

DEKONTAMINACE BOJOVÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK POMOCÍ ŽELEZA VE VYSOKÝCH OXIDAČNÍCH STAVECH (FERÁTŮ)

DECONTAMINATION OF CHEMICAL WARFARE AGENTS USED BY IRON IN HIGH OXIDATION STATES (FERRATES)

Marek Andrlé^{a*}, Jan Filip^b, Jana Oborná^b, Ivo Medřík^b^a Vojenský výzkumný ústav, s.p., Veslařská 230, 637 00, Brno, Česká republika^b Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, UP Olomouc, Šlechtitelů 27, 783 71, Olomouc

*Korespondující autor. e-mail: andrle@vvubrno.cz.cz, tel.: +420 532 191 385

Abstrakt

Předkládaný příspěvek se zabývá využitím ferátů (železičnanů a železanů) v oblasti dekontaminace bojových chemických látek. Práce je zaměřena na studium rychlostí dekontaminačních reakcí a dekontaminační kapacity použitého oxidačního materiálu s vybranými bojovými chemickými látkami (yperit, soman a látka VX). Získané výsledky z laboratorních experimentů pak byly plně využity při testech v pilotním měřítku, kde byla sledována účinnost dekontaminace v závislosti na koncentraci preparátu, způsobu aplikace a době působení. Účinnost dekontaminace se lišila dle druhu testované bojové chemické látky a byla závislá na typu dekontaminovaného povrchu (písek, beton, asfalt a tráva). Procenta dekontaminace povrchů se pak pohybovaly v rozmezí od 62 % až do 100 %.

Klíčová slova: dekontaminace, yperit, soman, látka VX, ferát

Abstract

This paper deals with the use of ferrates (Fe^{V} and Fe^{IV}) in the field of decontamination of chemical warfare agents. The work is focused on the study of the decontamination reaction rates and the decontamination capacity of the used oxidation material with selected chemical warfare agents (sulfur mustard, soman and VX). The results obtained from the laboratory experiments were then fully utilized in the pilot scale tests, where the decontamination efficiency was monitored depending on the concentration of the preparation, the time of application. The decontamination efficiency differed according to the type of chemical warfare agents and was dependent on the type of decontaminated surface (sand, concrete, asphalt and grass). The percentage of decontamination of the surfaces then ranged from 62 % to 100 %.

Key words: decontamination, sulfur mustard, soman, VX, ferrate

1. ÚVOD

Pod název feráty jsou řazeny sloučeniny železa ve vysokých oxidačních stavech (Fe^{IV} , Fe^{V} a Fe^{VI} tj. železičtany, železičnany a železany). Tento inovativní oxidační materiál nabývá na významu jako oxidační činidlo zejména při čištění pitných a povrchových vod. Redoxní potenciál 2,2 V – 0,7 V oproti standardní vodíkové elektrodě v kyselém, respektive zásaditém prostředí patří

mezi nejvyšší mezi známými oxidanty užívanými v technologiích čištění vod. Nespornou výhodou ferátů je, že reakcí s polutanty vznikají hydroxid-oxidy, které obsahují železo v oxidačním stavu Fe^{2+} a Fe^{3+} , které jsou environmentálně přijatelné (vyskytují se například přirozeně v minerálních vodách) na rozdíl od degradačních produktů manganistanů.

Feráty v pevném stavu tvoří fialovo-černý hygroskopický práškový materiál, který se rozkládá za přístupu vzdušné vlhkosti, proto vyžaduje vyšší nároky na skladování. Při rozpuštění ve vodě tvoří feráty fialový roztok, což odpovídá vlnové délce ve viditelném spektru 400 – 600 nm s absorpčním maximem kolem 510 nm. Ve vodném roztoku se železičnany rozkládají na železan a trojmocné železo. Železan se pak dále rozkládá na výsledné trojmocné železo. Rychlost rozkladu železanu a železičnanu roste s klesajícím pH do kyselé oblasti a také v extrémně zásaditém pH, tj. nad hodnotu 11,5 až 12. Rychlost rozkladu ferátů v roztoku se také zvyšuje s rostoucí teplotou a je závislá na koncentraci ferátu v roztoku.

