se termostira i meša. Nakon određenog vremena $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots \tau_n$ uzorci su vađeni iz rastvora, prekidani je proces dekontaminacije neutralizacijom dekontaminacione materije na uzorku. Uzorak je mehanički usitnjen i ekstrahovana je zaostala količina kontaminanta. Analizom je utvrđena količina zaostalog O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata. Za određivanje količine O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata je korišćena spektrofotometrijska metoda (na bazi reakcije sa benzidinom — Schönemanova reakcija) merenjem apsorbancije λ na 420 nm. Analiza je ponovljena i potvrđena gasnom hromatografijom [15].

Spektrofotometrijska metoda za određivanje O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata

Oksidaciju organske baze, benzidina, manje ili više inhibiraju redukujući agensi koji konkurišu reakciji reaktiva s perfosfonatnim jonom. Do kompletne inhibicije dolazi kod prisustva merkaptana kao u slučaju analize O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata [16]. Da bi se izbegla inhibicija, autori su predložili: oksidaciju redukujuće sup-

stance sa peroksidom u kiseloj sredini pre formiranja perfosfonatnog jona, a zatim vraćanje reakcione smeše u područje pH 7-8 pogodno za stvaranje perfosfonatnog jona. Pored merkaptana u ovim reakcionim sistemima velike smetnje reakciji analize pravi i prisustvo amina ili amida, kao i prisustvo natrijum-alkoholata. Ovo je izbegnuto taloženjem pomenutih jedinjenja hlorovodoničnom kiselinom u molarom odnosu 1:3.

Optimalni pH za oksidaciju merkaptana iznosio je između 1 i 2. Optimalne koncentracije vodonik-peroksida za oksidaciju merkaptana iznosile su 7.5% do 12%. Potrebno vreme za oksidaciju je 2 minuta. Za podešavanje pH, nakon oksidacije merkaptana i stvaranja perfosfonatnog jona, korišten je fosfatni pufer pH 8. Za kvantitativno određivanje O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata razrađena je metoda zasnovana na hidroksibenzidinskoj reakciji. Iz ekstrakta materijala uzimani su uzorci od 100 μl dodavani u 1 ml vodenog rastvora H₂O₂ (tri dela vode i jedan deo trideset procentnog vodonik-peroksida). U ovaj rastvor je dodavano 3 kapi vodenog rastvora HCl koji je podešen na pH 1 (2 ml HCl+23 ml H₂O) i snažno mućkano u trajanju od 2 minuta. U dobijeni rastvor probe dodavano je do 5 ml etanola i 4 ml fosfatnog pufera pH 7 (50 ml 0.1 M K₂PO₄+46.1 ml 0.1 M NaOH) zatim je dodavano 1 ml benzidina (0.2 g/50 ml etanola) i 1 ml rastvora H₂O₂ (1.4 ml 30% H₂O₂ u 100 ml vode). Zagrevanje je vršeno na 60°C u vodenom kupatilu u trajanju od 30 minuta i merena je apsorbancija na spektrofotometru na talasnoj dužini $\lambda = 420$ nm.

U eksperimentima, gde je bilo prisutno natrijum-alkoholata ili amina, izvršeno je prethodno taloženje istih sa hlorovodoničnom kiselinom i korišćen je pufer sa pH 8.

Gasnohromatografska metoda određivanja O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata

Ispitivanje brzine dekontaminacije materijala je obavljano u termostiranoj reakcionoj posudi iznad koje je strujao azot, očišćen od CO₂ i vlage. Uzorci materijala su uzimani u vremenima: $t_1, t_2, t_3 \dots t_n$, uranjani u rastvor HCl u etanolu radi neutralizacije zaostalih rastvora za dekontaminaciju, usitnjavani i prebacivani u odmerni sud od 10 ml u kojem se nalazi etanol. U alkohol je dodavan interni standard O-heksil-S-etil-metiltiofosfonat za određivanje O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata.

