



Wybrane sposoby odkażania związków chemicznych objętych Konwencją o zakazie broni chemicznej

PAWEŁ SURA, STANISŁAW POPIEL

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, pawel.sura@wat.edu.pl; stanislaw.popiel@wat.edu.pl

Streszczenie. Odkażanie to całokształt procesów fizykochemicznych prowadzących do całkowitej neutralizacji lub osłabienia właściwości toksycznych substancji trujących. W literaturze wskazywanych jest wiele sposobów prowadzenia likwidacji skażeń, w tym także coraz więcej przez zastosowanie nowatorskich metod. Dotychczas znane i wykorzystywane odkażalniki zostały szczegółowo przebadane z punktu widzenia ich oddziaływania z bojowymi środkami trującymi (BST), zwłaszcza w celu zbadania kinetyki i identyfikacji powstających produktów reakcji. Jednak wraz z rozszerzeniem Konwencji o zakazie broni chemicznej o nowe substancje, czyli związki serii „A” (tzw. nowiczoki), zweryfikowaniu podlega ich oddziaływanie z dostępnymi odkażalnikami. Z drugiej strony, równie ważnej, nowe substancje znajdują zastosowania odkażające, dlatego też kluczowe wydaje się ich kompleksowe przebadanie w zakresie oddziaływania na substancje toksyczne. W tej pracy dokonano przeglądu wybranych sposobów odkażania bojowych środków trujących, podając przy tym eksperymentalne wyniki przeprowadzonych badań. Główny wysiłek skupiono na omówieniu najważniejszych znanych dotychczas substancjach odkażających, a ponadto zwrócono uwagę na nowe sposoby odkażania, które nie zostały jeszcze wprowadzone do powszechnego użycia, a jedynie dokonano laboratoryjnego sprawdzenia możliwości ich zastosowania jako odkażalnika.

Słowa kluczowe: bojowe środki trujące, likwidacja skażeń, odkażalniki, chemia analityczna

DOI: 10.5604/01.3001.0054.3683

1. Wprowadzenie

Zagrożenie użycia broni chemicznej lub wystąpienie skażenia z powodu zalegających w ziemi lub morzach i oceanach amunicji chemicznej z czasów II wojny światowej jest wciąż bardzo wysokie. Pomimo starań państw-stron Konwencji o zakazie prowadzenia badań, produkcji, składowania i użycia broni chemicznej

oraz o zniszczeniu jej zapasów (ang. *Chemical Weapons Convention* — CWC) [1] nie udało się całkowicie wyeliminować możliwości, że substancje toksyczne mogą być użyte do zamachu na ludzkie życie. Co więcej zastosowanie nowych, dotychczas mało znanych i silnie trujących substancji chemicznych do próby otrucia podwójnego agenta Siergieja Skripala oraz jego córki w 2018 r., a także późniejszy (2020 r.) zamach na rosyjskiego opozycjonistę Aleksieja Nawalnego doprowadziły do pierwszego w historii Konwencji jej rozszerzenia o związki serii „A”, czyli tzw. nowiczoiki [2].

Konwencję o zakazie broni chemicznej ratyfikowały 193 państwa z całego świata, a Izrael jedynie ją podpisał, ale nie ratyfikował. W związku z tym państwa-strony Konwencji przystąpiły do utylizacji swoich zapasów amunicji chemicznej, co finalnie doprowadziło do ich całkowitego zniszczenia w lipcu 2023 roku [3]. Jak się jednak okazuje, unieszkodliwianie broni chemicznej jest procesem bardzo kosztownym i czasochłonnym, a dodatkowo powstające produkty odkażania, nawet pomimo utraty właściwości toksycznych, nadal mogą być szkodliwe dla ludzi i środowiska. Co więcej, wykorzystanie odkażalników na bazie wody jako rozpuszczalnika generuje znacznie większe ilości odpadów niż początkowa ilość bojowego środka trującego. Stąd też potrzeba udoskonalenia procesu odkażania przez wprowadzenie do użytku skuteczniejszych odkażalników lub zastosowanie innych technik niszczenia broni chemicznej, np. różnych metod spalania [4].

