

UDK: 623.459.8(047)=861
COSATI: 15-02, 05-05

Dekontaminacija elastomera kontaminiranih 2,2'-dihlordietilsulfidom

Dr Mladen L. Mićević, dipl.inž.¹⁾
Dr Slobodan D. Petrović, dipl.inž.²⁾
Dr Dragan L. Knežević, dipl.vet.³⁾

Ispitana je brzina sorpcije i desorpcije kontaminanta (sumpornog iperita) na materijalima prirodnog i sintetičkog porekla, koji se koriste za izradu zaštitne odeće i opreme. Određene su brzine dekontaminacije materijala na bazi prirodnog i sintetičkog kaučuka kontaminiranih 2,2'-dihlordietilsulfidom (S-iperitom). Kao dekontaminanti, ispitani su rastvori: natrijum-hidroksid u vodi, kalcijum-hipohlorit u vodi, natrijum-etilat u etanolu i rastvori za dekontaminaciju DS-2 i TD-A. Nadene su optimalne koncentracije aktivnih materija u vodenim rastvorima za dekontaminaciju (natrijum-hidroksida i kalcijum-hipohlorita). Određeni su uticaji temperature dekontaminacionih rastvora na brzinu i efikasnost dekontaminacije. 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.

Ključne reči: Zaštita čovekove sredine, zaštitni materijali, dekontaminacija materijala, 2,2'-dihlordietilsulfid, S-iperit, alkoholi, kalcijum-hipohlorit, natrijum-hidroksid.

Korišćene oznake i indeksi

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 alkohola i amina
Q_t	– količina kontaminanta, tečnosti u datoj tački za dato vreme, [g]
Q_0	– početna gustina kontaminacije, [gcm ⁻²]
S-iperit	– 2,2'-dihlordietilsulfid
T	– apsolutna temperatura, [K], $t = -273,15^\circ\text{C}$
t	– temperatura, [°C], [K]
TD-A	– rastvor za dekontaminaciju, na bazi alkohola i amida
λ	– talasna dužina, [nm]
k_1	– konstanta brzine reakcije prvog stepena, [l·mol ⁻¹ ·min ⁻¹]
k_2	– konstanta brzine reakcije drugog stepena, [l mol ⁻¹ ·min ⁻¹],
$t_{1/2}$	– poluvreme reakcije, [s].

Uvod

KONTAMINACIJA je fenomen koji nastaje kao cilj ili posledica primene radioloških, hemijskih ili bioloških agenasa. Osim direktne opasnosti za život ljudi, zagađivanje životne sredine uslovljava nošenje zaštitne opreme i sprečava korišćenje zemljišta, objekata, komunikacija, vo-

de, hrane, tehničkih sredstava i opreme [1].

Dekontaminacija ima za cilj sprečavanje ili ublažavanje posledica zagađivanja (kontaminacije), obezbeđivanje preživljavanja ljudi i životinja i omogućavanje korišćenja materijalnih sredstava: odeće, opreme i tehnike.

Od velikog broja postojećih hemijskih toksičnih jedinjenja, kao "model" kontaminant pri izučavanju dekontaminacije u radu je korišćeno visokotoksično organosumporno jedinjenje: 2,2'-dihlordietilsulfid (S-iperit). Iako veliki broj hemijskih materija može da reaguju sa visokotoksičnim jedinjenjima, ograničen je broj onih koje mogu da se primene u dekontaminaciji. Najveću primenu u dekontaminaciji do sada su imali rastvori hloraktivnih materija, ali sve veću primenu imaju rastvori za dekontaminaciju na bazi alkohola i amina [2].

Značajni materijali u pogledu dekontaminacije, izuzimajući kožu ljudi i životinja, su materijali koji se koriste za izradu zaštitne opreme: maske, rukavice, obuće, odela i druga zaštitna oprema [3]. Od materijala, koji se koriste za izradu tehnike, značajan udeo i ulogu imaju zaštitni bojeni premazi - zaštitne boje. Ispitani su materijali koji se koriste za izradu zaštitne opreme: guma na bazi prirodnog kaučuka i guma na bazi sintetičkog kaučuka (butil kaučuka).

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, temperaturene zavisnosti i drugih

¹⁾ Institut bezbednosti, 11000 Beograd, Kraljice Ane bb

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

³⁾ Zavod za dezinfekciju, dezinskciju i deratizaciju, 11000 Beograd, Žarkovačka 14

faktora koji se odnose na materijal i dekontaminacionu materiju (oblik i gustina kontaminacije, priroda materijala, koncentracija aktivne materije, vreme kontakta, vrsta i broj postupaka i sl.) [3]. U izučavanju procesa kontaminacije i dekontaminacije materijala, neophodno je idealizovati pojedina stanja ili fiksirati pojedine manje uticajne parametre i tako ispitivati ostale parametre koji imaju presudan uticaj na konačni ishod procesa dekontaminacije [4].

U radu je ispitana sumporni iperit, dva neporozna materijala na bazi elastomera: guma na bazi prirodnog kaučuka, guma na bazi butil kaučuka i više materija za dekontaminaciju: vodeni rastvor natrijum-hidroksida, vodeni rastvor kalcijum-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[5].

Teorijski deo

Hemijsko reagovanje 2,2'-dihlordietilsulfida

S-iperit je po hemijskoj strukturi 2,2'-dihlordietilsulfid, bezbojna uljasta tečnost, praktično bez mirisa. Tehnički proizvod sa sadržajem 2,2'-dihlordietilsulfida od 80% do 90% je tamnožute do mrke boje. U literaturi i praksi se češće naziva sumporni iperit (S-iperit, KAMPSTOFF, "LOST", SCHWEFEL-LOST, S-LOST, YELLOW CROSS LIQUID, H, HS HD, Yt, Yc, G.34 i M.O) [7, 8]. Tečni S-iperit prolazi vrlo brzo i duboko kroz porozne i nehomogene materijale, kao što su beton, cigla, drvo i uljni premazi, papir, karton, tkanine i koža. Brzina prodiranja S-iperita kroz neporozne materijale je takođe značajna, kako za zaštitnu moć, tako i za problem efikasnosti dekontaminacije.

2,2'-dihlordietilsulfid i po svojoj hemijskoj građi ispoljava svojsva dve klase organskih jedinjenja i to: tioetra, zbog prisustva dvovalentnog sumpora, i halogenih derivata zasićenih ugljovodonika.

