

بررسی اثر گاز ازن در رفع آلودگی از آب آلوده به عوامل شیمیایی خردل گوگردی و VX

منصور سرآبادانی^۱، داود اشرفی^۱، مهران بیری^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، ۲- دکتری، آزمایشگاه تحقیقات شیمی دفاعی، کرج صندوق پستی ۱۴۶۱ - ۳۱۵۸۵

E-mail: dcl@isiran-net.com

(دریافت: ۸۸/۵/۱۱، پذیرش: ۸۸/۹/۳۰)

چکیده

از آنجا که گاز ازن یک ماده اکسیدکننده قوی و در عین حال، عنصر ناپایداری است که پس از مدتی باقیمانده آن در آب حذف شده و تأثیر منفی بر انسان و محیط زیست ندارد، جهت رفع آلودگی آب آلوده به عوامل شیمیایی مورد توجه قرار گرفت. در این تحقیق تأثیر ماده ازن بر رفع آلودگی آب آلوده به عوامل شیمیایی مهم و شاخص مانند خردل گوگردی و VX بررسی شد. عملیات رفع آلودگی در غلظت‌های مختلف از آب آلوده به عوامل، انجام و سینتیک واکنش‌های رفع آلودگی تعیین گردید و مشخص شد که هوادهی آب آلوده، با هوای حاوی گاز ازن تأثیر مثبتی بر رفع آلودگی دارد. با شناسایی مواد حاصل از فرایند آبکافت، هوادهی و ازن زنی با به‌کارگیری سامانه گاز کروماتوگراف مجهز به طیف سنسج جرمی مشخص شد که ازن زنی به صورت برگشت ناپذیری عوامل را به ترکیبات دیگر تبدیل می‌کند.

کلیدواژه ها: ازن؛ عوامل شیمیایی؛ خردل گوگردی؛ VX؛ آلودگی آب؛ رفع آلودگی؛ سینتیک و سرعت تخریب

Practical Application of Ozone in Treatment of Water Contaminated with Chemical Warfare Agents, HD and VX

M. Sarabadani, D. Ashrafi, M. Babri*

Defense Chemical Research Lab, P.O. Box 31585-1461, Karaj, Iran

Emial: dcl@isiran-net.com

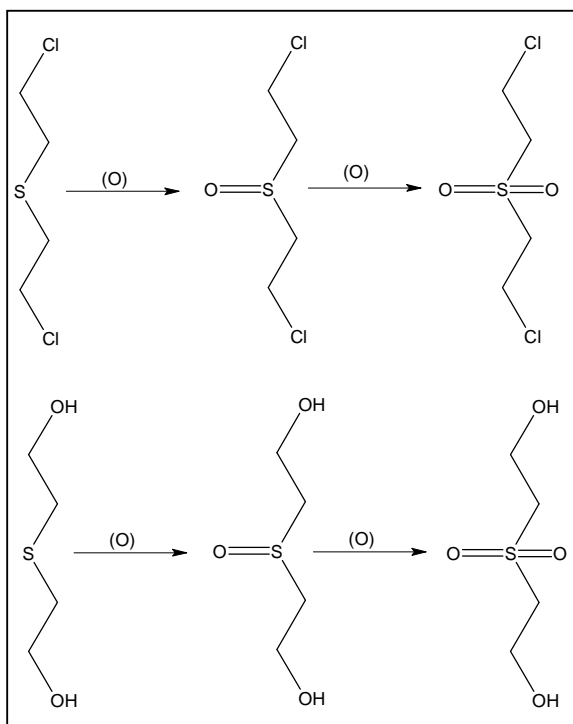
Abstract

Ozone gas is applied in treatment of water contaminated with chemical warfare (CW) agents such as HD and VX. Ozonation has been reported as a suitable process for water decontamination and is able to irreversibly decompose CWs. In this paper decomposition rates of HD and VX during ozonation are reported and decomposition products which were identified using GC-MS, are introduced.

Keywords: Ozone Gas; Chemical Warfare Agents; Mustard Gas; HD; VX; Kinetic; Water Contamination Decontamination; Reaction Rate

۱. مقدمه

فلوئوروکربن ها برای تخریب عواملی همچون لوئیزیت (۲) - کلو و وینیل دی کلروآرسین، خردل گوگردی و سومان (پیناکولیل متیل فسفونوفلوئوریدات) و نیز واکنش گاز ازن با خردل گوگردی و دی هگزیل متیل فسفونات (مشابه عوامل عصبی) منتشر شد [۶-۷]. این گروه همچنین گزارش هایی در زمینه میزان حلالیت ازن در ۱۵ نوع فلوئوروکربن متفاوت و کاربرد محلول ازن به همراه پرتو فرابنفش برای پاک سازی سطوح نیمه هادی ها نیز منتشر نمود [۸-۹].



شکل ۱. مراحل اکسایش مواد سولفیدی (خردل و تیودی اتانول) توسط ازن

پس از نهایه و امضا شدن متن کنوانسیون خلع سلاح شیمیایی در سال ۱۹۹۳ در پاریس، مسئله انهدام سلاح های انبار شده توسط کشورهای دارای سلاح های شیمیایی از اهمیت ویژه ای برخوردار شد و در پی یافتن راه حل اقتصادی و مناسب به منظور تخریب عوامل، دانشمندان و متخصصین کشورهای مختلف، گزارش های متعددی را منتشر کردند [۱۰-۱۲]. در میان مواد و روش های گوناگون اکسایش، همچون اکسایش با هوای مرطوب، اکسایش با آب فوق بحرانی، استفاده از نمک های پراکسی دی سولفات، ترکیبات پراکسی آلی، دی اکسید کلر، پراکسید هیدروژن، اکسایش الکتروشیمیایی و... از ازن نیز یاد