Železo v oxidačním stavu Fe^{6+} vykazuje dobrou účinnost v oxidaci sloučenin obsahujících ve své struktuře síru a dusík [1-4]. Železo v tomto oxidačním stavu lze také využít při oxidaci mikropolutantů (antibiotika), při odstraňování rizikových prvků (např. arsen) a inaktivaci mikroorganismů [5-7]. Pomocí jedné dávky ferátů ($\text{Fe}^{6+}/\text{Fe}^{3+}$) lze dosáhnout komplexního účinku a to oxidace, koagulace, flokulace i desinfekce. Navíc vznikající železitý kal (polyhydroxykomplexy) působí i jako účinný adsorbent pro oxidované kontaminanty [8].

2. PRACOVNÍ POSTUP

2.1 Analýza materiálu

Pro specifikaci použitého ferátu byly použity následující metody. Mössbauerova spektroskopie poskytuje molární podíl jednotlivých oxidačních stavů atomů železa. Spektra byla měřena pod suchou dusíkovou atmosférou za pokojové teploty po dobu 24 hodin.

Atomová absorpční spektroskopie (AAS) a plamenová fotometrie poskytují elementární analýzu materiálu. Vzorek byl připraven rozpuštěním v HCl a měřen v kapalném stavu na AAS nebo plamenovém fotometru.

Hmotnostní podíl jednotlivých aktivních složek – atomů železa – byl vypočten z podílu železa získaného elementární analýzou (získaného z AAS) a molárního podílu jednotlivých oxidačních stavů, získaného pomocí Mössbauerovy spektroskopie.

2.2 Laboratorní testy

Do 10 ml destilované vody byl přidán 1 μl bojové chemické látky (BCHL). V případě experimentů s yperitem byl tento předem rozpuštěn ve 100 μl isopropylalkoholu. Následně bylo přidáno potřebné množství ferátu a směs byla homogenizována protřepáním. V časových intervalech bylo odebíráno 100 μl reakční směsi, které bylo vloženo do vialky s 900 μl nonanu a cca 200 mg thiosíranu sodného. Extrakce BCHL do nonanu byla prováděna třepáním po dobu 1 minuty. Následně byla v nonanu stanovena koncentrace testované BCHL na plynovém chromatografu s plamenovým fotometrickým detektorem.

2.3 Terénní testy

Připravené vzorky různých povrchů (beton, asfalt, písek, tráva) byly kontaminovány kapkami BChL. Plošná kontaminace povrchů činila $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Objem kapek byl $1 \mu\text{l}$ (yperit = 20 kapek, soman a látka VX = 25 kapek). Doba kontaminace byla 30 minut. Po této době byly na vzorky aplikovány roztok ferátu pomocí ručního postřikovače dle předem vybraných parametrů. Po zvolené době působení byly vzorky umístěny do váženek, bylo přidáno 10 ml hexanu a váženky se vzorky byly sonikovány v ultrazvukové lázni po dobu 15 minut. V extraktech byla následně stanovena koncentrace jednotlivých BChL na plynovém chromatografu s plamenovým fotometrickým detektorem.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 MIXFER 35

Při experimentech byl používán ferát s komerčním označením MIXFER 35 od firmy Nanoiron s.r.o. V následujících tabulkách 1 až 3 jsou uvedeny naměřené a vypočtené hodnoty prvkové analýzy MIXFERu 35.

Tabulka 1: Podíl oxidačních stavů Fe – Mössbauerova spektroskopie

Oxidační stav	Molární podíl v celkovém Fe
Fe (III)	$52 \pm 1 \%$
Fe (IV)	$< 3 \%$
Fe (V)	$36 \pm 1 \%$
Fe (VI)	$12 \pm 1 \%$

Tabulka 2: Elementární analýza – AAS / plamenová fotometrie

Prvek	Hmotnostní koncentrace (%)
K	21,1
Fe	20,7

Tabulka 3: Podíl aktivních složek

	Hmotnostní podíl
Fe (III)	$10,8 \pm 3 \%$
Fe (IV)	-
Fe (V)	$7,5 \pm 3 \%$
Fe (VI)	$2,4 \pm 3 \%$
KFeO_2	$24,5 \pm 3 \%$
K_3FeO_4	$31,7 \pm 3 \%$
K_2FeO_4	$8,5 \pm 3 \%$
K_2O	$< 3 \%$