Hidrolizu 2,2'-dihlordietilsulfida je kinetički detaljno ispitao više autora. Reakcijom hidrolize kao međuprodukt nastaje 2-hloretil-2'-oksietilsulfid i HCl, a zatim dobijeni međuprodukt reakcije podleže daljoj hidrolizi u kojoj nastaje 2,2'-dioksietilsulfid (tiodiglikol) i novi molekul HCl. Mehanizam reakcije uključuje nastajanje cikličnog etilen-sulfonijum jona [9-12].

S obzirom da je konstanta brzine reakcije $k' \gg k_1$ i $k'' \gg k_2$, reakcija hidrolize se može posmatrati preko dve uzastopne nepovratne reakcije prvog reda, sa konstantama brzine k_1 i k_2 . Vrednost konstanti brzina k_1 i k_2 na 25°C dobijene grafički iznose 0.155 min^{-1} za prvi stepen i 0.260 min^{-1} za drugi stepen reakcije [9]. Kako je hidroliza 2,2'-dihlordietilsulfida povratna reakcija, u prisustvu kiselina ona se usporava a u prisustvu baza se ubrzava ili usporava. Baze neutrališu nastalu hlorovodoničnu kiselinu u reakciji hidrolize i time pomeraju ravnotežu na desno, odnosno ubrzavaju reakciju. S druge strane, prisustvo baza smanjuje rastvorljivost 2,2'-dihlordietilsulfida u vodi a time smanjuje i brzinu reakcije hidrolize. Hidroliza 2,2'-dihlordietilsulfida u rastvoru KOH koncentracije $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ je približno tri puta sporija nego u čistoj vodi [13].

Sa suvim kalcijum-hipohloritom 2,2'-dihlordietilsulfid reaguje burno i gori plamenom. U rastvoru ili suspenziji kalcijum-hipohlorita ili natrijum-hipohlorita dolazi do reakcije sa hlorom i hipohlorastom kiselinom. Paralelno sa ovom reakcijom odvija se i reakcija sa hipohlorastom kiselinom, što u najvećoj meri zavisi od pH sredine, odnosno od koncentracije Cl_2 , HOCl i OCl^- . U obe reakcije se obrazuje

2,2'-dihlordietilsulfon koji poseduje toksičnost 2,2'-dihlordietilsulfida, ali je kristalna, čvrsta materija koja dalje hidrolizuje do diviniltioetra [14].

Divinilsulfid je glavni proizvod reakcije alkoholize 2,2'-dihlordietilsulfida, bez obzira koji alkoholat reaguje [15]. Pri ekvivalentnim koncentracijama u reakciji 2,2'-dihlordietilsulfida i alkoholata nastaje divinilsulfid kao glavni produkt reakcije, a u slučaju viška alkoholata pored njega nastaju i sporedni proizvodi reakcije kao: 2-alkoksietilvinilsulfid i 2,2'-dialkoksietilsulfid [10]. Isti autori [15,16] su osim kinetičkih podataka (konstanti brzina reakcija oba stepena ($k_1=0.02612 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $k_2=0.0052 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ na temperaturi 30°C)) dali i aktivacione parametre: energiju aktivacije i entropiju koji iznose: $E_{a1}=84.70 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta S_1^\ddagger=-38.51 \pm 0.15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ za I stepen reakcije; $E_{a2}=92.03 \pm 0.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta S_2^\ddagger=-27.81 \pm 3.09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ za II stepen reakcije.

Reakcija 2,2'-dihlordietilsulfida sa alkoholatima se znatno ubrzava dodavanjem amina. Od svih poznatih receptura za dekontaminaciju na bazi alkoholata i amina, najviše je izučavana receptura DS-2. Uloga dietilentriamina u recepturi DS-2, u reakciji sa 2,2'-dihlordietilsulfidom sastoji se u tome da vodoničnim vezama solvatiše oslobođeni anjon i sprečava povratnu reakciju [10].

Reakcija 2,2'-dihlordietilsulfida sa recepturom za dekontaminaciju na bazi alkoholata i amina, poznatijom pod oznakom DS-2 (2% natrijum-hidroksid, 28% 2-metoksietanol, 70% dietilentriamin), je veoma brza, eksperimentalno poluvreme reakcije na sobnoj temperaturi iznosi 2.3 sekunde [17].

Eksperimentalno je utvrđeno da je reakcija 2,2'-dihlordietilsulfida u smeši natrijum-metoksietilata uzastopno-uporedna reakcija drugog reda sa konstantama brzine k_1 i k_2 i eksponencijalna zavisnost od koncentracije dietilentriamina [18].

Osnove dekontaminacije materijala hemijski aktivnim rastvorima metodom ekstrakcije i matematička interpretacija rezultata

Hemijski procesi dekontaminacije su komplikovani višefaznim i višestepenim odnosima i promenljivim uslovima, pa rezultati istraživanja kinetike i mehanizama reakcija upućuju na puteve rešenja problema dekontaminacije u heterogenim uslovima, odnosno omogućavaju izbor odgovarajućih reaktanata, rastvarača i optimalnih reakcionih uslova s obzirom na brzinu reakcije i mehanizam reakcije [19,20]. Istraživanje procesa dekontaminacije u celini 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.

S obzirom da se kontaminant nalazi u materijalu sa raspodelom po dubini materijala i da se ekstrahuje iz dubine materijala, raspodela koncentracije zavisno od vremena $C=f(x,t)$ može se 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 prodro na drugu stranu, odnosno dok nije iscrpeo zaštitnu moć materijala. Na toj granici faza difuzionni tok je jednak nuli [21,22].

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

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

Stavljajući ovu jednačinu u I zakon Ficka i integrišući po vremenu, dobije se izraz za udeo kontaminanta (Q_τ) koji ostaje u materijalu debljine δ za vreme τ , 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. Dobijeni funkcionalni niz je složen za analizu, zato se sa tačnošću od 1% može ograničiti na prvi član niza, kod uslova da je $D_\tau/\delta^2 > 0.132$ [22-24]:

Iz ove jednačine 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 [25]:

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

Zavisnost udela materije (koja je ostala u materijalu od vremena) opisuje se jednačinom prave u koordinatama ($Q_\tau/Q_0, \tau^{1/2}$) [26,27].