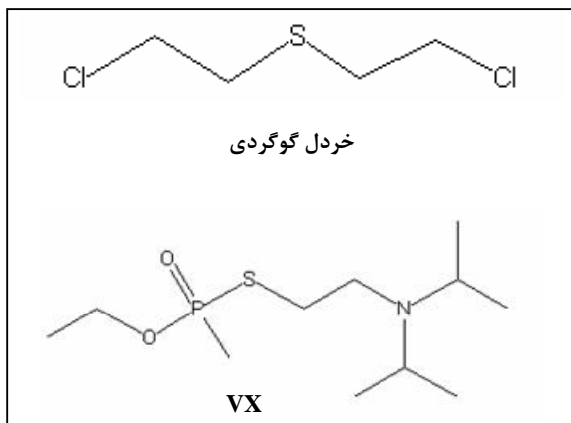
ازن گازی است که از سه اتم اکسیژن تشکیل شده، وزن مولکولی آن ۴۸ بوده و دارای نقطه جوش ۱۱۲- درجه سانتی گراد است. از سال ها پیش متخصصین از خواص اکسایشی ازن به منظور رفع آلودگی آب، فاضلاب و محیط های آلوده استفاده می کنند. اولین سامانه کاربری ازن در شرکت زیمنس آلمان در سال ۱۸۵۷ نصب و راه اندازی شد [۱]؛ ولی به دلیل ناپایداری این ترکیب در اغلب محیط های شیمیایی، به عنوان جزء مؤثر به ندرت در فرمولاسیون های مواد رفع آلودگی کننده دفاع شیمیایی و میکروبی مورد استفاده قرار گرفته است.

ازن خواص ضد عفونی و رفع آلودگی کنندگی بالای خود را مدیون پتانسیل اکسایش خود (۲/۰۸+ ولت) است. از آنجا که خاصیت اکسید کنندگی بالای ازن در محلول آبی نیز همچنان باقی می ماند، بنابراین می توان از این ویژگی در رفع آلودگی آب آلوده نیز بهره برداری نمود. به مجرد تشکیل ازن، تخریب و انهدام آن در محیط آغاز می شود. نیمه عمر ازن در اغلب موارد بین ۲/۵ تا ۷ دقیقه - بسته به شرایط محیطی - گزارش شده است؛ اما در هوای سرد، پاک و عاری از آلودگی، این نیمه عمر قابل افزایش است.

تاکنون گزارش های متعددی در خصوص اکسایش ترکیبات شیمیایی با ازن منتشر شده که در میان آنها می توان به اکسایش آمونیاک، ترکیبات فنلی، دترجنت ها، سولفیدها، سیانیدها، سمومی همچون 2,4-D، مواد آرسنیک، ترکیبات کلردار، ددت، دی اکسین ها، بی فنیل های چند کلره و ... اشاره نمود [۲-۴].

مطالعه در مورد استفاده از اثر ازن در برابر عوامل شیمیایی با وجود سابقه طولانی، چندان زیاد نبوده است. اولین گزارش ها به استفاده گروه دکتر پرایس در دانشگاه ایلینویز به سال ۱۹۴۶ باز می گردد که ایشان در سنتز بیس (۲- کلرواتیل) سولفوکسید از تأثیر ازن بر خردل استفاده کردند. آنها همچنین با دمیدن هوای حاوی ازن به محلول آبی تیودی اتانول، بیس (۲- هیدروکسی اتیل) سولفوکسید و در ادامه بیس (۲- هیدروکسی اتیل) سولفون تهیه کردند [۵]. این مطالعه نشان داد که ازن قادر به اکسایش خردل و ترکیبات گوگردی تا مرحله تشکیل سولفون می باشد (شکل (۱)).

در دهه ۱۹۸۰ گزارش هایی در مورد تأثیر ازن محلول در



شکل ۲. ساختمان شیمیایی خردل گوگرد و عامل عصبی VX

۲. بخش تجربی

۱-۲. مواد

برای این تحقیق، خردل گوگردی و VX در آزمایشگاه تهیه شد [۲۱]. دی کلرومتان از شرکت فلوکای سوئیس و اکتادکان، محلول حجم سنجی ید، تیوسولفات سدیم ۵ آبه، یدید پتاسیم، سولفات سدیم، نشاسته، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، دی سدیم هیدروژن فسفات و بیس (تری-متیل سیلیل) تری فلوئوروآستامید جملگی از شرکت مرک آلمان خریداری و بدون فرایند خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین در این تجربه از آب لوله کشی آزمایشگاه به عنوان نمونه‌ی آب بهره برداری شد.

۲-۲. دستگاه‌ها

جهت تهیه ازن مورد نیاز از دستگاه ازن ساز مدل HN-۱۶۴۳ ساخت شرکت هوانیکان ایران با دبی ۴/۲ لیتر بر دقیقه هوای خروجی با غلظت ۳۰۰ ppm ازن و جهت بررسی فرایند و شناسایی محصولات ایجاد شده از دستگاه گاز کروماتوگراف مدل 6890N متصل به طیف سنج جرمی مدل 5973 inert ساخت شرکت Agilent Technologies ایالات متحده با ستون HP-5MS به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۳۲ میلی متر و ضخامت لایه ۰/۲۵ میکرومتر تحت برنامه دمایی ۴۰ درجه سانتی گراد (۳ دقیقه) - ۱۰ درجه بر دقیقه - ۲۸۰ درجه سانتی گراد (۱۵ دقیقه) استفاده شد. دمای محفظه تزریق Splitless، ۲۵۰ و دمای محفظه یونش ۱۵۰ درجه سانتی گراد بوده و از گاز هلیوم با دبی یک میلی لیتر بر دقیقه به عنوان گاز

شد و به منظور رفع مشکلات ذاتی آن یعنی ناپایداری ازن و مسئله تهیه ازن در محل رفع آلودگی، سامانه‌هایی طراحی و معرفی شد تا با به کارگیری آنها بتوان از گاز یا محلول تا حدودی پایدار شده ازن برای رفع آلودگی استفاده کرد. از این میان می توان به ۳ ثبت اختراع که به معرفی سامانه‌های رفع آلودگی مبتنی بر ازن در رفع آلودگی پرداخته‌اند اشاره نمود [۱۵-۱۳]. در اختراع سنتانی و ساباخ^۱ فرمولاسیونی برای افزایش نیمه عمر ازن معرفی شد که بنابر ادعای مخترعین در محلول تهیه شده به این روش، ازن با غلظت حدود ۸۰۰۰ میلی گرم در لیتر تا ۲۰ روز می تواند پایدار باقی بماند [۱۵].