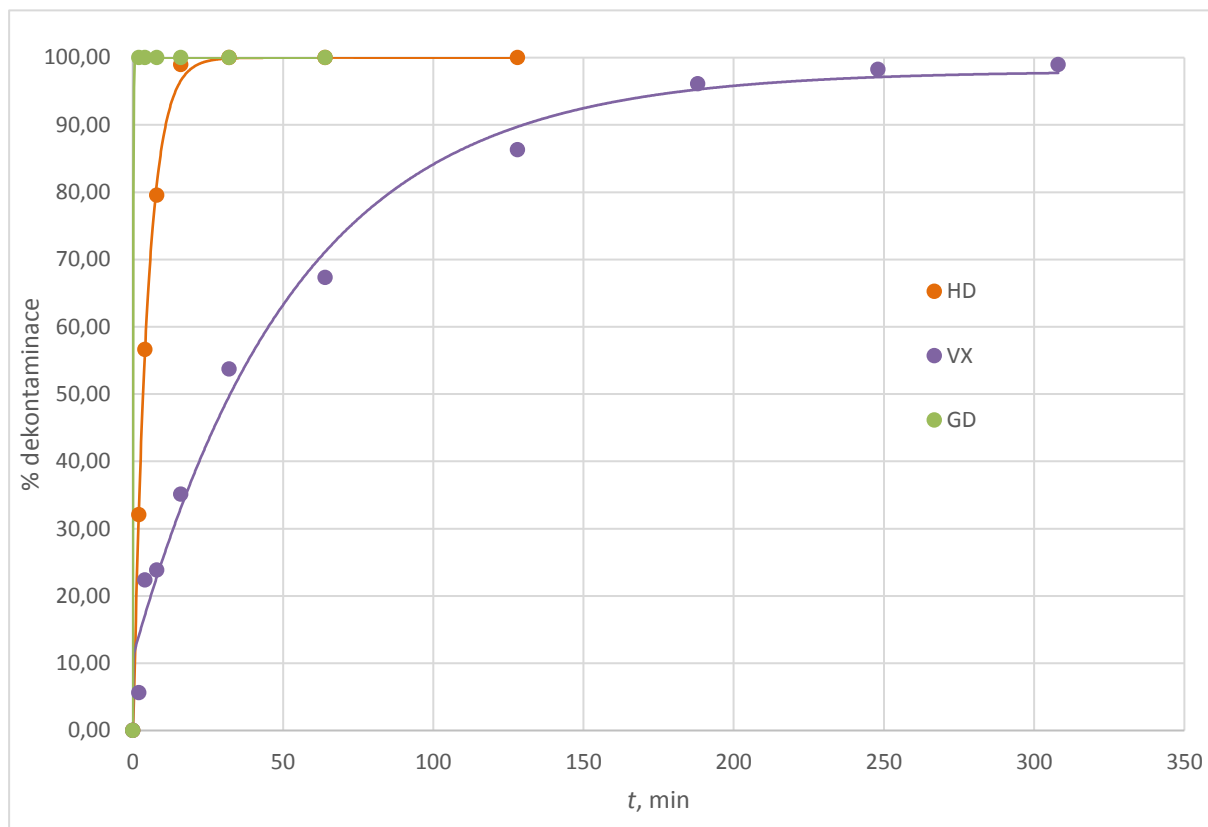
3.2 Laboratorní testy

Z naměřených a vypočtených hodnot je zřejmé, že preparát MIXFER 35 účinně dekontaminuje BCHL ve vodném prostředí. Rychlost dekontaminačních reakcí je pak závislá na jednotlivých BCHL. Nejrychleji byl dekontaminován soman, který již po dvou minutách nebyl v reakční směsi detekován. Yperit byl zcela dekontaminován po cca 30 minutách a již v 16. minutě činilo procento dekontaminace 98,98 %. Jak je patrné z tabulky 4 a obrázku 1, byla nejpomalejší reakce pozorována u látky VX. K úplné dekontaminaci nedošlo ani po 248 minutách reakce, kdy bylo procento dekontaminace 96,12%.