W Polsce zagrożenie bronią chemiczną może mieć dwa zasadnicze źródła: amunicja chemiczna zatopiona w Morzu Bałtyckim oraz niewybuchy wydobywane z ziemi pozostałe po działaniach wojennych. Innym źródłem może być nielegalne użycie broni chemicznej przez państwa łamiące prawo międzynarodowe. Nie należy lekceważyć żadnego z wymienionych tu aspektów, ponieważ wszystkie opisane przypadki mogą doprowadzić do uwolnienia bojowych środków trujących (BST) i w rezultacie wywołania skażeń w mniejszej lub większej skali. Brak specjalistycznych zasobów umożliwiających likwidację skażeń może nieść ze sobą katastrofalne skutki.

Pojęcie „tykającej bomby ekologicznej”, jak coraz częściej nazywa się broń chemiczną zatopioną w Bałtyku, wynika z tego, że z powodu wysokiego stopnia skorodowania pojemników i amunicji wypełnionej substancjami trującymi dochodzi do uwolnienia BST, co powoduje skażenie środowiska morskiego. Decyzję o zatopieniu pozostałej po II wojnie światowej amunicji podjęto na konferencji w Poczdamie w 1945 r., zatopień dokonywano głównie w latach 1945–1948, a także później. Główne rodzaje zatapianej amunicji chemicznej to pociski artyleryjskie, bomby lotnicze oraz inne pojemniki zawierające BST. Główne miejsca zatopień to: Głębia Gotlandzka, Głębia Bornholmska oraz cieśniny: Skagerrak i Mały Bełt. Szacuje się, że na terenie Morza Bałtyckiego zatopiono około 50 tys. ton amunicji chemicznej, z czego około 15 tys. ton mogą stanowić bojowe środki trujące [5]. Decyzja ta wynikała z faktu, że unieszkodliwianie substancji trujących było bardzo kosztowne, a państwa z gospodarką osłabioną w wyniku wojny nie mogły sobie pozwolić na zbyt duże wydatki.

Obecnie trwają mozolne prace mające na celu ustalenie dokładnej lokalizacji miejsc zatopień oraz badania wpływu substancji trujących i ich produktów rozkładu na środowisko (w tym organizmy) wodne.

Przypadków odnajdywania niewybuchów wypełnionych bojowymi środkami trującymi na terytorium Polski jest na szczęście niewiele. Do ich ujawnienia dochodzi najczęściej w trakcie prac budowlanych, ziemnych lub nawet podczas spacerów w lesie. O ile unieszkodliwianiem odnalezionej broni konwencjonalnej zajmują się Patrole Rozminowania Wojska Polskiego, o tyle przedmioty niebezpieczne podejrzewane o to, że są elaborowane substancjami trującymi z grupy BST, wymagają zaangażowania wyspecjalizowanych wojsk chemicznych. W ramach realizowanych przedsięwzięć pobiera się próbki materiału skażonego, które trafiają do laboratoriów analitycznych zajmujących się identyfikacją czynników rażenia broni chemicznej. Takie laboratoria w Polsce znajdują się m.in. w Wojskowej Akademii Technicznej oraz w Centralnym Ośrodku Analizy Skażeń.