همچنین در سال‌های اخیر به تهیه موادی مؤثرتر و فعال تر از اکسیژن و ازن توجه شده است. به طور مثال گروهی در آلمان از ازن فعال شده برای تخریب کلرید دی فنیل آرسین (کلارک I) استفاده کرده‌اند [۱۶] و یا گروهی از تخلیه کرونا برای تهیه پلاسمای سرد حاوی اکسیژن و ازن فعال به منظور رفع آلودگی بهره گیری نموده‌اند [۱۷].

اما از آنجا که تأثیر نه چندان مطلوب گاز بر سطوح آلوده و بر خود عامل پیش از این گزارش شده بود [۱۸] و از سوی دیگر با توجه به مسئله ناپایداری ازن و لزوم تهیه آن در محل، که بکارگیری دستگاه‌های خاصی را الزامی می سازد، استفاده از ازن در رفع آلودگی سطوح به صورت گازی یا محلول چندان مفید به نظر نمی رسد؛ ولی همچنان می توان از ازن برای رفع آلودگی آب یا پساب استفاده کرد و به همین منظور آنچه در این تحقیق مورد توجه قرار گرفته، تأثیر گاز ازن بر محلول آبی حاوی عوامل شیمیایی همچون خردل گوگردی و VX است.

دو عامل بیس (۲- کلرواتیل) سولفید یا همان خردل گوگردی و O- اتیل S-۲- دی ایزوپروپیل آمینو اتیل متیل فسفونوتیولات که با کد VX شناخته می شوند با توجه به الزامات آزمون‌های استاندارد بررسی کارایی مواد رفع آلودگی و نیز میزان سمیت، پایداری محیطی، دشواری رفع آلودگی، سابقه استفاده و انبارش در کشورهای دارنده سلاح شیمیایی، همواره به عنوان عوامل شاخص در رفع آلودگی مدنظر هستند [۱۹]. همچنین این دو عامل جزو عوامل ماندگار طبقه بندی می شوند [۲۰]. ساختار این دو عامل در شکل (۲) نشان داده شده است.

1- Centanni M.A.& Subach D. J

[۲۳]، دو محلول با غلظت‌های ۰/۰۸ و ۰/۱۶ میلی‌مول در ۱۰۰ میلی لیتر آب از خردل در آب تهیه و ۱۰۰ میلی‌لیتر از آن به ظرف گازشور به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر منتقل و سامانه در حمام آب با دمای ۲۴ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس جریان گاز (هوا و هوای دارای ازن با دبی ۴/۲ لیتر بر دقیقه) در سامانه برقرار گردید.

در عملیات رفع آلودگی همواره از مقدار بیشتری از ماده رفع آلودگی نسبت به عامل آینده (بیش از بیست برابر) استفاده می‌شود؛ دلیل این امر کسب اطمینان از کافی بودن ماده رفع آلودگی جهت رفع آلودگی است. در این آزمایش از آنجا که دبی خروجی دستگاه ازن‌ساز ثابت بود، تنها با تغییر زمان هوادهی، امکان تغییر میزان ماده رفع آلودگی کننده فراهم می‌شد؛ به همین دلیل در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه، از سامانه نمونه‌برداری و پس از استخراج محلول آبی با یک میلی‌لیتر محلول (۰/۰۰۸۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر) اکتادکان در دی کلرومتان، استخراج و پس از جداسازی فاز آلی و خشک کردن آن بر روی سولفات سدیم، نمونه به دستگاه GC-MS تزریق و تغییر سطح زیر قله عامل نسبت به ماده استاندارد داخلی ارزیابی شد. کروماتوگرام نوعی نشان داده شده در شکل (۳)، از راندن نمونه استخراج شده خردل از آب پس از افزایش استاندارد داخلی در دستگاه GC-MS بدست آمده است.

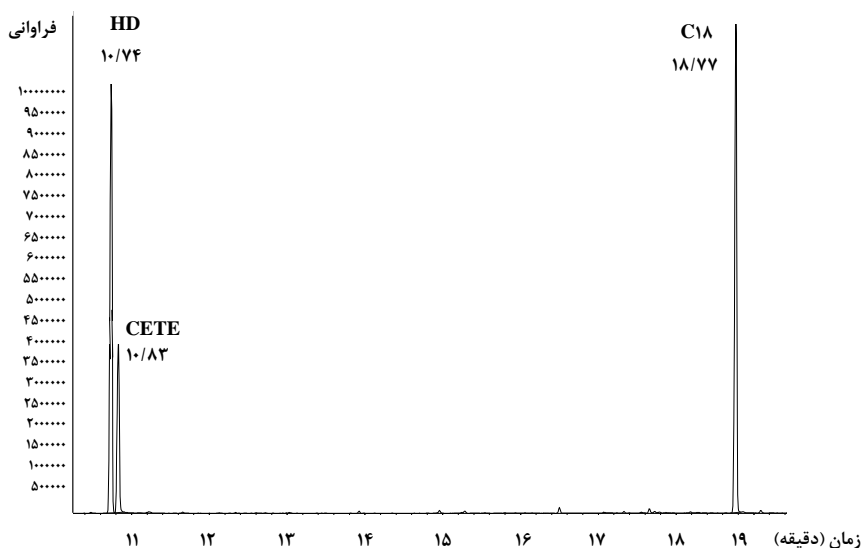
حامل بهره‌برداری شد. همچنین انرژی یونش در طیف‌سنج جرمی ۷۰ الکترون‌ولت، محدوده روبش ۴۰ تا ۶۰۰ amu و سرعت روبش نیز ۰/۳۸ ثانیه بوده است. جهت خشک نمودن نمونه‌های آبی پیش از مشتق‌سازی نیز از سانتریفوژ - تیخیرکننده مدل ۵۳۰۱ ساخت شرکت Eppendorf آلمان استفاده شد.

۳-۲. روش کار

ابتدا با افزودن ۰/۳۵ گرم دیدید پتاسیم به ۵۰ میلی‌لیتر آب و قرار دادن آن برای مدت ۵ دقیقه تحت جریان گاز ازن، میزان جذب ازن توسط آب با تیتراسیون یونید آزاد شده، محاسبه شد [۲۲]. برای تیتراسیون یونید آزاد شده، در یک آزمایش نوعی در حضور محلول نشانسته، ۱۶/۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵۷/۰ مولار تیوسولفات سدیم مصرف شد. نتایج این آزمایش که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام و سه بار تکرار شد، نشان داد که میانگین غلظت ازن در جریان خروجی دستگاه که توسط آب جذب و به مصرف اکسایش یدید رسیده معادل 12 ± 216 ppm بوده است.