Rastvor je analiziran gasnom hromatografijom na čeličnoj koloni 3% SE-30 na waraport-30, 100/120 mesha, unutrašnji prečnik 1/8". Gasna hromatografija vršena je u sledećim uslovima:

- temperutra kolone: 70°C do 210°C, sa promenama od 10°C/minut;
- temperautra injektora: 200°C;
- temperatura detektora (FID): 250°C.

Protoci gasova su standardni. Redosled izlaska jedinjenja bio je sledeći: O,O"-etil-metil-fosfonat (2.80 minuta); N,N-diizopropilaminoetil-merkaptan (3.60 minuta), O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonat (10.60 minuta); bis-(2-diizopropilaminoetil) sulfid (12.10 minuta) i bis-(2-diizopropilaminoetil) disulfid (12.81 minuta). Interni standard O-heksil-S-etil-metiltiofosfonat je izlazio na retencionom vremenu od 9.1 minut.

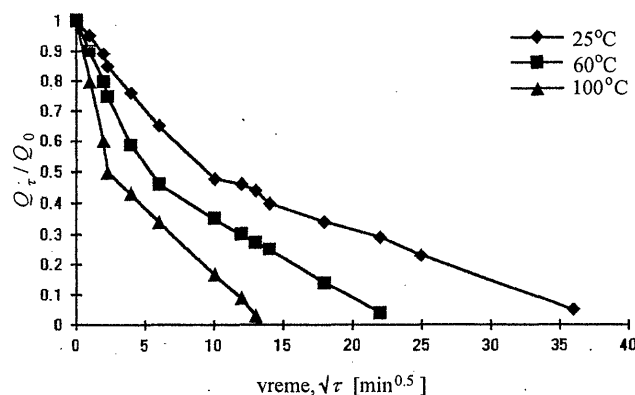
Diskusija dobijenih rezultata

Dekontaminacija materijala na bazi prirodnog kaučuka

Ispitivanje brzine dekontaminacije materijala izrađenog na bazi prirodnog kaučuka, koji je kontaminiran O-etil-S-(2-

-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonatom, primenom rastvora natrijum-hidroksida vršeno je na temperaturama od 25°C, 60°C i 100°C. Prikazivanjem promene količine nađenog kontaminanta u materijalu u obliku $Q_{zaostalo}/Q_{početno}$ u funkciji korena vremena reagovanja (trajanja procesa dekontaminacije) $\sqrt{\tau}$, dobijene su pravolinijske zavisnosti različitih nagiba, koje se lome nakon polovine ili više proreagovane količine kontaminanta koji se nalazi u materijalu. Nagibi pravih su u početku reakcije razgradnje O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata veći nego u drugoj polovini procesa. Ovakvo prikazivanje procesa dekontaminacije omogućava da se brzine dekontaminacije upoređuju na osnovu nagiba pravih i u toku prve i druge faze procesa, kao i da se odredi vreme za koje je proces dekontaminacije potpuno završen.

Iz grafičkog prikaza brzine dekontaminacije O-etil-S-(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata 2% rastvorom natrijum-hidroksida na različitim temperaturama dobijene su vrednosti vremena potpune dekontaminacije, koje će se upoređivati sa vrednostima za druge dekontaminacione materije.



Slika 1. Kinetika dekontaminacije elastomera na bazi prirodnog kaučuka kontaminiranog VX, u rastvoru 2% natrijum-hidroksida na temperaturama 25°C, 60°C i 100°C

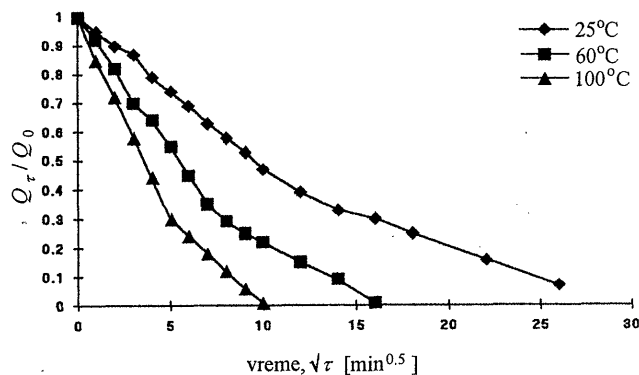
Kao što je ispitana brzina dekontaminacije rastvorom natrijum-hidroksida, tako je ispitana i brzina dekontaminacije primenom vodenih rastvora kalcijum-hipohlorita različitih sadržaja aktivnog hlora. Ispitane su brzine dekontaminacije rastvora kalcijum-hipohlorita sa 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% i 5% aktivnog hlora.