Ekspperimentalni deo

Hemijske materije

U toku istraživanja su korišćene hemijske materije sintetizovane za potrebe ispitivanja i hemijske materije namenjene za laboratorijska istraživanja u analitičkoj hemiji i sintezi. Korišćene su materije sledećeg kvaliteta i porekla:

- 2,2'-dihlordietilsulfid, (S-iperit), sintetizovan, čistoće >96%; natrijum, elementarni, p.a. Merck; natrijum-hidroksid, p.a. Merck; natrijum-hidrokarbonat, p.a. Merck; kalcijum-hipohlorit, 70% aktivnog hlora, Fluka; hlorovodonična kiselina, min 37%, p.a. Merck; azot, min 99%, osušen i prečišćen od CO₂; metanol, p.a. Merck; etanol, p.a. Merck i Kemika; propanol, p.a. Fluka; 2-propanol, p.a. Fluka; 2-metoksietanol, p.a. Merck; 2-etoksietanol, p.a. Merck; dietilentriamin, p.a. Merck, N,N-dimetilformamid, purum, Fluka; dibutilftalat, p.a. Fluka; tetrahidrotiofen-1,1,-dioksid (sulfolan), p.a. Fluka; vodonikperoksid, Kemika; hidroksibenzidin, p.a. Merck; hidroksilaminhidrohlorid, p.a. Fluka; timolftalein, p.a. Merck; 1,4-dioksan, p.a. Merck;

Materije za dekontaminaciju:

- rastvor natrijum-hidroksida u vodi 2% (m/m);
- rastvor kalcijum-hipohlorita u vodi (0.5%- 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. Nakon toga je dodavan dietilentriamin. Sinteza je vršena 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 dodata 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 [28]. Udeo poliizoprena (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 osnovu 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 anijonski emulgovanog butil kaučuka, je dobijena kopolimerizacijom 2-metilpropena sa 1.5-4.5% 2-metil-1,3-butadiena [29].

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

Metode

Kontaminacija i dekontaminacija materijala

Uzorci materijala su kontaminirani kapima 2,2'-dihlordietilsulfida, (S-iperit), mikrošpicom od 10 μl. Po uzorku je nanošeno 10 mg iperita. Gustina kontaminacije iznosila je 10 g/m². Uzorci su prekriveni staklenim poklopcem i zaštićeni od spoljašnjeg uticaja. Ekspozicija u termostataranim 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 termostatira i meša. Nakon određenog vremena τ₁, τ₂, τ₃... τ_n uzorci su vađeni iz rastvora, prekidan je proces dekontaminacije neutralizacijom dekontaminacione materije na uzorku. Uzorak je mehanički usitnjen i ekstrahovana je zaostala količina kontaminanta. Analizom je utvrđena količina zaostalog 2,2'-dihlordietilsulfida. Za određivanje količine 2,2'-dihlordietilsulfida je korišćena spektrofotometrijska metoda (na bazi reakcije sa timolftalei-

nom) merenjem apsorbancije λ na 420 nm. Analiza je ponovljena i potvrđena gasnom hromatografijom [10].

Spektrofotometrijsko određivanje 2,2'-dihlordietilsulfida

Za kvantitativno određivanje 2,2'-dihlordietilsulfida i njegovog produkta razgradnje 2-hloretilvinilsulfida korišćena je spektrofotometrijska (kolorimetrijska) metoda, koja je zasnovana na njihovoj reakciji sa timolftaleinom u alkalnoj sredini uz stvaranje obojenih jedinjenja [10,13,30]. U reakcionim smešama koje su sadržavale amine prethodno je izvršeno njihovo taloženje rastvorom HCl u etanolu, pa su tome naknadno dodavani reaktivni, jer amini ometaju reakciju dokazivanja.

Gasno-hromatografska metoda određivanja 2,2'-dihlordietilsulfida

Za kvantitativno određivanje 2,2'-dihlordietilsulfida i 2-hloretilvinilsulfida primenjena je metoda gasne hromatografije. Promena koncentracije 2,2'-dihlordietilsulfida određivana je na koloni OV-17 (3%) pri sledećim uslovima: temperatura detektora: 240 °C; temperatura injektora: 200 °C; temperatura kolone: 100 °C, izotermiski.

U reakcijama 2,2'-dihlordietilsulfida sa smešama alkoholata i amina, promene koncentracija reaktanata su praćene na koloni SE-30 + QF-1 pri uslovima: temperatura detektora: 240 °C; temperatura injektora: 200 °C; temperatura kolone: od 50 °C do 150 °C, sa programom 10 °C/minut.

Određivanje je bilo zasnovano na primeni eksternog standarda za oba jedinjenja u 1,4-dioksanu. Koncentracije 2,2'-dihlordietilsulfida i 2-hloretilvinilsulfida su određivane tako što su alikvoti ekstrakta iz materijala od 0.5 ml prenošeni u sud sa rastvorom perhlorne kiseline u 1,4-dioksanu (0.5 mol l⁻¹), čime je reakcija prekidana, potom uzorak injektovan u hromatograf.

Rezultati i diskusija

S obzirom da su poznati kinetički podaci i aktivacioni parametri za reakcije 2,2'-dihlordietilsulfida u uslovima alkalne hidrolize [31], hidrolize katalizovane hipohloritom [10,13] kao i alkoholize u alkoholima i alkoholize uz prisustvo amina [16], u ovom radu nisu ispitivane hemijske reakcije razgradnje u homogenim uslovima.

Pokazalo se potrebnim izvršiti ispitivanje efikasnosti dekontaminacije materijala na bazi prirodnog kaučuka i sintetičkog kaučuka kontaminiranih 2,2'-dihlordietilsulfidom (S-iperitom).

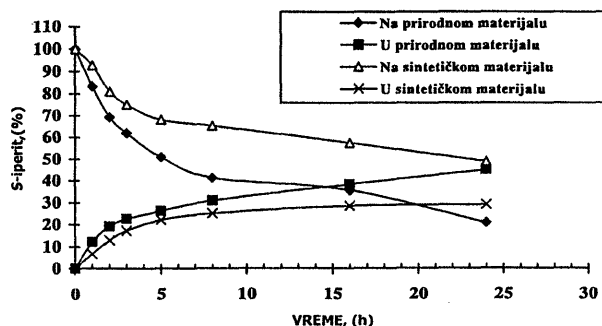
U procesu traženja optimalne recepture za dekontaminaciju materijala, koja će ispuniti većinu od zahteva za prihvatljivom materijom, istraživanje je vođeno sledećim redosledom:

- ispitivanje interakcije kontaminanta i materijala, odnosno raspodele kontaminanta između površine i dubine materijala u realnim uslovima kontaminacije,
- ispitivanje brzine dekontaminacije materijala zavisno od vrste materije za dekontaminaciju, koncentracije aktivne materije i temperature reakcije.