2. Analiza literaturowa z zakresu likwidacji skażeń wywołanych substancjami zaliczanymi do BST

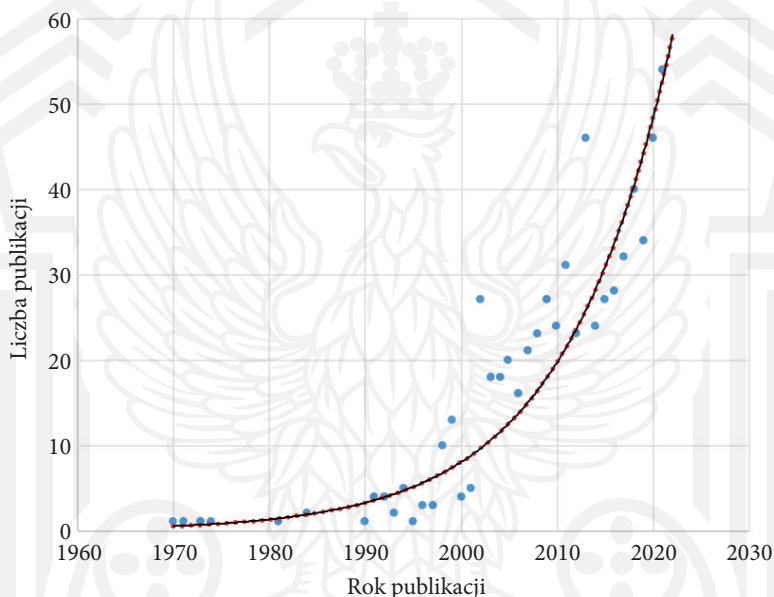
Aktualny stan wiedzy na temat kinetyki i identyfikacji produktów odkażania BST jest bardzo obszerny. Na rysunku 1 przedstawiono liczbę publikacji w latach 1970–2022 dotyczących odkażania bojowych środków trujących. Jak widać, liczba opublikowanych prac stale rośnie, co wskazuje na zwiększające się zainteresowanie wskazanym obszarem. Opisywane badania dotyczą głównie kinetyki prowadzonych reakcji odkażania lub zastosowania innowacyjnych metod odkażania.

Znaczący postęp w prowadzeniu procesu likwidacji skażeń wynika z potrzeby poszukiwania nowych, skuteczniejszych i szybszych sposobów odkażania bojowych środków trujących. Doprowadziło to do prac nie tylko nad nowymi odkażalnikami, lecz także zastosowania nowoczesnych technik, takich jak fotodekontaminacja czy wykorzystanie substancji zaliczanych do nanotechnologii. Nadal jednak nie ma uniwersalnej metody odkażania, która znalazłaby zastosowanie dla wszystkich substancji chemicznych objętych Konwencją o zakazie broni chemicznej i prowadziła do otrzymania całkowicie bezpiecznych produktów rozkładu, a przy tym reakcja ta zachodziłaby natychmiastowo.

Idealny odkażalnik powinien mieć następujące cechy, które łącznie stanowić będą o jego jakości i przydatności w procesie odkażania bojowych środków trujących:

- reakcja odkażania powinna przebiegać szybko i prowadzić do otrzymania substancji pozbawionych właściwości toksycznych;
- odkażalnik powinien reagować ilościowo z substancją odkażaną, tak aby można było przewidzieć jego niezbędną ilość do całkowitego unieszkodliwienia substancji niebezpiecznej;