Proces dekontaminacije elastomera na bazi prirodnog kaučuka kontaminiranog sa VX, primenom rastvora kalcijum-hipohlorita sa sadržajem aktivnog hlora od 0.5% do 5% se završava za najkraće vreme primenom rastvora kalcijum-hipohlorita sa 0.5% aktivnog hlora.

U daljim istraživanjima temperature zavisnosti brzine dekontaminacije korišćen je rastvor kalcijum-hipohlorita sa 0.5% aktivnog hlora.

Ispitivanjem brzine dekontaminacije na tri različite temperature dobijena je zavisnost promene količine kontaminanta od vremena. Kod dekontaminacije rastvorom kalcijum-hipohlorita proces dekontaminacije je brži u odnosu na brzinu dekontaminacije primenom rastvora natrijum-hidroksida.

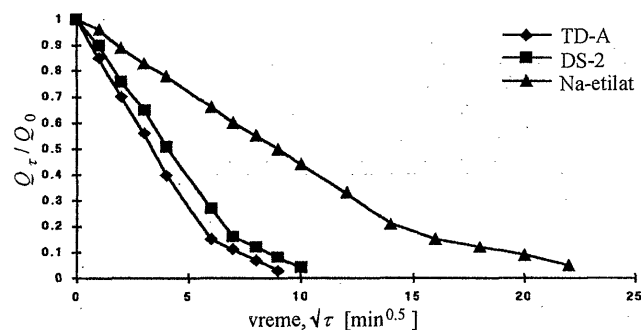
Rezultati ispitivanja brzine dekontaminacije pokazuju da je u ovom procesu prva faza dekontaminacije, takođe, brža od druge ali ne tako izražena kao kod rastvora natrijum-hidroksida (sl.2).



Slika 2. Kinetika dekontaminacije elastomera na bazi prirodnog kaučuka kontaminiranog VX, u rastvoru kalcijum-hipohlorita sa 0.5% aktivnog hlora

Pod jednakim temperaturnim uslovima reakcije, ispitana je brzina dekontaminacije materijala na bazi prirodnog kaučuka kontaminiranog sa VX, primenom natrijum-etilata u etanolu i rastvora za dekontaminaciju DS-2 i TD-A.

Kod sva tri rastvora na bazi alkoholata, brzina dekontaminacije je veća od brzine dekontaminacije rastvora natrijum-hidroksida ili rastvora kalcijum-hipohlorita, pod istim temperaturnim uslovima. Prva faza procesa kod nevodenih rastvora je relativno brza; $\approx 85\%$ VX se kod primene DS-2 i TD-A razgradi za vreme kraće od 30 minuta. Druga faza procesa je sporija i potpuna dekontaminacija VX se završi za ≈ 100 minuta.

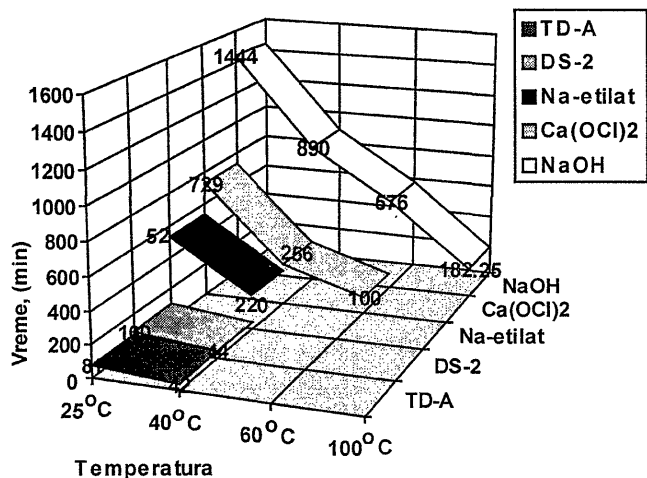


Slika 3. Kinetika dekontaminacije materijala prirodnog kaučuka kontaminiranog VX u dekontaminacionim rastvorima na bazi alkoholata, $t = 25^\circ\text{C}$