Sorpcija S-iperita u elastomer

Elastomeri izrađeni na bazi prirodnog kaučuka, kao i elastomeri na bazi sintetičkog kaučuka, kontaminirani S-iperitom upijaju kontaminant. Sa stanovišta dekontaminacije potrebno je znati kojom brzinom se kontaminant upija u materijal i koliko ga u odnosu na vreme kontaminacije

ima na površini materijala, a koliko u dubini materijala. Kod materijala izrađenog na bazi prirodnog kaučuka u vremenu od jednog časa dolazi do upijanja približno 10% do 15% od ukupno nanetog S-iperita što se za vreme od 24 časa povećava sve do 45%. Istovremeno, količina kontaminanta na površini materijala opada u vremenu od 24 časa sve do 20% od početne, što je prikazano na sl.1.



Slika 1. Raspedela S-iperita na površini i u dubini elastomera prirodnog kaučuka i sintetičkog kaučuka u funkciji vremena

Ukoliko se promena količine S-iperita u dubini materijala prikaže u funkciji logaritma vremena, dobije se pravolinijska zavisnost u obliku funkcije $Y - a + bX$, gde su: Y - procenat S-iperita koji je upijen u materijal, X - logaritam vremena za koje se kontaminant upio u materijal, b - nagib prave, koji definiše brzinu sorpcije kontaminanta u materijal.

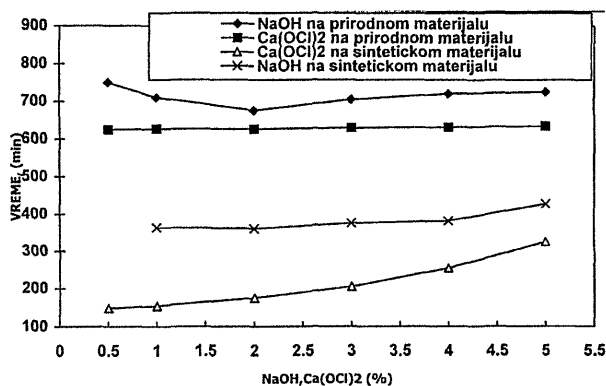
Nakon kontaminacije materijala sintetičkog kaučuka, S-iperitom, isti se sorbuje u materijal tokom vremena. Deo kontaminanta se zadržava na površini, a deo otpari ili hidrolizuje sa vlagom iz vazduha (sl.1). Promena količine kontaminanta u materijalu prikazana u funkciji logaritma vremena daje pravolinijsku zavisnost sa nešto drugačijim karakteristikama nego za kontaminaciju materijala na bazi prirodnog kaučuka. U slučaju prirodne gume nagib prave je iznosio 22.652, a u slučaju sintetičkog kaučuka on iznosi 20.522, što ukazuje na činjenicu da S-iperit brže prodire u materijal na bazi prirodnog kaučuka u odnosu na materijal na bazi sintetičkog kaučuka, što je u potpunoj saglasnosti sa vrednostima koeficijenata difuzije kroz ispitivane materijale [2,32].

Dekontaminacija elastomera na bazi prirodnog kaučuka

Poznato je da je brzina reagovanja S-iperita sa natrijum-hidroksidom u vodi u homogenim uslovima koji obezbeđuju potpunu njegovu rastvorljivost veća, što je veća koncentracija reaktanata. Očekivalo bi se da je proces dekontaminacije elastomera na bazi prirodnog ili sintetičkog kaučuka kontaminiranog S-iperitom brži što je veća koncentracija natrijum-hidroksida. Međutim, kada se rastvori natrijum-hidroksida primenjuju za dekontaminaciju S-iperita koji se nalazi u materijalu dobije se drugačiji rezultat.

U jednakim temperaturnim uslovima reagovanja S-iperita upijenog u materijal na bazi prirodnog i sintetičkog kaučuka i rastvora natrijum-hidroksida koji sadrže 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% i 5% (m/m) izmerene su brzine razgradnje S-iperita i ustanovljeno da se one međusobno razlikuju. Brzina razgradnje S-iperita, koji se nalazi u elastomeru prirodnog porekla, raste sa porastom koncentracije natrijum-hidroksida do 2% a zatim ponovo opada. Kod sintetičkog materijala, sa porastom koncentracije natrijum-hidroksida blago opada brzina dekontaminacije. Efikasnost

dekontaminacije izražena preko vremena za koje je proreagovala ukupna količina S-iperita upijena u materijal na bazi prirodnog kaučuka i sintetičkog kaučuka prikazana je na sl.2 Ovi rezultati pokazuju, da je za dekontaminaciju S-iperita u materijalu na bazi prirodnog kaučuka, obzirom na brzinu reakcije, optimalno koristiti 2% rastvor natrijum-hidroksida.

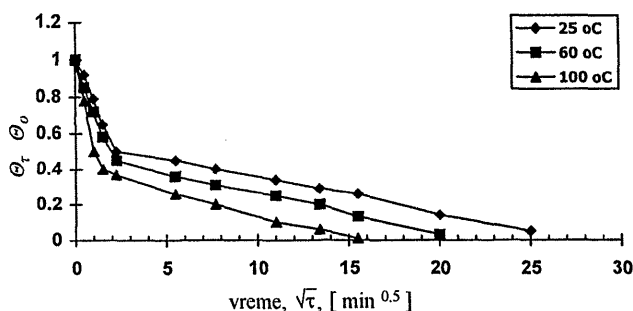


Slika 2. Vreme potpune dekontaminacije S-iperita u materijalu na bazi prirodnog i sintetičkog kaučuka u funkciji koncentracije NaOH, Ca(OCl)₂, t=25°C

Proces dekontaminacije elastomera na bazi prirodnog i sintetičkog kaučuka primenom rastvora kalcijum-hipohlorita sa sadržajem aktivnog hlora od 0.5% do 5% se završava za najkraće vreme primenom rastvora kalcijum-hipohlorita koji sadrži 0.5% aktivnog hlora.

Ovi rezultati su omogućili izbor koncentracije aktivnog hlora u rastvorima kalcijum-hipohlorita za dalja istraživanja. U daljim istraživanjima temperaturne zavisnosti brzine dekontaminacije korišćen je rastvor kalcijum-hipohlorita sa 0.5 % aktivnog hlora.