۳-۱. خردل گوگردی

از آنجا که حلالیت خردل گوگردی در آب در حد ۰/۵ میلی‌مول در ۱۰۰ گرم آب در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد است



شکل ۳. کروماتوگرام حاصل از راندن نمونه استخراج شده خردل گوگردی (HD) از آب پس از افزایش اکتادکان (C18) به عنوان استاندارد داخلی. قله مشهود در ۱۰/۸۳ دقیقه مربوط به ۲- کلرو - ۲- هیدروکسی دی‌اتیل سولفید (CETE) است که محصول آبکافت جزئی خردل گوگردی می‌باشد.

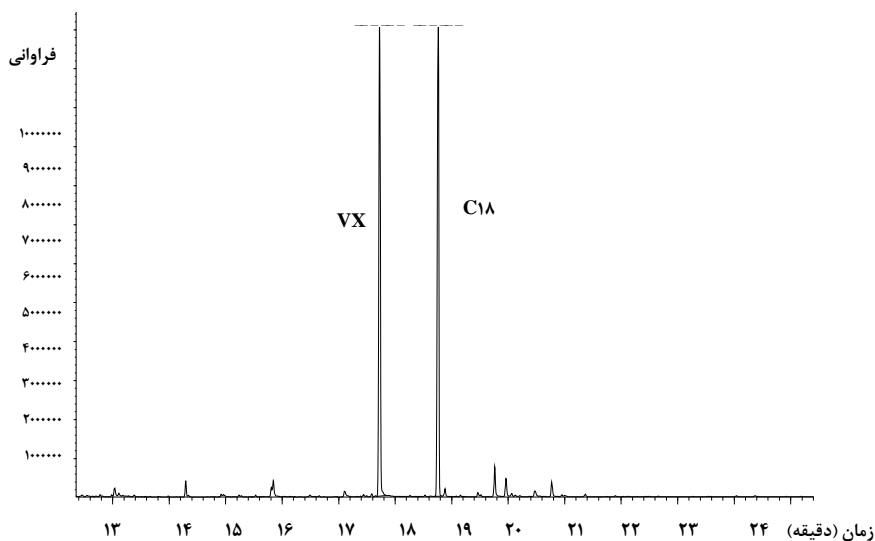
۲-۳-۲. VX

VX ($pK_a=9$) در آب حل شده و pH محلول را قلیایی می‌کند. با افزایش pH، حلالیت VX در آب به شدت کاهش یافته و آبکافت VX به آرامی آغاز می‌شود [۲۴]؛ به همین علت دو محلول با غلظت‌های ۰/۰۱ و ۰/۰۵ میلی‌مول در ۵۰ میلی لیتر محلول بافر ۰/۰۱ مولار پتاسیم دی هیدروژن فسفات و دی سدیم هیدروژن فسفات (pH=7) از VX تهیه و به ظرف گازشور به حجم ۲۵۰ میلی لیتر منتقل شد و پس از قراردادن سامانه در حمام آب ۲۴°C، جریان گاز (هوا و هوای دارای ازن) در سامانه برقرار گردید. در فواصل زمانی ۲ ساعت از سامانه نمونه‌برداری و پس از استخراج محلول آبی با یک میلی‌لیتر محلول (۰/۰۰۸۳ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر) اکتادکان در دی کلرومتان استخراج و پس از جداسازی فاز آلی، خشک کردن آن بر روی سولفات سدیم به دستگاه GC-MS تزریق و تغییر سطح زیر قله عامل در کروماتوگرام نسبت به سطح استاندارد داخلی مورد توجه قرار گرفت. کروماتوگرام نوعی نشان داده شده در شکل (۴)، از راندن نمونه استخراج شده VX از آب

پس از افزایش استاندارد داخلی در دستگاه GC-MS تهیه شده است.

۲-۳-۳. مشتق‌سازی

پس از استخراج مواد فرار و قابل استخراج از آب با دی کلرو متان، برای شناسایی مواد محلول، غیر قابل استخراج و غیر فرار، مشتق‌سازی انجام شد. برای تهیه مشتق تری‌متیل سیلیل از ترکیبات غیر فرار همچون اسیدها، پس از خشک کردن کامل آب با استفاده از سانتریفوژ - تبخیرکننده، با افزایش یک میلی‌لیتر دی کلرومتان و یک میلی‌لیتر معرف سیلیلاسیون و قرار دادن ظرف حاوی نمونه بر روی گرمکن با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۳۰ دقیقه مشتق‌سازی انجام شد. سپس با دمیدن گاز نیتروژن، نمونه تغلیظ و حجم آن به ۱۰۰ میکرو لیتر رسانده شد و در پایان با اضافه نمودن دی کلرومتان، حجم نمونه به ۷۰۰ میکرولیتر افزایش یافت و برای مطالعه و شناسایی اجزاء در GC-MS رانده شد.



شکل ۴. کروماتوگرام حاصل از راندن نمونه استخراج شده VX از آب پس از افزایش اکتادکان (C18) به‌عنوان استاندارد داخلی

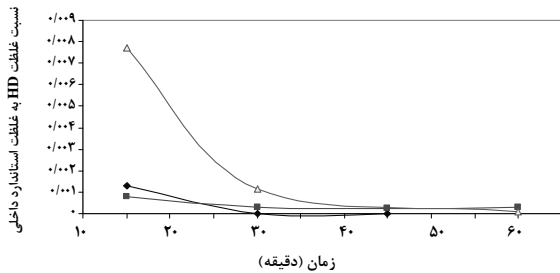
۳. نتایج و بحث

۳-۱. خردل گوگردی

در شکل (۵) روند تغییرات غلظت خردل در دو محلول آبی با غلظت های اولیه متفاوت بر حسب زمان آورده شده است. کاملاً مشهود است که هرچه غلظت آلودگی پایین تر باشد سرعت آبکافت و رفع آلودگی افزایش یافته و در مدت زمان کوتاه تری عامل از محیط حذف می گردد.