Proces dekontaminacije VX iz materijala na bazi prirodne gume, na 25°C se u rastvoru TD-A završava za 81 minutu, u rastvoru DS-2 za 100 minuta, dok je u rastvoru natrijum-etilata u etanolu dekontaminacija završena za 529 minuta. U rastvorima kalcijum-hipohlorita i natrijum-hidroksida za isti proces potrebno je 729 minuta i 1444 minuta, respektivno.

Vreme koje je potrebno za potpunu dekontaminaciju VX iz materijala na bazi prirodnog kaučuka je veoma dugo u odnosu na potrebno vreme za dekontaminaciju VX u homogenim uslovima primenom istih rastvora za dekontaminaciju.

Proces dekontaminacije VX iz materijala na bazi prirodnog kaučuka primenom DS-2 na temperaturi od 25°C završava se za 100 minuta. Reakcija dekontaminacije VX iz materijala na bazi prirodnog kaučuka je približno 200 puta sporija od reakcije razgradnje istog u homogenim uslovima primenom rastvora DS-2.

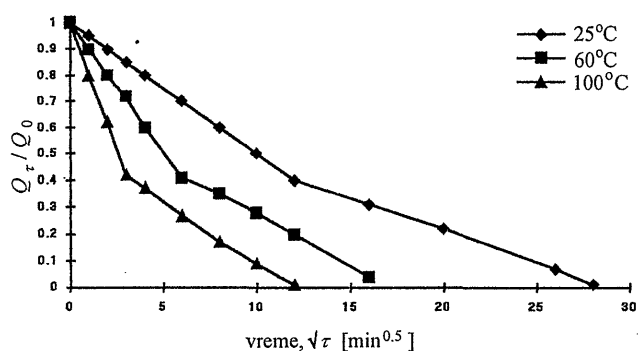


Slika 4. Vreme potpune dekontaminacije VX u materijalu prirodnog kaučuka u funkciji temperature dekontaminacionih rastvora

Povećanjem temperature rastvora za dekontaminaciju procesi dekontaminacije se značajno ubrzavaju tako da se na temperaturi od 40°C, završavaju: u TDA za 42 minuta, u DS-2 za 44 minuta, u rastvoru natrijum-etilata za 220 minuta, u rastvoru kalcijum-hipohlorita za 256 minuta i u rastvoru natrijum-hidroksida za 890 minuta. Povećanje temperature reakcionih rastvora za 25°C na 40°C, odrazilo se na ubrzanje procesa dekontaminacije kod nevedenih rastvora za oko 2 puta, kod vodenih rastvora kalcijum-hipohlorita oko 3 puta i kod rastvora natrijum-hidroksida oko 2 puta.

Dekontaminacija elastomera na bazi butil kaučuka kontaminiranog O-etil-S(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonatom

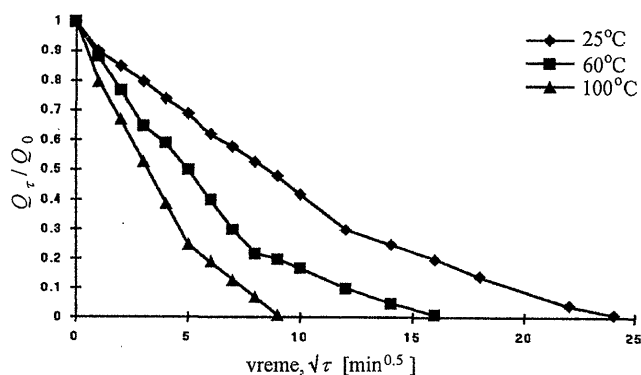
Iz grafičkog prikaza brzine dekontaminacije O-etil-S(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata 2% rastvorom natrijum-hidroksida na različitim temperaturama (sl.5) dobijene su vrednosti vremena potpune dekontaminacije, koja će se upoređivati sa vrednostima za druge dekontaminacione materije.