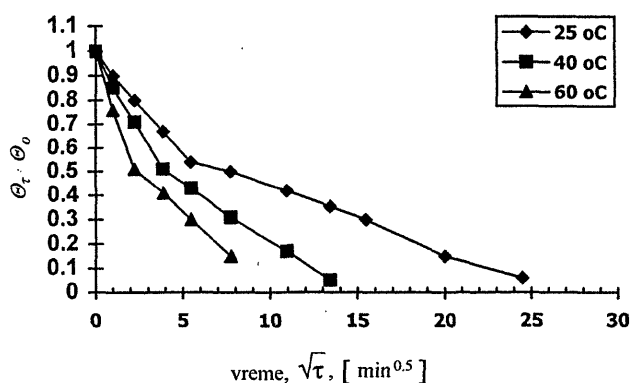
Ispitivanje brzine dekontaminacije materijala izrađenog na bazi prirodnog kaučuka koji je kontaminiran S-iperitom, primenom rastvora natrijum-hidroksida vršeno je na temperaturama od 25°C, 60°C i 100°C. Prikazivanjem promene količine nađenog kontaminanta u materijalu u obliku Q_t/Q_0 u funkciji korena vremena reagovanja (trajanja procesa dekontaminacije) \sqrt{t} , dobijene su pravolinijske zavisnosti različitih nagiba, koje se lome već nakon polovine proreagovane količine kontaminanta koji se nalazi u materijalu. Nagibi pravih su u početku reakcije razgradnje S-iperita veći nego u drugoj polovini procesa. Ovakvo prikazivanje procesa dekontaminacije omogućava da se brzine dekontaminacije upoređuje na osnovu nagiba pravih i u toku prve faze procesa i u toku druge faze procesa, kao i da se aproksimacijom odrede vremena za koja je proreagovala polovina kontaminanta ili pak vreme za koje je proces dekontaminacije potpuno završen. Iz grafičkog prikaza brzine dekontaminacije S-iperita 2%-im rastvorom natrijum-hi-



Slika 3. Kinetika dekontaminacije elastomera na bazi prirodnog kaučuka kontaminiranog S-iperitom, u rastvoru 2% natrijum-hidroksida

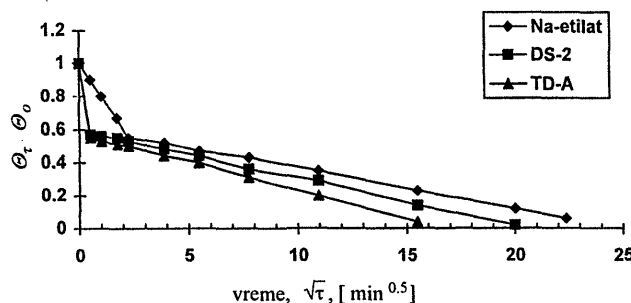
droksida na različitim temperaturama (sl.3) izvučene su brojčane vrednosti vremena potrebnog za potpunu dekontaminaciju, koje će se upoređivati sa vrednostima za različite koncentracije dekontaminacionih materija, različite temperature i druge dekontaminacione materije.

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 i nađeno je sledeće: na tri različite temperature dobijena je zavisnost promene količine kontaminanta od vremena, slična prethodnoj. Međutim, u ispitivanjima brzina dekontaminacije rastvora kalcijum-hipohlorita nije se išlo iznad temperatura od 60°C, zbog gubljenja aktivnog hlora (razlaganja kalcijum-hipohlorita i oslobađanja hlora). Kod dekontaminacije rastvorom kalcijum-hipohlorita proces dekontaminacije je brži nego primenom rastvora natrijum-hidroksida i izraženija je zavisnost brzine dekontaminacije od temperature reakcione smeše (sl.4).



Slika 4. Kinetika dekontaminacije elastomera na bazi prirodnog kaučuka kontaminiranog S-iperitom, u rastvoru kalcijum-hipohlorita sa 0.5% aktivnog hlora, t=25°C

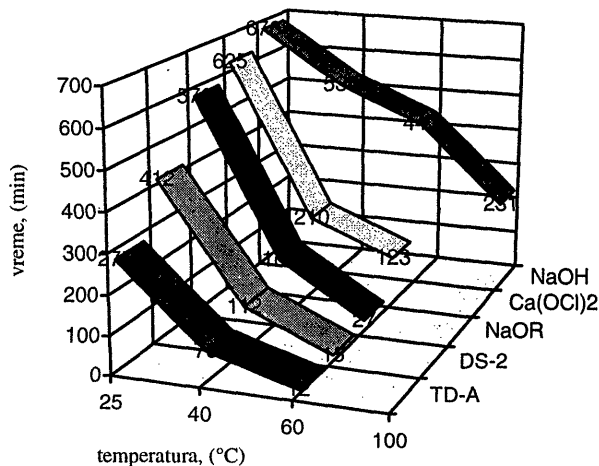
Pod istim temperaturnim uslovima reakcije, ispitana je brzina dekontaminacije materijala na bazi prirodnog kaučuka primenom natrijum-etilata u etanolu, DS-2 rastvora za dekontaminaciju i rastvora za dekontaminaciju TD-A. Kod sva tri rastvora na bazi alkoholata, brzina dekontaminacije je veća od brzine dekontaminacije rastvora natrijum-hidroksida ili rastvora kalcijum-hipohlorita. Prva faza procesa kod nevodnih rastvora je relativno brza, naime ≈40% S-iperita se kod primene DS-2 i TD-A razgradi za vreme manje od 30 sekundi, Druga faza procesa je sporija i po brzini veoma bliska brzini dekontaminacije rastvorima natrijum-hidroksida i kalcijum-hipohlorita.



Slika 5. Kinetika dekontaminacije materijala prirodnog kaučuka kontaminiranog S-iperitom u dekontaminacionim rastvorima na bazi alkoholata, t=25°C

Proces dekontaminacije S-iperita iz materijala na bazi prirodne gume, na 25°C je u rastvoru TD-A završen za 275 minuta, u rastvoru DS-2 za 412 minuta, dok je u rastvoru

natrijum-etilata u etanolu dekontaminacija završena za 576 minuta. U rastvorima kalcijum-hipohlorita i natrijum-hidroksida za isti proces potrebno je 625 i 675 minuta, respektivno. Vremena koja su potrebna za potpunu dekontaminaciju su veoma velika u odnosu na vremena dekontaminacije S-iperita u homogenim uslovima primenom istih rastvora za dekontaminaciju.



Slika 6. Uporedne efikasnosti dekontaminacije S-iperita u materijalu prirodnog kaučuka u funkciji temperature dekontaminacionih rastvora izražena preko vremena za koje se izvrši potpuna dekontaminacija.

Proces dekontaminacije S-iperita iz materijala je za nekoliko redova veličina sporiji od procesa dekontaminacije u homogenim uslovima.