Tabulka 4: Naměřené a vypočtené hodnoty pro dekontaminační reakce BCHL s MIXFERem 35

BCHL	HD	VX	GD
t (min)	% dekontaminace	% dekontaminace	% dekontaminace
0	0,00	0,00	0,00
2	32,09	5,63	100,00
4	56,61	22,39	100,00
8	79,55	23,82	100,00
16	98,98	35,09	100,00
32	100,00	53,74	100,00
64	100,00	67,31	100,00
128	100,00	86,32	-
188	-	96,12	-
248	-	98,24	-
308	-	98,95	-
k_1 (s ⁻¹)	$9,74 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-1}$
$\tau_{1/2}$ (s)	7,12	3,49	5,29
k_2 (s ⁻¹)	$3,56 \times 10^{-3}$	$3,06 \times 10^{-4}$	-
$\tau_{1/2}$ (s)	194,79	2265,27	-

Obrázek 1: Průběh dekontaminačních reakcí BCHL s MIXFERem 35



3.3 Terénní testy

Pro terénní testy byly vybrány čtyři druhy matric, reprezentující povrchy, se kterými se můžeme setkat při nejrůznějších typech havárií. Testovány byly asfalt, beton, písek a tráva. Jedná se o poměrně složité matrice, jak svojí vnitřní strukturou, tak chemickým složením i tvarovou rozmanitostí. Asfalt má svojí svrchní vrstvu značně hydrofobní a obsahuje nerovnoměrné množství malých křemičitých kamínků. Také povrch betonu není homogenní a obsahuje rozličné množství a velikosti kamínků. O písku lze konstatovat, že je sice homogenní, avšak při kontaminaci BCHL může docházet k jevu zvanému „sand castle“, kdy se kapky BCHL obalí jemnými částicemi písku a vytvoří se nepropustná bariéra. Tráva je pak velmi tvarově rozmanitá. BCHL mohou po stéblech stékat do různých pozic a mohou se tak dostat až do substrátu, což dekontaminaci stěžuje.

Při testech byly provedeny dva postupy dekontaminace kontaminovaných matric s rozdílnou dobou působení a s rozdílnou koncentrací použitého preparátu:

- (a) MIXFER 35, koncentrace $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, interval nástřiku 5×6 minut, objem 400 ml;
- (b) MIXFER 35, koncentrace $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, interval nástřiku 5×30 minut, objem 400 ml.

Yperit

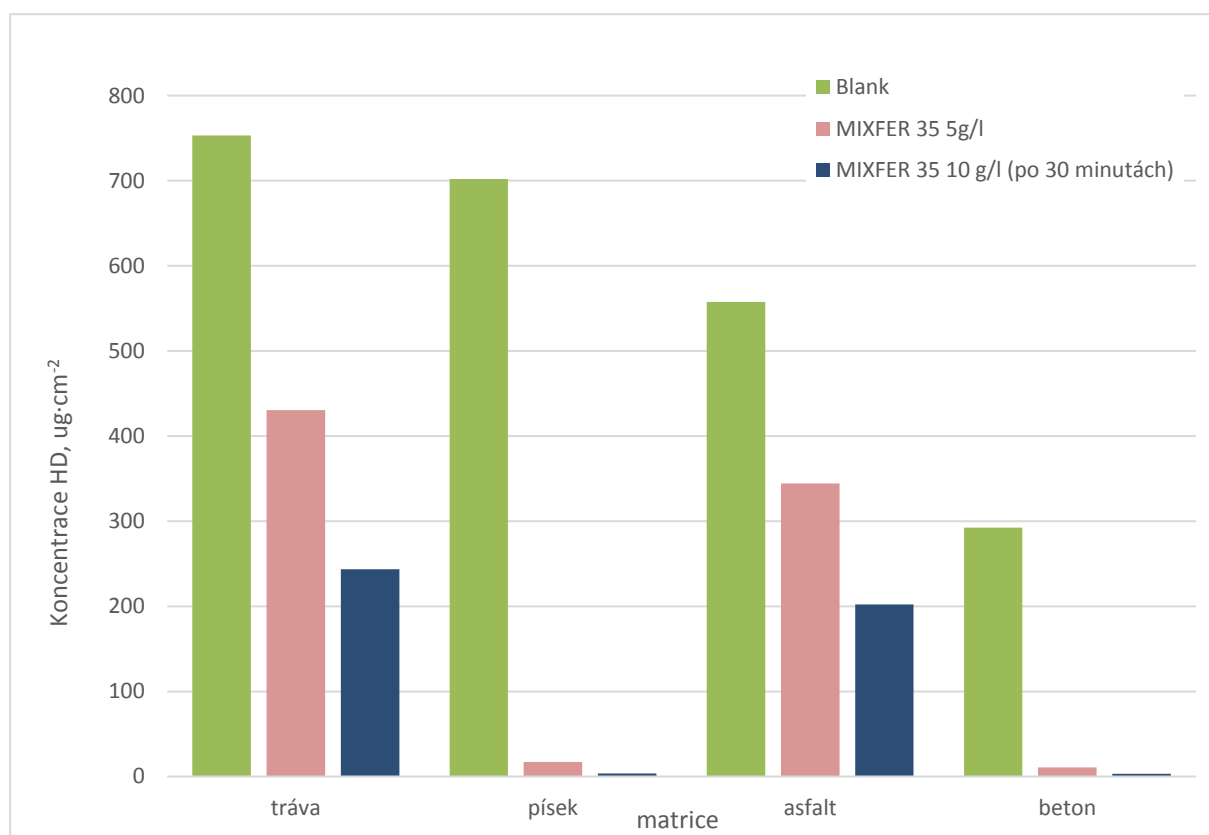
Dekontaminace yperitu se může z určitého pohledu zdát jako nelehký úkol. Yperit snadno proniká do vnitřních struktur většiny materiálů, a proto je obtížné tyto materiály