Slika 5. Kinetika dekontaminacije elastomera na bazi butil kaučuka kontaminiranog VX, u rastvoru 2% natrijum-hidroksida na temperaturama 25°C, 60°C i 100°C

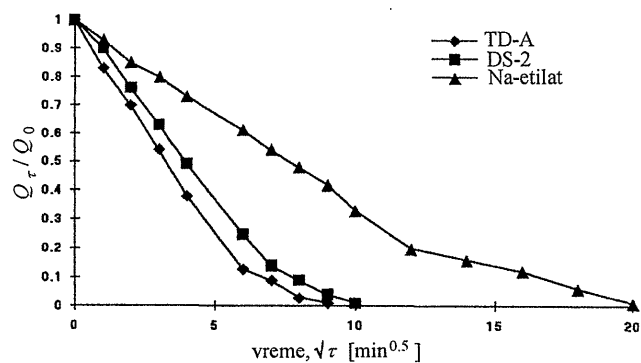
Ispitane su brzine dekontaminacije rastvora kalcijum-hipohlorita sa 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% i 5% aktivnog hlora i nađeno sledeće: proces dekontaminacije elastomera na bazi butil kaučuka kontaminiranog VX, primenom rastvora kalcijum-hipohlorita sa sadržajem aktivnog hlora od 0.5% do 5% se završava za najkraće vreme primenom rastvora kalcijum-hipohlorita sa 0.5% aktivnog hlora. Daljim istraživanjima temperaturne zavisnosti brzine dekontaminacije korišćen je rastvor kalcijum-hipohlorita sa 0.5% aktivnog hlora.

Ispitivanjem brzine dekontaminacije na tri različite temperature dobijena je zavisnost promene količine kontaminanta od vremena slična prethodnoj zavisnosti. Kod dekontaminacije rastvorom kalcijum-hipohlorita proces dekontaminacije je brži i izraženija je zavisnost brzine dekontaminacije od temperature reakcione smeše, nego u slučaju primene rastvora natrijum-hidroksida. Rezultati pokazuju da je u ovom procesu dekontaminacije prva faza procesa, takođe, brža od druge faze, ali ne tako izraženo kao kod rastvora natrijum-hidroksida (sl.6).



Slika 6. Kinetika dekontaminacije elastomera na bazi butil kaučuka kontaminiranog VX, u rastvoru kalcijum-hipohlorita sa 0.5% aktivnog hlora

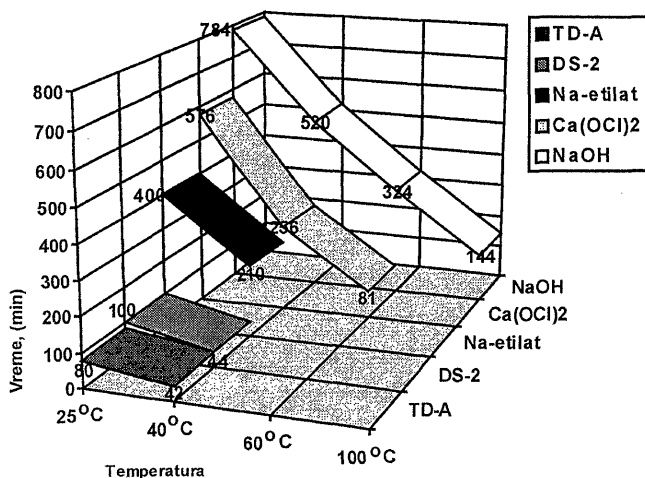
Pod jednakim temperaturnim uslovima reakcije, ispitana je brzina dekontaminacije materijala na bazi butil kaučuka primenom natrijum-etilata u etanolu i rastvora za dekontaminaciju DS-2 i TD-A. Kod sva tri rastvora na bazi alkoholata, brzina dekontaminacije je veća od brzine dekontaminacije rastvora natrijum-hidroksida ili rastvora kalcijum-hipohlorita, pod istim temperaturnim uslovima. Prva faza procesa kod nevedenih rastvora je relativno brza, naime oko 85% VX se kod primene DS-2 i TD-A razgradi za vreme manje od 30 minuta. Druga faza procesa je sporija i potpuna dekontaminacija VX se završi za oko 100 minuta. Proces dekontaminacije VX primenom rastvora natrijum-etilata se završi za oko 400 minuta.