Konstanta brzina razgradnje 2,2'-dihlordietilsulfida u homogenim uslovima reakcije, za alkalnu hidrolizu na temperaturi od 25°C jednaka je $k_1 = 0.155 \text{ min}^{-1}$. Kod primene DS-2 poluvreme reakcije sa S-iperitom je $\approx 2-3$ sekunde u homogenim uslovima, a potpuna dekontaminacija istog je ≈ 30 sekundi [14,15,33]. U reakciji sa kalcijum-hipohloritom na 0°C $k_1 = 0.0043 \text{ min}^{-1}$ [14,33], a konstanta brzine reakcije sa natrijum-2-metoksietilatom na temperaturi od 30°C je $k_2 = 0.0052 \text{ min}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ [14,15,33] i poluvreme reakcije razgradnje 2,2'-dihlordietilsulfida u rastvoru za dekontaminaciju DS-2 $t_{1/2} = 2-3$ sekunde [34].

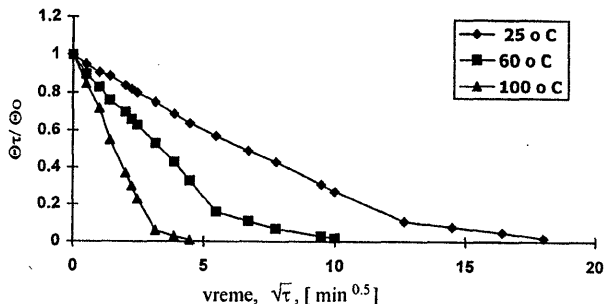
Proces dekontaminacije S-iperita iz materijala na bazi prirodnog kaučuka se na temperaturi od 25°C završi za 412 minuta (24.720 sekundi) primenom rastvora DS-2. Reakcija dekontaminacije S-iperita iz materijala na bazi prirodnog kaučuka je za tri reda veličine (824 puta) sporija od reakcije razgradnje istog u homogenim uslovima primenom rastvora DS-2.

Povećanjem temperature rastvora za dekontaminaciju proces dekontaminacije se značajno ubrzava tako da se procesi dekontaminacije na temperaturi od 60°C završavaju: u TD-A za 12 minuta, u DS-2 za 15 minuta, u rastvoru natrijum-etilata za 27 minuta, u rastvoru kalcijum-hipohlorita za 123 minuta i u rastvoru natrijum-hidroksida za 231 minut. Povećanje temperature reakcionih rastvora sa 25°C na 60°C odrazilo se na ubrzanje procesa dekontaminacije kod nevedenih rastvora za 20-27 puta, a kod vodenih rastvora za 3-5 puta.

Dekontaminacija materijala na bazi sintetičkog kaučuka (butil kaučuka)

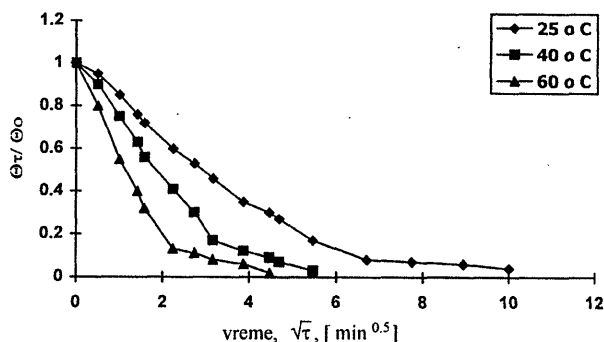
Rastvor natrijum-hidroksida je dekontaminirao materijal sintetičkog kaučuka na 25°C za 368 minuta, na temperaturi

od 60°C za 95 minuta i na temperaturi od 100°C za 20 minuta (sl.7).



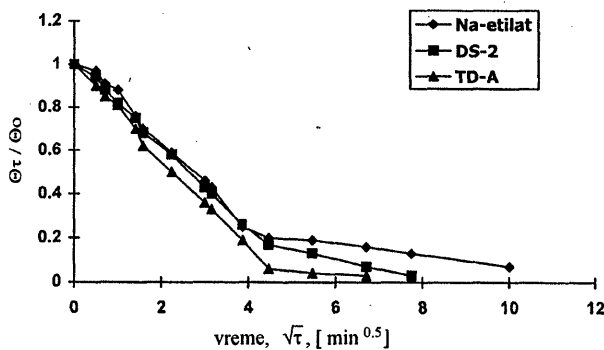
Slika 7. Kinetika dekontaminacije S-iperita na materijalu sintetičkog kaučuka 2% rastvorom NaOH

Slična slika procesa dekontaminacije materijala dobijena je primenom kalcijum-hipohlorita. Na 25°C dekontaminacija je završena za 148 minuta, na 40°C za 35 minuta, a na 60°C za 20 minuta (sl.8).



Slika 8. Kinetika dekontaminacije S-iperita na materijalu sintetičkog kaučuka 0.5% rastvorom kalcijum-hipohlorita

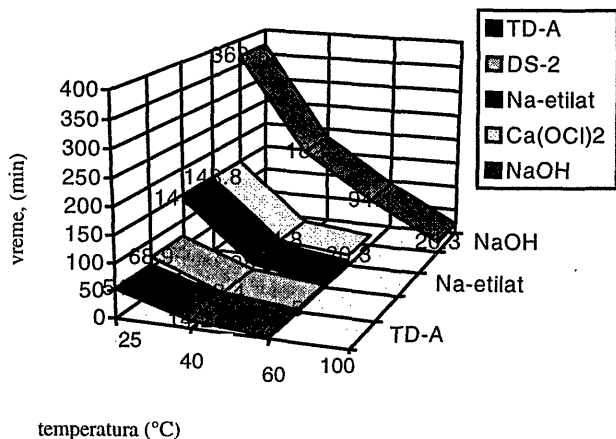
Kao i kod prethodno ispitivanih materijala prirodnog kaučuka, i kod sintetičkog kaučuka se pokazalo da je brzina dekontaminacije S-iperita najveća kada se primeni rastvor na bazi alkoholata (sl.9).