از آنجا که سرعت انحلال خردل گوگردی در آب کمتر از سرعت آبکافت آن است [۲۵]، با انحلال خردل در آب، آبکافت آن به سرعت پیش می رود. در واقع در ۱۵ دقیقه اول بعد از انحلال بیش از ۹۰٪ خردل دچار آبکافت می گردد. به همین دلیل برای مشاهده ی بهتر تاثیر هوادهی بر فرایند تخریب خردل در نمودار شکل (۵)، زمان آغاز ردیابی ۱۵ دقیقه پس از انحلال در نظر گرفته شده است.

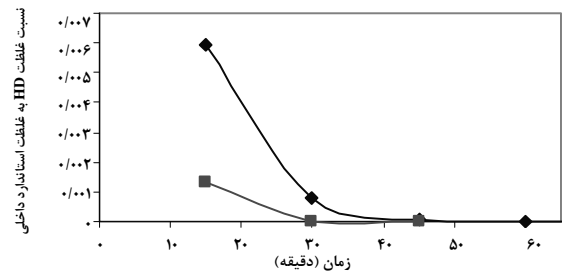
در ظرفی که هوادهی در آن انجام شده قابل ردیابی است. با اجرای این آزمون مشخص شد که هوادهی با هوای دارای گاز ازن تأثیر مثبتی بر رفع آلودگی خردل دارد.



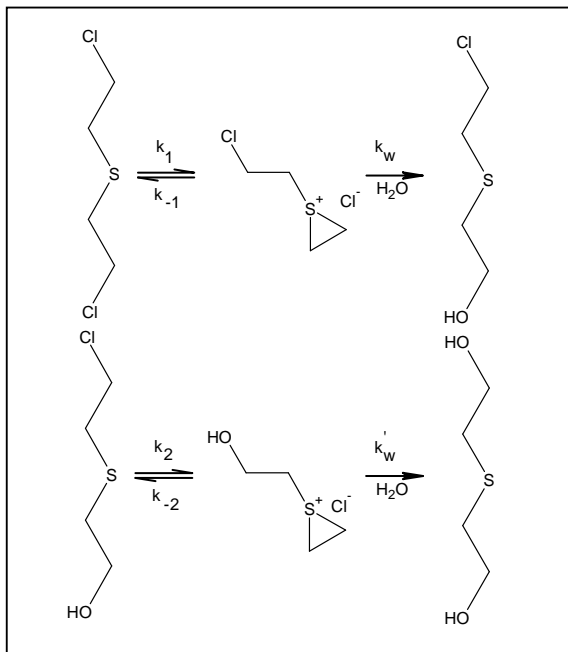
شکل ۶. تغییر میزان خردل محلول در آب (غلظت اولیه ۰/۱۶ میلی مول در ۱۰۰ میلی لیتر)، بدون هوادهی، (◆) با هوادهی و (■) با هوادهی با ازن دار (Δ)

۳-۱-۱. سرعت تخریب خردل گوگردی

پیش از این سازوکار و سرعت آبکافت خردل گوگردی بسیار مورد مطالعه قرار گرفته و سازوکار نشان داده شده در شکل (۷)، برای آبکافت آن ارائه و تأیید شده است [۲۶-۲۷]. ثابت سرعت آبکافت خردل در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و در مرحله جدا شدن نخستین اتم کلر نیز معادل 0.10 ± 0.155 بر دقیقه گزارش شده است [۲۶].



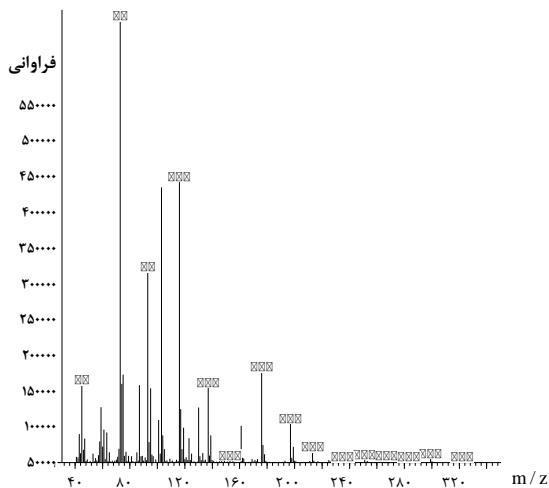
شکل ۵. تغییر میزان خردل محلول در آب به هنگام هوادهی با هوای حاوی گاز ازن. غلظت های اولیه عامل خردل ۰/۰۸ (■) و ۰/۱۶ (◆) میلی مول در ۱۰۰ میلی لیتر آب می باشد



شکل ۷. سازوکار آبکافت خردل گوگردی

در شکل (۶)، عملکرد فرایندهای رفع آلودگی مبتنی بر آبکافت بدون هوادهی، همراه با هوادهی و توام با هوادهی با هوای دارای گاز ازن به منظور رفع آلودگی آب از خردل گوگردی به میزان ۰/۱۶ میلی مول با یکدیگر مقایسه شده اند. همچنانکه در شکل (۶) مشاهده می شود کاهش میزان خردل در ظرفی که تحت هوادهی با هوای حاوی ازن قرار گرفته، مشابه حالتی است که هوادهی بدون ازن انجام شده است. در این دو وضعیت در ابتدا سطح خردل با سرعتی بیش از حالتی که در آن آب به صورت راکد و بدون هوادهی است، کاهش می یابد. همچنین مشهود است که سطح خردل بعد از ۴۵ دقیقه هوادهی با هوای واجد ازن به حدی کمتر از حد تشخیصی دستگام می رسد، در حالی که پس از ۶۰ دقیقه همچنان خردل

برای ردیابی برخی محصولات، مشتق تری‌متیل سیلیل آن تهیه و مشتق مولکول مورد نظر ردیابی شد. برای نمونه طیف جرمی مشتق تری‌متیل سیلیل ماده ۱ در شکل (۹) نشان داده شده است. مشخص است که برخی مواد تنها در مرحله‌ای از فرایند تشکیل شده و سپس به محصول دیگری تبدیل می‌شوند؛ از جمله ۲- کلرو - ۲' - هیدروکسی دی اتیل سولفید در مرحله‌ای تشکیل شده و در ادامه به سولفوکسید مربوطه تبدیل می‌شود. نکته عدم مشاهده، مواد حاصل از اکسایش همچون ۲- کلرو اتیل وینیل سولفوکسید و بیس (۲- کلرو اتیل) سولفوکسید در ظرفی که با هوای بدون ازن، هوادهی می‌شد، در بازه زمانی مورد مطالعه است.