Slika 7. Kinetika dekontaminacije materijala butil kaučuka kontaminiranog VX u dekontaminacionim rastvorima na bazi alkoholata

Proces dekontaminacije VX iz materijala na bazi butil kaučuka na 25°C je u rastvoru TD-A završen za 80 minuta, u rastvoru DS-2 za 100 minuta, dok je u rastvoru natrijum-etilata u etanolu dekontaminacije završena za 400 minuta. U rastvorima kalcijum-hipohlorita i natrijum-hidroksida za isti proces potrebno je 576 minuta i 784 minuta, respektivno.

Vremena koja su potrebna za potpunu dekontaminaciju su veoma velika u odnosu na vremena dekontaminacije VX u homogenim uslovima primenom istih rastvora za dekontaminaciju.



Slika 8. Upporedna efikasnost dekontaminacije VX iz materijala na bazi butil kaučuka u različitim rastvorima za dekontaminaciju

Proces dekontaminacije VX iz materijala na bazi butil kaučuka primenom rastvora DS-2 se na temperaturi od 25°C završi za 100 minuta. Reakcija dekontaminacije VX iz materijala na bazi butil kaučuka primenom rastvora DS-2 je 200 puta sporija od reakcije razgradnje istog u homogenim uslovima reakcije.

Povećanjem temperature rastvora za dekontaminaciju proces dekontaminacije se značajno ubrzava tako da se isti na temperaturi od 40°C završavaju: u TD-A za 42 minuta, u DS-2 za 44 minuta, u rastvoru natrijum-etilata za 210 minuta, u rastvoru kalcijum-hipohlorita za 256 minuta i u rastvoru natrijum-hidroksida za 520 minuta. Povećanje temperature reakcionih rastvora sa 25°C na 40°C odrazilo se na ubrzanje procesa dekontaminacije kod nevedenih rastvora za 2-2.5 puta, kod vodenog rastvora kalcijum-hipohlorita za oko 2 puta, dok kod natrijum-hidroksida manje od dva puta.

Proces dekontaminacije O-etil-S(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata iz materijala je sporiji od procesa dekontaminacije u homogenim uslovima za nekoliko redova veličina.

Ilustrativan je primer kod primene DS-2: poluvreme reakcije sa O-etil-S(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonatom, je približno 2-3 sekunde u homogenim uslovima [17], što znači da se on potpuno dekontaminira za vreme od 30 sekundi ako se doda uz mešanje u rastvor DS-2.

Vrednosti konstanti brzine reakcije za neutralnu hidrolizu na temperaturi od 21°C: $k_1 = 8.4 \times 10^{-3} \text{ čas}^{-1}$, pri pH 8; $k = 0.130 \text{ čas}^{-1}$, na pH 9, $k = 0.281 \text{ čas}^{-1}$ [18,19]; a konstanta brzine reakcije sa natrijum-2-metoksietilatom na temperaturi od 30°C je: $k_2 = 0.153 (1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$ [19,20] i poluvreme reakcije razgradnje O-etil-S(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata u rastvoru za dekontaminaciju DS-2 $t_{1/2} = 2-3$ sekunde [19,20,21]. Na osnovu ovih istraživanja i literaturnih podataka o brzini reakcije razgradnje VX, može se zaključiti sledeće:

- razgradnja O-etil-S(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata u homogenim uslovima reakcije u rastvoru natrijum-hidroksida, kalcijum-hipohlorita, natrijum-etilata i u rastvoru za dekontaminaciju DS-2 je sa stanovišta dekontaminacije brza;
- brzine procesa razgradnje O-etil-S(2-diizopropilaminoetil) metiltiofosfonata u heterogenim uslovima, odnosno u uslovima kada se kontaminant ekstrahuje iz materijala, korišćenjem navedenih rastvora, značajno je sporiji od razgradnje u homogenim uslovima.

Proces dekontaminacije se odvija u dve faze različitih brzina: prva faza dekontaminacije do 70% proreagovanog kontaminanta i druga faza dekontaminacije od 70% do potpune dekontaminacije.

Razlika u brzinama dekontaminacije kod primene različitih rastvora je uzrokovana različitim ekstrakcionim i reakcionim sposobnostima, odnosno hemijskom reaktivnosti i brzinom difuzije kontaminanta i dekontaminacione materije kroz materijal.

Zaključak

Optimalne koncentracije reaktanata (aktivnih materija) za dekontaminaciju VX prema brzini dekontaminacije su: 2% rastvor natrijum-hidroksida u vodi; 0.5% aktivnog hlora u rastvoru kalcijum-hipohlorita; do 2% natrijum-etilata u etanolu.

Proces dekontaminacije materijala izrađenog na bazi prirodnog ili sintetičkog kaučuka, kontaminiranog VX otrovom na temperaturi od 25°C, se završava oko stotinu puta sporije od procesa dekontaminacije iste količine VX u rastvoru za dekontaminaciju (u homogenim uslovima reakcije) na temperaturi od 100°C u istim rastvorima. Brzinu procesa dekontaminacije materijala na bazi prirodnog i sintetičkog kaučuka određuje brzina ekstrakcije VX iz materijala.

Brzina i efikasnost dekontaminacije materijala na bazi prirodnog kaučuka i sintetičkog kaučuka raste za materije za dekontaminaciju po redosledu: rastvor natrijum-hidroksida, rastvor kalcijum-hipohlorita, rastvor natrijum-etilata, rastvor za dekontaminaciju DS-2 i rastvor za dekontaminaciju TD-A.

Brzina i efikasnost dekontaminacije zaštitnih materijala na bazi prirodne gume je oko dva puta sporija u odnosu na brzinu dekontaminacije materijala na bazi sintetičkog kaučuka (butil kaučuka) kad se primene rastvori za dekontaminaciju DS-2 i TD-A, i oko 3 puta sporija kada se primene rastvori natrijum-hidroksida i rastvori kalcijum-hipohlorita, u temperaturnom intervalu od 25°C do 100°C.

Literatura

- [1] MIĆEVIĆ, M., KNEŽEVIĆ, L.D. Dekontaminacija kao sanaciona mera: II Fizička i hemijska dekontaminacija pesticida. *Pesticidi*, 1996, vol.11, no.3, p.169-178.
- [2] SZAFRANIEC, L.L., BEAUDRY, T.W., SZAFRANIEC, J.L. *Decontamination Chemistry of Russian VX*. Scientific Conference on Chemical and Biological Defence Research, 14.-17. Novemb. 1995, Edgewood, Maryland.
- [3] KUNZE, S., DIPPEL, T., HENTSCHEL, D. Dekontaminierbarkeit-sprüngen an Schutzschichten - Decontamination test on protective coatings. *Kerntechnik*, 1976, no.11, p.495-497.
- [4] MIĆEVIĆ, M., PETROVIĆ, S. Dekontaminacija elastomera na bazi prirodnog i sintetičkog kaučuka kontaminiranih 1,2,2-trimetilpropilmetilfluorofosfonatom (soman) rastvorima na bazi alkoholata. *Nauka Tehnika Bezbednost*, 1998, no.1, p.91-97.
- [5] KUROČKINA, V.B., LARINA, E.V., NUS, P.S., LIBINSON, G.S. Mnogostupenčatoe ekstrakcionoe izvlečenje produktov iz nizkokontcentrirovannuh reakcionnuh mass. *Žurn. prikl. him.*, 1989, no.7, p.1666-1668.
- [6] KIŠINEVSKI, M.H., KORNIENKO, T.S. O kinetike ekstrakcii, oslobojenoj himičeskoj reakcij. *Žurnal prikladnoj himii*, 1964, vol.37, no.6, p.914-917.
- [7] KALAŠNIKOVA, L.S., TAGANOV, I.N. Uravnenije massoperenosa b materialah s pamyat'yu. *Teor. osnovy himi. tehnol.*, 1981, tom XV, no.6, p.1285-1291.
- [8] KALAŠNIKOVA, L.S. Diffuziya s himičeskoj reakcij. *Teor. osnovy him. tehnol.*, 1987, tom.21, no.2, p.261-263.
- [9] KATUŠENOK, V.K. et all. *Spezial'naya obrabotka, degazacija. Lekcije*, Voenaya akademiya himičeskoj zashchity, Moskva, 1988.