Slika 9. Kinetika dekontaminacije S-iperita iz materijala sintetičkog kaučuka rastvorima alkoholata, TD-A i DS-2 na temperaturi od 25°

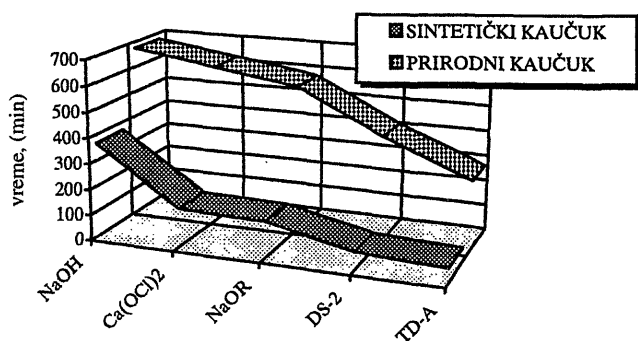
U vremenu u kojem se dekontaminira 80% do 90% kontaminanta primenom natrijum-etilata u etanolu, DS-2 i TD-A, procesi teku jednakom brzinom, da bi ostatak kontaminanta u sva tri slučaja bio potpuno dekontaminiran različitim brzinama. Proces potpune dekontaminacije je najsporiji sa natrijum-etilatom, brži sa DS-2 i TD-A. Vremena za koje se dekontaminira potpuno materijal na bazi sintetičkog kaučuka su sledeća: na 40°C za 28 minuta natrijum-etilat u etanolu, za 18 minuta sa DS-2 i za 14 minuta sa TD-A.

Da bi se u potpunosti sagledale brzine i efikasnosti dekontaminacije ispitivanih materija za dekontaminaciju, na sl.10 prikazana su vremena potrebna da se S-iperit potpuno dekontaminira iz materijala na bazi sintetičkog kaučuka.



Slika 10. Upporedne efikasnosti dekontaminacije S-iperita na materijalu sintetičkog kaučuka u funkciji temperature za različite dekontaminacione rastvore, na osnovu vremena potpune dekontaminacije

Proces dekontaminacije je ispitivan na više temperatura u intervalu od 25°C do 100°C. Najbolje rezultate u dekontaminaciji pokazali su rastvori na bazi alkoholata TD-A i DS-2, zatim rastvor natrijum-etilata u etanolu, rastvor kalcijum-hipohlorita i rastvor natrijum-hidroksida u vodi. Povećanje temperature reakcionih rastvora sa 25°C na 60°C odrazilo se na ubrzanje procesa dekontaminacije kod nevodjenih rastvora za 14-15 puta, a kod vodenih rastvora za 4-7 puta.



Slika 11. Upporedne efikasnosti dekontaminacije materijala na bazi prirodnog kaučuka i materijala na bazi sintetičkog kaučuka

Sve primenjivane materije za dekontaminaciju su brže dekontaminirale materijal na bazi sintetičkog kaučuka (butil kaučuka) u odnosu na materijal na bazi prirodnog kaučuka. Razlike u efikasnosti dekontaminacije, odnosno u vremenima koja su potrebna da se potpuno dekontaminiraju materijali, posebno su izražene na nižim temperaturama.

U razmatranim slučajevima koeficijent difuzije zavisi od materijala, prirode rastvarača i temperature, kao i od brzine reakcije kontaminanta i dekontaminacione materije [19,37]. Promena brzine ukupnog procesa dekontaminacije, koja je izražena promenom nagiba pravih (slike 3,4,5,7,8 i 9) može se objasniti postojanjem različitih uslova za tok procesa ekstrakcije sa hemijskom reakcijom.

U momentu dodira faza kontaminanta i tečne aktivne recepture za dekontaminaciju na površini granice faza počinje prelaz materije kontaminanta u rastvor i uzajamno delovanje (reagovanje) sa reagensom. Ekstrakcija kontaminanta iz

neporoznih materijala (polimera) upoređuju se sa ekstrakcijom materije jednim rastvaračem iz drugog, koji se ne mešaju sa prvim [34,35]. Sami rastvarači prodiru u dubinu materijala i tako nastaje bubrenje. Neki rastvarači rastvaraju polimerne materijale, što jako menja prirodu procesa ekstrakcije i reakcije sa aktivnom materijom. Prodiranje rastvarača je praćeno bubrenjem materijala koje dovodi do povećanja rastojanja među makromolekulama i popunjavanja prostora rastvaračem. Kao rezultat solvatacije molekula kontaminanta molekulima rastvarača, slabi uzajamno dejstvo između molekula kontaminanta i makromolekula polimera i nastaje difuzija kontaminanta ka površini granice faza polimer-rastvarač i mogućnost reagovanja sa aktivnom materijom u rastvaraču i udaljenja produkata reakcije sa površine [22,36].

Zaključak

Mehanizmi reakcije razgradnje S-iperita sa ispitivanim materijama za dekontaminaciju su poznati iz literature. Optimalne koncentracije rastvora za dekontaminaciju prema uticaju na svojstva materijala i prema brzini dekontaminacije su: 2% vodeni rastvor natrijum-hidroksida, vodeni rastvor kalcijum-hipohlorita sa 0.5% aktivnog hlora, do 2% natrijum-etilata u etanolu. Proces dekontaminacije materijala izrađenog na bazi prirodnog ili sintetičkog kaučuka, kontaminiranog S-iperitom, na temperaturi od 25°C se završava oko hiljadu puta sporije od procesa dekontaminacija iste količine S-iperita u rastvoru za dekontaminaciju u homogenim uslovima reakcije.

Brzina i efikasnost dekontaminacije S-iperita na materijalima na bazi prirodnog kaučuka i sintetičkog kaučuka raste po redosledu: rastvor natrijum-hidroksida, rastvor kalcijum-hipohlorita, rastvor natrijum-alkoholata, 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 manja u odnosu na brzinu dekontaminacije materijala na bazi sintetičkog kaučuka (butil kaučuka) svim ispitivanim materijama u temperaturnom intervalu od 25°C do 100°C.

Literatura

- [1] PUZDERLISKI, A. *Hemijska dekontaminacija*. Tehnički školski centar KOV JNA, Zagreb, 1976.
- [2] PUZDERLISKI, A. *Hemijska dekontaminacija površina prirodnim putem*. Kumulativna naučno-tehnička informacija VTI, 1983, no.5.
- [3] KNEŽEVIĆ, L.D., MIČEVIĆ, M. Dekontaminacija kao sanaciona mera: I Opšti principi. *Pesticidi*, 1996, 11 (2): 101-108, 1996.
- [4] MIČEVIĆ, M., KNEŽEVIĆ, L.D. Dekontaminacija kao sanaciona mera: II Fizička i hemijska dekontaminacija pesticida. *Pesticidi*, 11 (3): 169-178, 1996.
- [5] MIČEVIĆ, M. *Mehanizmi i efikasnost dekontaminacije materijala kontaminiranih postojanim toksičnim jedinjenjima*. doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1999.
- [6] HELFRICH, O.B., REID, E.E. Reaction and Derivatives of β , β' -Dichloro-ethyl sulfide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, vol.42, no.1208.
- [7] BRAJOVIĆ, M. *Hemija bojnih otrova*. Beograd, Vojno-izdavački zavod, 1983, p.137-187.
- [8] LUKOVIĆ, T.Z., i dr. Kinetika razgradnje odabranih kontaminanata u dekontaminacionom rastvoru DS-2. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 1998, vol.63, no.4.
- [9] BARTLETT, P.D., SWAIN, C.G. The Mechanism of Hydrolysis and Displacement of Mustard chlorohydrin and mustard Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, no.71, p.1406-1415.
- [10] FRANKE, Z. *Lehrbuch der Militaerchemie, Band I. zweite Aufgabe*. Deutscher Militaer-Verlag, Berlin, 1977.