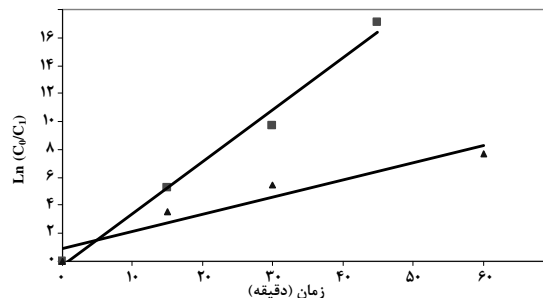


شکل ۹. طیف جرمی مشتق تری متیل سیلیل ماده ۱

محصول نهایی و اصلی آبکافت با و یا بدون هوادهی تیودی اتانول و به میزان بسیار کمتر ۲- کلرو - ۲' - هیدروکسی دی اتیل سولفید می‌باشد؛ در حالی که محصول نهایی و عمده آبکافت همراه با هوادهی با هوای دارای ازن بیس (هیدروکسی اتیل) سولفوکسید و به مقدار کمتر بیس (هیدروکسی اتیل) سولفون است.

توجه به ترکیبات ردیابی شده مشخص می‌نماید که مسیرهای مختلف تخریب خردل گوگردی شامل آبکافت، اکسایش و حتی انجام واکنش‌های حذفی در این فرایند طی شده و مواد گوناگون و متعددی در این فرایند به وجود آمده است که در این میان به جز تیودی اتانول که با افزایش اسید کلریدریک قابل تبدیل مجدد به عامل خردل گوگردی است، دیگر مواد به صورت غیر قابل بازگشت به مواد دیگری تبدیل

در این تحقیق ضمن ردیابی و آشکارسازی هر دو محصول آبکافت خردل یعنی ۲- کلرو - ۲' - هیدروکسی دی اتیل سولفید و تیودی اتانول، با توجه به دیگرام نشان داده شده در شکل (۸)، مشخص شد که سرعت آبکافت تک مولکولی خردل گوگردی به هنگام هوادهی با هوای دارای ازن در دمای ثابت ۲۴ درجه سانتی‌گراد معادل ۰/۳۷ و برای آبکافت بدون هوادهی ۰/۱۲ بر دقیقه محاسبه شد. چنانکه مشاهده می‌شود تطابق خوبی بین ثابت سرعت آبکافت گزارش شده در این بررسی با آنچه در منابع گزارش شده وجود دارد. همچنین مشخص شد که عملیات هوادهی، فرایند تخریب خردل را به میزان بیش از دو برابر تسریع می‌کند.



شکل ۸. نمودار لگاریتمی تغییرات سطح خردل به هنگام تماس با آب و با آب توام با هوادهی با هوای ازن دار، (■) با هوادهی با هوای ازن دار، ضریب زاویه: ۰/۳۷۰۸، عرض از مبدا: -۰/۳۲۷۵ و ضریب همبستگی: ۰/۹۸۷۷ و بدون هوادهی، (▲) ضریب زاویه: ۰/۱۲۲۸، عرض از مبدا: ۰/۹۵۶۱ و ضریب همبستگی: ۰/۹۲۳۶

۲-۱-۳ محصولات تخریب خردل گوگردی

محصولات فرایند آبکافت توام با هوادهی با هوای دارای گاز ازن که در این بررسی مورد شناسایی قرار گرفتند در جدول (۱)، معرفی شده است.

جدول ۱. محصولات فرایند آبکافت خردل گوگردی توام با هوادهی با هوای دارای گاز ازن

شماره	نام شیمیایی
۱	۲- کلرو - ۲' - هیدروکسی دی اتیل سولفید
۲	بیس (۲- کلرو اتیل) سولفوکسید
۳	بیس (هیدروکسی اتیل) سولفوکسید
۴	۲- کلرو اتیل وینیل سولفوکسید
۵	تیودی اتانول
۶	بیس (هیدروکسی اتیل) سولفون

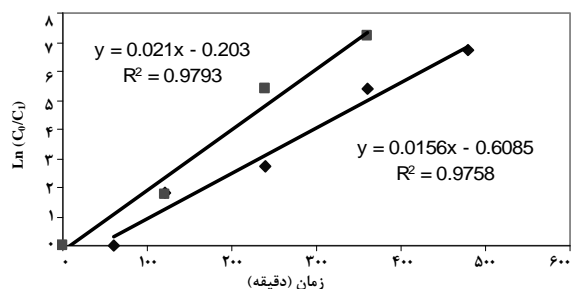
شده‌اند. در این میان گزارش‌هایی مبنی بر سمی بودن ترکیبات سولفون خردل منتشر شده [۲۸]، اما با توجه به اکسایش توام با آبکافت در این فرایند، احتمال تشکیل آن نیز از بین می‌رود. بنابراین روش آبکافت توام با هوادهی با هوای دارای ازن، می‌تواند به‌عنوان روشی در دسترس و قابل قبول برای رفع آلودگی آب‌ها و پساب‌های آلوده به خردل گوگردی مورد توجه قرار گیرد.

۳-۲. VX

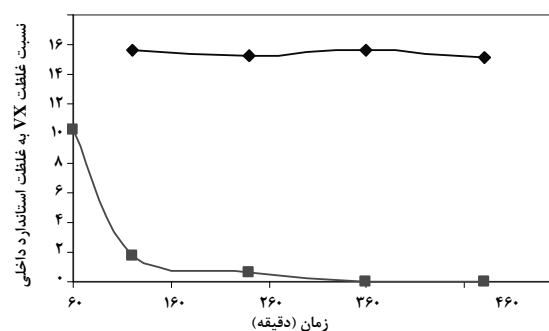
در شکل (۱۰)، عملکرد فرایندهای رفع آلودگی مبتنی بر آبکافت همراه با هوادهی و توام با هوادهی با هوای دارای گاز ازن به منظور رفع آلودگی آب از VX به میزان ۰/۰۵ میلی‌مول با یکدیگر مقایسه شده است.