- [10] BENIERE,F., HARIDOS,S. LOUBUTIN,P. Doping of Polyacetylene by diffusion of iodine. *J.Phys. Chem. Solids*, 1981, vol.42, p.649-654.
- [11] KON'ŠIN,YU.A., ERMAKOV,A.A. O kinetičeskikh zakonomenostyah sovmeštnogo perenosa v režime samoproizvolnoj mežfaznoj konvekcii. *Žurnal prikladnoj himii.*, 1988, no.11, p.2561-2563.
- [12] MINIĆ,D., RAKIN,D. *Sinteza OF jedinjenja tipa O-alkil-S-(2-dialkilaminoetil) metiltiofosfonata i uticaj nekih supstituenata na njihova fizičko-hemijska i toksikološka svojstva.* IV simpozijum o holinesterazama i antiholinesteraznim supstancijama, Bled, 1970.
- [13] SERIZAVA,A., TANAKA,K. Rubber filler interactions. *Polimer J.*, 1982, no.14, p.149.
- [14] VOINCKIJ,S.S. *Adhezija i athezija polimerov.* Rosepeizdat, Moskva, 1960.
- [15] MIČEVIĆ,M., MIJATOVIĆ,K. Kinetika reakcije O-etil-S-(2-diiizopropilaminoetil) metilfosfonata (VX) sa natrijum-etilatom u etanolu i aminu. *Naučnotehnički pregled*, 1991, vol.41, no.3, p.24-28.
- [16] POZIOMEK,J.E., CRABTRE,V.E.. Review of the Schoenemann Reaction in Analysis and Detection of Organophosphorus Compounds. *Journal of the ADAC*, 1973, vol.56, no.1.
- [17] PARKER,L., WALSH,E.M. *Cold Weather Chemical Decontamination Using DS-2.* Proc 2 nd Int. Symp. Protection Against Chemical Warfare Agents, Stockholm, Sweden, 17-19 June, 1986, p.135-139.
- [18] TRAP,R. *The Detoksication and Natural Degradation of Chemical Warfare Agent.* SIPRI, London, 1985.
- [19] VACHEK,J. et all. *Toxicities of O-alkyl-S-(2-dialkylaminoethyl) methyl phosphonothiolates (V-compounds).* ACTA MEDICA (HradecKralove), 1996, 39, 67-71. Last modified 2.4.1997. http://gopherlfhk.cuni.cz/periodik/actamed/39_2anvachek.htm, 3/5/98.
- [20] SIDES,G.D., DISMUKES,E.B., SPAFFORD,R.B. *Evaluation of Decontamination Formulations.* 1981. Final Report, NTIS AD-A106385, Southern Research Institute, Birmingham, Alabama 35255.
- [21] YOU-CHU YANG, BACKER,A., WARD,R. Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Chem Rev.*, 1992, no.92, p.1726-1743.

Rad primljen: 11.3.1999.god.