dekontaminovat. Z výsledků v tabulce 5 je zřejmé, že pouze matrice písek a beton byly dekontaminovány uspokojivě a počáteční koncentrace yperitu byla snížena o 2 řády, procento dekontaminace yperitu činilo cca 99 %. Nižší procenta dekontaminace u trávy a asfaltu mohou být způsobeny tím, že roztok MIXFERU 35 obsahuje pouze vodu. Přestože yperit podléhá hydrolýze, která je i poměrně rychlá, je yperit ve vodě velmi obtížně rozpustný. Zelenou barvou jsou v tabulce 5 označeny hodnoty, které splňují alianční požadavek na přípustnou plošnou koncentraci yperitu ($10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Nutno podotknout, že tato přípustná koncentrace je určena pro povrchy vojenské techniky, u které může dojít ke kontaktu s osobami. Pro námi vybrané matrice alianční dokumenty přípustné koncentrace neuvádí, a tak je toto splnění/nesplnění přípustných koncentrací bráno pouze jako orientační.

Tabulka 5: Naměřené koncentrace yperitu a procenta dekontaminace pro jednotlivé matrice a použité směsi

matrice	blank	MIXFER 35 $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$		MIXFER 35 $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (po 30 min)	
	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	%
tráva	753,33	430,47	42,86	243,39	67,69
písek	702,13	16,99	97,58	3,54	99,50
asfalt	557,63	344,23	38,27	202,11	63,75
beton	292,48	10,86	96,29	3,11	98,94