همچنانکه در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود، کاهش میزان VX در ظرفی که تحت هوادهی با هوای حاوی ازن قرار گرفته بسیار سریع‌تر از حالتی است که هوادهی بدون ازن صورت گرفته است. در واقع هوادهی بدون ازن و اکسایش به تنهایی قادر به تخریب کامل VX نیست. پیش از این نیز بارها اشاره شده است که در عملیات رفع آلودگی VX، آبکافت نه تنها فرایندی کند و وابسته به pH است، بلکه اصولاً قادر به رفع آلودگی کامل عامل نیز نمی‌باشد [۲۹-۳۰].

در این تحقیق با ردیابی VX در فرایند آبکافت توام با اکسایش توسط ازن در دو غلظت متفاوت، سرعت تخریب عامل اندازه‌گیری شد. با توجه به دیاگرام نشان داده شده در شکل (۱۱)، مشخص شد که هرچند تاحدی دو خط موازی جلوه می‌کنند ولی غلظت عامل در سرعت تخریب آن مؤثر بوده و به همین دلیل محلول‌های آبی حاوی غلظت‌های متفاوت از عامل، با سرعت‌های گوناگون دچار تخریب می‌گردد. با اجرای این تحقیق سرعت تخریب VX به هنگام هوادهی با هوای دارای ازن در دمای ثابت ۲۴ درجه سانتی‌گراد حدود ۰/۰۲ بر دقیقه به دست آمد که بیش از صد برابر سرعت آبکافت بدون اکسایش VX است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که دمیدن گاز ازن به درون آب آلوده به VX، سرعت تخریب آن را تا یکصد برابر افزایش می‌دهد.



شکل ۱۱. نمودار لگاریتمی تغییرات مقدار VX در دو محلول متفاوت با غلظت‌های ۰/۰۱ (■) و ۰/۰۵ (◆) میلی‌مول در ۵۰ میلی‌لیتر محلول، بافر ۰/۰۱ مولار پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات و دی سدیم هیدروژن فسفات (pH=۷) به هنگام تماس با آب توام با هوادهی با هوای ازن‌دار



شکل ۱۰. تغییرات میزان VX در محلول به هنگام تماس با آب توأم با هوادهی (◆) و همراه با هوادهی با هوای ازن‌دار (■)

۳-۲-۲. محصولات تخریب VX

مواد حاصل از آبکافت VX [۲۹] و نیز محصولات حاصل از تماس مستقیم گاز ازن با این عامل قبلاً معرفی شده است [۱۸]. در این بررسی با به‌کارگیری سامانه طیف‌سنج جرمی و مطالعه مواد قابل استخراج با حلال دی کرومتان و نیز تهیه مشتق تری‌متیل سیلیل از باقیمانده محلول پس از تبخیر آب، موادی که در جدول (۲) به آنها اشاره شده، شناسایی شدند. البته ترکیبات متعدد و زیادی از این فرایند حاصل آمد که

۳-۲-۱. سرعت تخریب VX

سازوکار و سرعت آبکافت VX نیز همچون خردل گوگردی قبلاً مورد مطالعه قرار گرفته و گزارش‌های متعددی در این مورد منتشر شده است [۲۹]. در نتیجه انجام آزمایش‌های مختلف مشخص شده که در محلول‌های رقیق آبی از VX، در

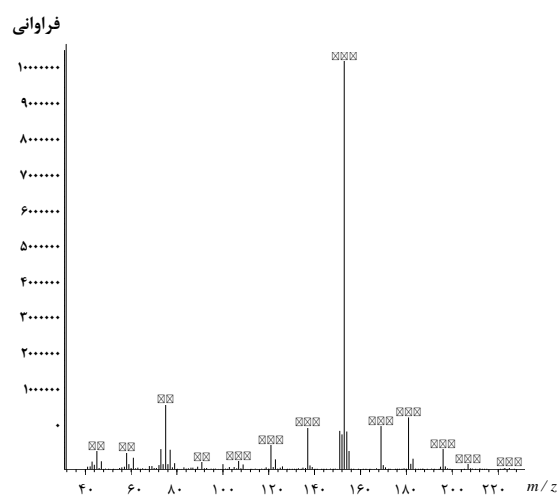
۵. مراجع

- [1] Rubin, M. B. "The History of Ozone, The Schonbein Period, 1839-1868"; Bull. Hist. Chem. 2001, 26, 40-56.
- [2] Hoigne, J.; Bader, H. "Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes"; Ozone Sci. Eng. 1979, 1, 73-85.
- [3] Reynolds, G.; Graham, N.; Perry, R.; Rice, R. G. "Aqueous Ozonation of Pesticides: A Review"; Ozone Sci. Eng. 1989, 11, 339-382.
- [4] Rice, R. G. "Applications of Ozone for Industrial Wastewater Treatment – A Review"; Ozone Sci. Eng. 1997, 18, 477-515.
- [5] Price, C. C.; Bullitt, O. H. "Hydrolysis and Oxidation of Mustard Gas and Related Compounds in Aqueous Solution"; J. Org. Chem. 1947, 12, 238-248.
- [6] Snelson, A.; Clark, D.; Brabets, R. "Fluorocarbon/Ozone and UV Decontamination Concept"; 1986, CRDEC-CR-87017, Aberdeen Proving Ground, Maryland. Abstract is Available in <http://stinet.dtic.mil/stinet>.
- [7] Snelson, A.; Taylor, K. "Decontamination by the Use of UV/Ozone"; Final Report C06577, Contract No. DAAG29-81-D-0100, 1981. U.S. Army Chemical Systems Laboratory, Aberdeen Proving Ground, Maryland. Quoted in Reference 18.
- [8] Brabets, R.; Clark, D.; Snelson, A. "Solubility of Ozone in Some Fluorocarbon Solvent"; J. Fluorine Chem. 1988, 41, 311-20.
- [9] Vig, J. R. "Ultraviolet-Ozone Cleaning of Semiconductor Surfaces"; In Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Science, Technology, Application; W. Kern Ed., Noyes Publication, USA, 1993, pp 233-273.
- [10] Bunnett, J. F. "Some Problems in the Destruction of Chemical Munitions, and Recommendations Toward Their Amelioration"; Pure & Appl. Chem. 1995, 67, 841-858.
- [11] Hitchman, M. L.; Spackman, R. A.; Yusta, F. J.; Morel, B. "A Feasibility Study of the Destruction of Chemical Weapons by Photocatalytic Oxidation"; Science & Global Security, 1997, 6, 205-237.
- [12] Cooper, J. F.; Balazs, G. B.; Lewis, P.; Hsu, P. C. "Application of Direct Chemical Oxidation to Demilitarization"; 1998 Global Demilitarization Symposium and Exhibition, May 11-14, UCRL-JC-130803, Lawrence Livermore National Laboratory, USA, 1998.
- [13] Ciambone, D. F.; Beard, C. L. "Ozone Methods for the Destruction of Chemical Weapons"; US Patent 5,430,228, 1995.
- [14] St. Onge, B.; Gurol, M. "Decontamination System for Chemical and Biological Agents"; WO 03/101498 A2, 2003.