- [11] MOHLER, H., HARTUAGEL, J. Chemische Kampfstoffe XXIII, Hydrolyse von β , β' -Dichloro-diethyl sulfid. *Helvetica Chemica Acta*, 1941, vol.24, no.564, p.14.
- [12] BENEŠ, J. K uloze vody pri substitučních reakcích bis(2-chlorethyl) sulfidu. *Chemické Zvesti*, 1964, no.18, p.852-863.
- [13] FRANKE, Z. *Lehrbuch der Militaerchemie, Band II. zweite Aufgabe.* Deutscher Militaer Verlag, Berlin, 1977
- [14] INTERNET. Chemistry of H (Mustard), http://www.mitretrek.org/offer/energy/cw_page/mustard.htm. 3/5/98.
- [15] LUKOVIĆ, Z. *Kinetika i mehanizam reakcije 2,2'-dihlordietilsulfida i Na-metoksietilata katalizovane aminima.* magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1986.
- [16] LUKOVIĆ, T.Z., JOVANOVIĆ, Ž.B. The kinetic and mechanism of the reaction of 2,2'-dichlorodiethylsulphide and sodium 2-methoxyethoxide in 2-methoxyethanol. *J.Serb.Chem.Soc.* 55, 1990, vol.55, no.2, p.97-104.
- [17] 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.
- [18] JOVANOVIĆ, Ž.B., LUKOVIĆ T.Z. The kinetic and mechanism of the reaction of 2,2'-dichlorodiethylsulphide with sodium 2-methoxyethoxide catalysed by amines. *J.Serb.Chem.Soc.* 1993, vol.58, no.11, p.889-896.
- [19] KUROČKINA, V.B., at all. Mnogostupenčatoe ekstrakcionoe izvlečenje produktov iz nizkokoncentririvanuh reakcionuh mass. *Žurn. Prikl. Him.*, 1989, no.7, p.1666-1668.
- [20] KIŠINEVSKIJ, M.H., KORNIENKO, T.C. O kinetike ekstrakcii, osložennoj himičeskoj reakciej. *Žurnal prikladnoj himii*, 1964, vol.37, no.6, p.914-917.
- [21] KALAŠNIKOVA, L.S., TAGANOV, I.H. Uravnenije massoperenosa v materialax s pamjat'ju. *Teoretičeskie osnovu tehnologii*, 1981, tom XV, no.6, p.1285-1291.
- [22] KALAŠNIKOVA, L.S. Diffuzija s himičeskoj reakciej. *Teor. osnovu him. tehnol.*, 1987, tom 21, no.2, p.261-263.
- [23] KATUŠENOK, V.K. at all. *Special'naja obrabotka -degazacija.* Lekcii, Voenaia Akademiia Himičeskoj Zaščiti, Moskva, 1988.
- [24] BENIERE, F., HARIDOS, S., LOUOBUTIN, P. Doping of Polyacetylene by diffusion of iodine. *J.Phys. Chem Solids.* 1981, vol.42, p.649-654.
- [25] KONJŠIN, E.A., ERMAKOV, A.A. O kinetičeskih zakonomernostjah sovmeštneho perenosa v režime samoproizvolnoj mežfaznoj konvekcii. *Žurnal prikladnoj himii*, 1988, no.11, p.2561-2563.
- [26] MIĆEVIĆ, M., PETROVIĆ, S. Dekontaminacija elastomera kontaminiranih O-Etil-S-(2-Diizopropil-aminoetil) Etiltiofosfonatom. *Naučnotehnički pregled*, 1999, vol.45, no.2, p.17-23.
- [27] 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, vol.1, p.91-97.
- [28] SERIZAVA, A., TANAKA, K. Rubber filler interactions. *Polimer J.*, 1982, no.14, p.149.
- [29] VOINCKIJ, S.S. *Adhezija i athezija polimerov.* Rosepeizdat, Moskva, 1960.
- [30] LUKOVIĆ, T.Z., JELIĆ, L.J., JOVANOVIĆ, Ž.B. and SKALA U.D. Spectrophotometric Method for the Parallel Determination of 2,2'-Dichlorodiethyl Sulphide and 2-Chloroethyl Vinyl Sulphide in the Reaction of 2,2'-Dichlorodiethyl Sulphide Sodium 2-Methoxyethoxide. *ANALYST*, December.1990, vol. 115, p.1623-1625.
- [31] SOBOROVSKIJ, L.Z., EPSTEIN, G.J. *Himija i tehnologija boevih himičeskih veščestv.* Moskva, 1938.
- [32] POLJAKOV, N.S. at all. *Zaščita.* Voennaja Akademiia Himičeskoj Zaščiti, Moskva, 1988.
- [33] YANG Y.-C., BACKER, J.A., WARD, R. Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Chem Rev*, 1992., no.92, p.1726-1743.
- [34] WARD, J.R., SEIDERS, R.P. *Redetermination of the Rate Coefficient for Mustard Hydrolysis by Exact Treatment of Consecutive First-Order Reactions.* Avg.1984. Technical rept., NTIS AD - A145 383/6, Chemical Research and Development Center, Aberdeen Proving Ground, MD.
- [35] JAGODIN, G.A., TARASOV, V.V., IVANOV, A.B. Ob otičitel'nih obemnuh i poverhnostnuuh reakcij, obuslovljajuščuh izvlečeniem v ekstrakcionih sistgemah. *Dokladi Akademii nauk, SSSR*, 1979, vol.244, no.4, p.921-928.
- [36] MANGINO, J.D. at all. *Experimental Examination of the Relationship between Desorption of VX from Material Surfaces and Exposure.* Scientific Conference On Chemical and biological defence Research, 14.-17. Novemb. 1995. Edgewood, Meryland.
- [37] KUNZE, S., DIPPEL, T., HENTSCHEL, D. Dekontaminierbarkeitsprüfungen an Schutzschichten - Decontamination test on protective coatings. *Kerntechnik*, 1976, no.11, p.495-497.

Rad primljen: 25.10.1999.god.