Obrázek 2: Porovnání naměřených koncentrací yperitu pro jednotlivé matrice



Soman

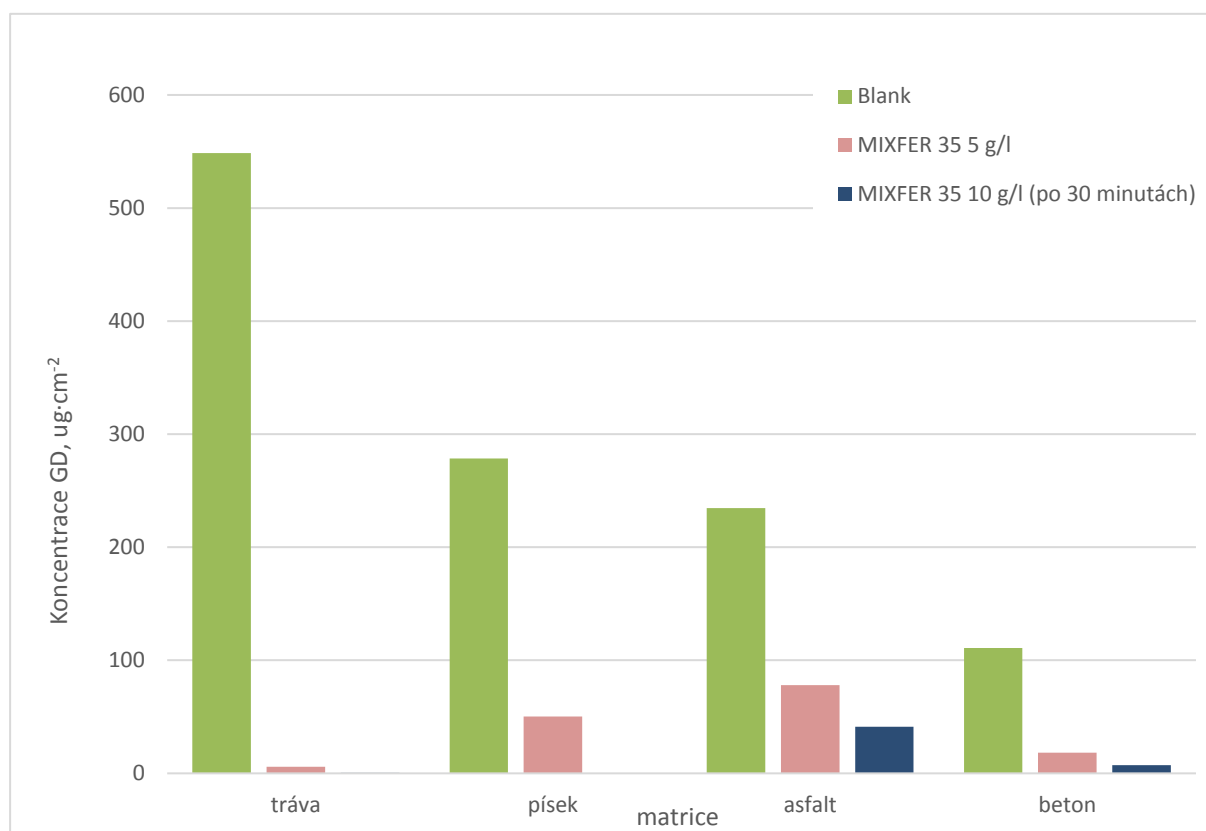
Soman se dle laboratorních testů jevil při použití MIXFERU 35 jako snadno dekontaminovatelný. Tento předpoklad se potvrdil při terénních testech, kdy tráva a písek byly dekontaminovány téměř dokonale, viz tabulka 6. Beton a asfalt byly dekontaminovány uspokojivě. Kritérium pro přípustnou koncentraci organosulfátů je o jeden řád přísnější ($1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), než je tomu u yperitu. Procento dekontaminace se pohybovalo od 82% do 100% pro jednotlivé matrice.

Tabulka 6: Naměřené koncentrace somanu a procenta dekontaminace pro jednotlivé matrice a použité směsi

matrice	blank	MIXFER 35 $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$		MIXFER 35 $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (po 30 min)	
	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	%
tráva	548,46	5,84	98,93	0,34	99,94
písek	278,58	50,36	81,92	<MD*	100,00
asfalt	234,59	78,14	66,69	41,29	82,40
beton	110,77	18,30	83,48	7,15	93,55