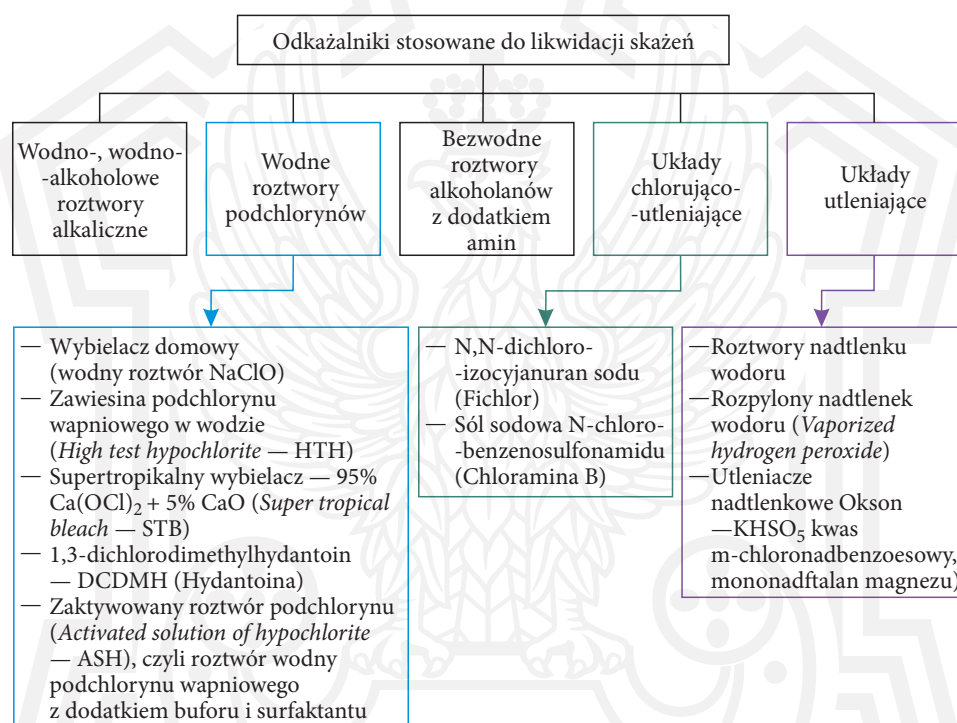
- odkażalnik powinien mieć możliwość bezpiecznego transportowania oraz być stabilny podczas przechowywania, co ma zapewnić możliwość użycia w każdym czasie;
- odkażalnik nie powinien wchodzić w reakcję z urządzeniami ani powodować korozji pojemników, w których się go przechowuje i/lub używa;
- odkażalnik powinien być stosunkowo tani i łatwy w przygotowaniu.



Rys. 1. Liczba publikacji dotyczących tematyki odkażania bojowych środków trujących w latach 1970–2022
Źródło: wyszukiwania dla frazy „CWA” + „Decontamination” w bazie SCOPUS

Stosowane do likwidacji skażeń odkażalniki można podzielić ze względu na ich charakter działania, prowadzący do otrzymania określonych produktów odkażania zgodnie z dominującym kierunkiem reakcji chemicznej (rys. 2). Wodne lub wodno-alkoholowe roztwory alkaliczne powodują głównie hydrolizę bojowego środka trującego. Są to odkażalniki o prostym składzie chemicznym, ale szybkość reakcji hydrolizy jest większa w porównaniu reakcji BST z wodą lub wilgocią z powietrza. Wodne roztwory podchlorynów działają utleniająco i/lub chlorująco — przez wytworzenie kwasu chlorowego(I). Najczęściej stosowanymi odkażalnikami tego typu są podchloryn sodu i podchloryn wapnia. Alkoholany (np. etanolan sodu) powodują reakcję substytucji i/lub eliminacji. Katalizatorami reakcji alkoholanów z BST są aminy (np. dietylenotriamina — DETA), które znacząco wpływają na kinetykę reakcji. Układy chlorująco-utleniające, zgodnie z nazwą, mogą zarówno utleniać, jak i chlorować dany środek trujący, natomiast układy utleniające powodują wyłącznie

reakcją utleniania. Do najbardziej znanych przedstawicieli tej grupy należą chlora-mina B oraz chlora-mina T, a także nadtlenek wodoru i utleniacze nadtlenkowe. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe odkażalniki, dla których pomimo podobnego charakteru działania składy poszczególnych mieszanin się różnią. Spowodowane jest to różnymi substancjami aktywnymi w danym odkażalniku.



Rys. 2. Podział odkażalników ze względu na charakter ich działania

Źródło: opracowano na podstawie: [6, 7]

Właściwy dobór odkażalnika zależy od wielu czynników, które warunkują końcową skuteczność procesu likwidacji skażeń. Zaliczyć do nich można m.in.:

- dostępność odkażalnika;
- dostęp do wody, ponieważ wiele odkażalników wymaga sporządzenia roztworu wodnego;
- warunki środowiskowe, w tym w szczególności temperatura i otoczenie;
- rodzaj odkażanego środka trującego;
- wielkość obszaru, obiektu, na którym prowadzona będzie likwidacja skażeń;
- dostępność urządzeń i instalacji do dyspersji odkażalnika.