بسیاری از آنها به علت در دسترس نبودن طیف جرمی استاندارد آنها، شناسایی نشدند. برای نمونه طیف جرمی مشتق تری متیل سیلیل ماده ۷ در شکل (۱۲) آمده است.

جدول ۲. محصولات فرایند تخریب VX در محلول آبی پس از هوادهی با هوای دارای گاز ازن

شماره	نام شیمیایی
۷	اتیل متیل فسفونیک اسید
۸	N,N- دی ایزوپروپیل فرامید
۹	O- اتیل S- وینیل متیل فسفونتیوات
۱۰	بیس (دی ایزوپروپیل آمینواتیل) دی سولفید
۱۱	S,O- دی اتیل متیل فسفونتیوات



شکل ۱۲. طیف جرمی مشتق تری متیل سیلیل ماده ۷

۴. نتیجه گیری

عوامل شیمیایی خردل گوگردی و VX به عنوان عوامل شاخص برای بررسی فرایند ازن زنی و رفع آلودگی آب و پساب های آلوده انتخاب و تخریب آنها از مسیرهای توام آبکافت و اکسایش با جریان گاز ازن مورد مطالعه قرار گرفت. با اجرای این تحقیق مشخص شد هر چند سرعت رفع آلودگی آب آلوده به خردل گوگردی به هنگام ازن زنی چندان تفاوتی با هوادهی بدون ازن ندارد ولی قادر به افزایش سرعت تخریب عامل عصبی VX می باشد. از سوی دیگر تخریب با ازن، فرایندی برگشت ناپذیر بوده و مواد حاصل از این عملیات مجدداً قابل تبدیل به عامل اصلی نمی باشند.

- [15] Centanni, M.A.; Subach, D. J.; McVey, I. F. "Ozone Containing Fluid System for Chemical and/or Biological Warfare Agents"; US Patent 7,186,375, 2007.
- [16] Sieke, R. W.; Lippke, G.; Krippendorf, A.; Haas, R.; Ludtke, S. "Destruction of Diphenylarsine Chloride (CLARKI) with Activated Ozone"; Environ. Sci. & Pollut. Res. 1998, 5, 199-201.
- [17] Herrmann, H. W.; Henins, I.; Park, J.; Selwyn, G. S. "Decontamination of Chemical and Biological Warfare (CBW) Agents Using an Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ)"; Physics & Plasmas 1999, 6, 2284-2289.
- [18] Wagner, G. W.; Bartram, P. W.; Brickhouse, M. D.; Connell, T.; Creasy, W. R.; Henderson, V. D.; Hovanec, J. W.; Morrissey, K. M.; Stuff, J. R.; Williams, B. "Reaction of VX and GD with Gaseous Ozone"; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2000, 1267-1272.
- [19] Tadros, M. E.; Tucker, M. D. "Formulations for Neutralization of Chemical and Biological Toxants"; US Patent 6,566,574 B1, 2003.
- [20] Sidell, F. R.; Patrick, W. C.; Dashiell, T. R.; "Jane's Chem-Bio Handbook", Jane's Information Group, Surrey, UK, 1999, p: 142.
- [21] Ledgard, J. "The Preparatory Manual of Chemical Warfare Agents"; 1st Ed., The Paranoid Publication Group, South Bend, IN, USA, (2003).
- [22] Masschelein, W. J. "Measurement of High Ozone Concentration in Gases by KI Titration and Monitoring by UV-Absorption"; Ozone Sci. Eng. 1998, 20, 489-493.
- [23] Sidell, F. R.; Patrick, W. C.; Dashiell, T. R.; "Jane's Chem-Bio Handbook", Jane's Information Group, Surrey, UK, 1999, p: 92.
- [24] Yang, Y. C.; Baker, J. A.; Ward, J. R. "Decontamination of Chemical Warfare Agents"; Chem. Rev. 1992, 92, 1729-1743.
- [25] Ward, J. R.; Seiders, R. P. "On the Activation Energy for the Hydrolysis of Bis-(2-chloroethyl)sulfide"; Thermochimica Acta 1984, 81, 343-348.
- [26] Bartlett, P. D.; Swain, C. G. "Kinetics of Hydrolysis and Displacement Reactions of β,β' -Dichloroethyl Sulfide (Mustard Gas) and of β -Chloro- β' -Hydroxydiethyl Sulfide (Mustard Chlorohydrin)"; J. Am. Chem. Soc. 1979, 71, 1406-1415.
- [27] Yang, Y. C.; Ward, J. R.; Wilson, R. B.; Burrows, W.; Winterle, J. S. "On the Activation Energy for the Hydrolysis of Bis(2-Chloroethyl)Sulfide. II"; Thermochim. Acta 1987, 114, 313-317.
- [28] Helfrich, O. B.; Reid, E. E. "Reactions and Derivatives of Dichloroethyl Sulfide"; J. Am. Chem. Soc. 1920, 42, 1208-1232.
- [29] Yang, Y. C.; Szafraniec, L. L.; Beaudry, W. T.; Rohrbugh, D. K.; Procell, L. R.; Smuel, J. B. "Autocatalytic Hydrolysis of V-Type Nerve Agents"; J. Org. Chem. 1996, 61, 8407-8413 .
- [30] Yang Y. C. "Chemical Detoxification of Nerve Agent VX"; Acc. Chem. Res. 1999, 32, 109-115.