*<MD – pod mezí detekce použité metody

Obrázek 3: Porovnání naměřených koncentrací somanu pro jednotlivé matrice



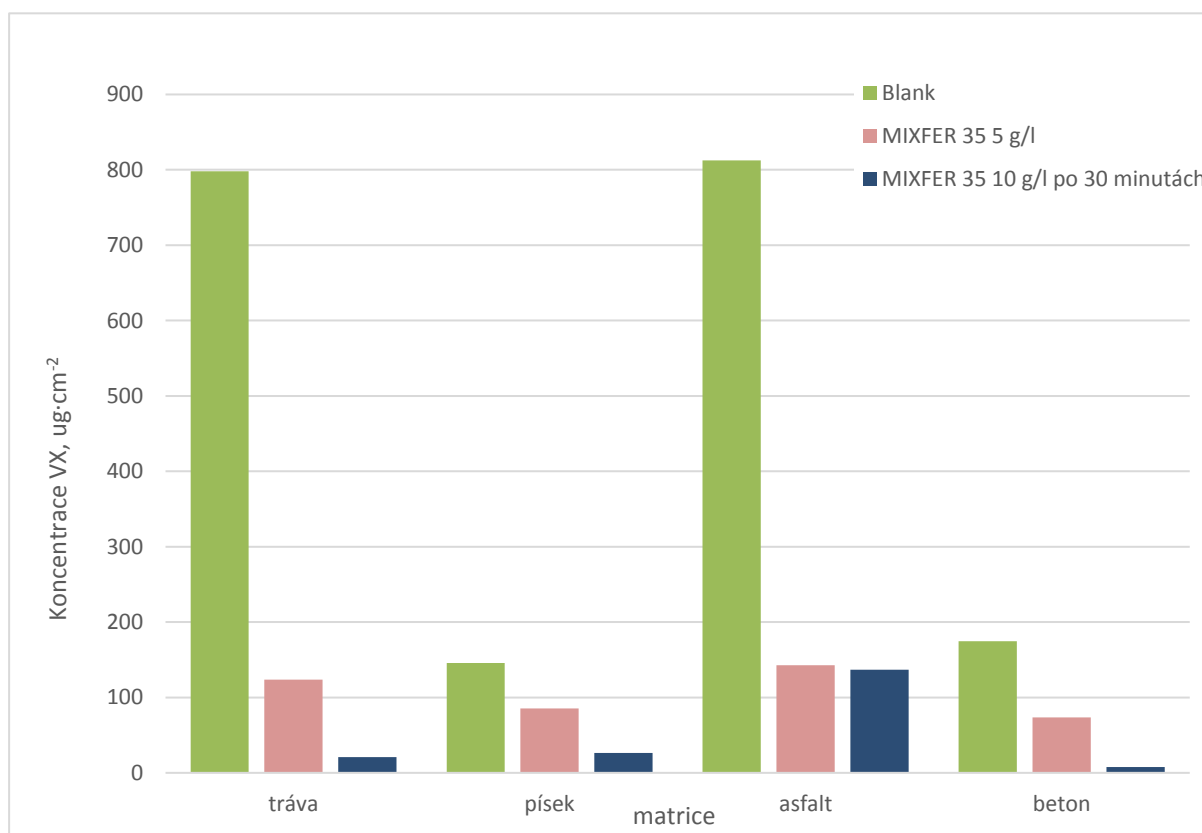
Látka VX

Obdobně jako u somanu, byl předpoklad na základě laboratorních testů u látky VX potvrzen při terénních testech. A to, že rychlost dekontaminace látky VX pomocí MIXFERU 35 je velmi pomalá. Je to zřejmé i z tabulky 7, kdy ani jedna matrice nebyla dekontaminována tak, aby splnila přípustnou koncentraci. Přestože tato podmínka nebyla splněna, lze na základě hodnot z tabulky 7 konstatovat, že procenta dekontaminace pro jednotlivé matrice dosahují obstojných hodnot. Nejnižší míru dekontaminace můžeme pozorovat u písku (81,75 %) a nejvyšší naopak u trávy (97,37 %).

Tabulka 7: Naměřené koncentrace látky VX a procenta dekontaminace pro jednotlivé matrice a použité směsi

matrice	blank	MIXFER 35 5 g·l ⁻¹		MIXFER 35 10 g·l ⁻¹ (po 30 min)	
	μg·cm ⁻²	μg·cm ⁻²	%	μg·cm ⁻²	%
tráva	798,19	123,63	84,51	20,98	97,37
písek	145,85	85,58	41,32	26,61	81,75
asfalt	812,35	142,58	82,45	136,94	83,14
beton	174,75	73,55	57,91	7,63	95,63

Obrázek 4: Porovnání naměřených koncentrací látky VX pro jednotlivé matrice



4. ZÁVĚR

Lze konstatovat, že MIXFER 35, jakožto materiál obsahující železo ve vysokých oxidačních stavech $\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{V}}$ tzv. feráty, vykazuje vůči standardním bojovým chemickým látkám určitou dekontaminační aktivitu, a proto je možné MIXFER 35 využít jako dekontaminační prostředek v případě havárie a úniku BCHL do životního prostředí. Dekontaminační aktivita MIXFERu 35 je závislá na druhu testované BCHL. Nejvyšší aktivita byla pozorována u somanu. Při daných experimentálních podmínkách (počáteční koncentrace BCHL a koncentrace MIXFERu 35), nebyl již ve druhé minutě v reakční směsi soman detekován. Také yperit byl MIXFERem 35 dekontaminován poměrně rychle a již v 16. minutě činilo procento dekontaminace téměř 99 %. Nejpomalejší dekontaminační reakce byla pozorována u látky VX. Na základě laboratorních testů, byl MIXFER 35 otestován také v terénních podmínkách. Pro terénní testy byly zvoleny čtyři druhy matric: asfalt, beton, tráva a písek. Při testech byly ověřeny dvě koncentrace použitého materiálu MIXFER 35, stejně jako postupy jeho aplikace. Jako účinnější se jevílo použití roztoku MIXFERu 35 o koncentraci $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, který byl na matrice dávkován v pěti 30-ti minutových intervalech. Z hlediska testovaných matric byl nejobtížněji dekontaminovatelný asfalt. BCHL pronikají poměrně snadno do jeho vnitřní struktury, avšak jeho hydrofobní povrch zabraňuje účinnějšímu působení vodného roztoku ferátu. Naopak nejlépe dekontaminovatelnou matricí byl beton a písek. Při terénních testech byly ověřeny závěry z laboratorních testů, tedy že MIXFER 35 nejrychleji a nejúčinněji dekontaminuje soman. Procento dekontaminace se pohybovalo od 82 % do 100 % pro jednotlivé matrice. U yperitu bylo dosaženo nejlepších výsledků u matric písek a beton (99,5 a 98,9 %), naopak u trávy a asfaltu bylo procento dekontaminace nižší (67,7 a 63,7 %). U látky VX bylo pozorována nejnižší míra dekontaminace u písku (81,7%) a nejvyšší u trávy (97,4 %). Velkou výhodou při použití materiálu MIXFER 35 v reálných podmínkách je výrazný předpoklad menší ekologické zátěže, než u např. chlornanu vápenatého, protože materiál MIXFER 35 obsahuje pouze železičnany a železnany, které se rozkládají na sloučeniny trojmocného železa, které nejsou pro životní prostředí škodlivé.

Poděkování

Výzkum byl podpořen z projektu Ministerstva vnitra - Pokročilé nanotechnologie pro minimalizaci následků úniku nebezpečných chemických látek ohrožujících obyvatelstvo (VI20162019017).

Použitá literatura

- [1] V.K. SHARMA, Oxidation of inorganic compounds by ferrate(VI) and ferrate(V): one-electron and two-electron transfer steps, *Environ. Sci. Technol.* 44, pp. 5148–5152, 2010.
- [2] V.K. SHARMA, Oxidation of nitrogen-containing pollutants by novel ferrate(VI) technology: a review, *J. Environ. Sci. Health A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 45, pp. 645–667, 2010.
- [3] V.K. SHARMA, Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)- kinetics and mechanisms: a review, *J. Environ. Manage.* 92, pp. 1051–1073, 2011.
- [4] V.K. SHARMA, G.W. LUTHER, F.J. MILLERO, Mechanisms of oxidation of organosulfur compounds by ferrate(VI), *Chemosphere* 82, pp. 1083–1089, 2011.

- [5] V.K. SHARMA, X.Z. Li, N. GRAHAM, R.A. DOONG, Ferrate(VI) oxidation of endocrine disruptors and antimicrobials in water, *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA* 57, pp. 419–426, 2008.
- [6] A. JAIN, V.K. SHARMA, O.S. MBUYA, Removal of arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) salts: effect of pH and anions, *J. Hazard. Mater.* 169, pp. 339–344, 2009.
- [7] V.K. SHARMA, F. KAZAMA, H. JIANGYONG, A.K. RAY, Ferrates (iron(VI) and iron(V)): environmentally friendly oxidants and disinfectants, *J. Water Health* 3, pp. 45–58, 2005.
- [8] R. ZBORIL, M. ANDRLE, F. OPLUSTIL, L. MACHALA, J. TUCEK, J. FILIP, Z. MARUSAK, V.K. SHARMA, Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite. *J. Hazard. Mater.* 211–212, pp.126–130, 2012.