2.1. Przegląd wybranych odkaźników

Odkażalniki zawierające alkoholany powstają w reakcji odpowiedniego alkoholu z metalem (najczęściej jest to sód). Reakcja syntezy tego odkaźnika przebiega zgodnie z równaniem (1):



Reakcja ta jest silnie egzotermiczna, dodatkowo wydziela się gazowy wodór, stąd należy zachować szczególne warunki bezpieczeństwa podczas prowadzenia syntezy.

Inną metodą otrzymywania alkoholany metali alkalicznych jest rozpuszczenie odpowiedniego wodorotlenku w bezwodnym alkoholu, zgodnie z równaniem (2):



Otrzymany w ten sposób roztwór etanolanu sodu w etanolu jest gęstą cieczą o mlecznej barwie, która z czasem żółknie. Zmiana barwy świadczy o rozkładzie odkaźnika i częściowym zmniejszeniu jego zdolności odkażających.

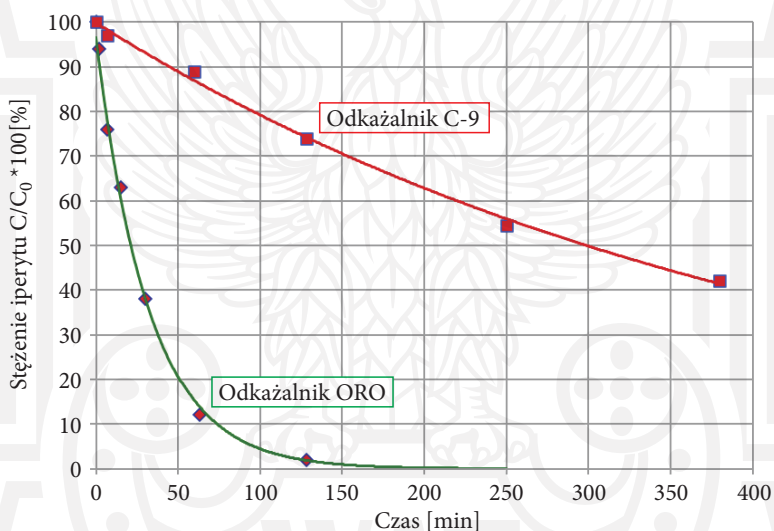
Najbardziej znanymi przedstawicielami tej grupy odkaźników są DS-2 (czyli *decontamination solution* nr 2) opracowany w Stanach Zjednoczonych, a także odkaźniki ORO lub C-9, które powstały w Polsce. We wszystkich czynnikiem aktywnym jest alkoholany sodu, jednak różnią się rodzajem alkoholu, z którego zostały otrzymane. Warto zwrócić uwagę na fakt, że dietylenotriamina, która stanowi katalizator reakcji alkoholany z bojowym środkiem trującym, znajduje się tylko w DS-2 i ORO, co znacząco poprawia ich jakość. Do odkaźnika C-9 nie została ona dodana w czasie jego opracowywania ze względu na panujące wówczas w Polsce embargo w okresie stanu wojennego, co doprowadziło do znacznego pogorszenia skuteczności działania tego odkaźnika. W tabeli 1 zestawiono składy chemiczne odkaźników: DS-2, ORO i C-9.

TABELA 1

Przykłady odkaźników otrzymanych na bazie alkoholany

Składnik odkaźnika	DS-2	ORO	C-9
Sód (Na)	2	2	4
Etanol	—	28	—
2-metoksyetanol	28	—	—
2-etoksyetanol	—	—	66
2-aminoetanol	—	25	30
Dietylenotriamina (DETA)	70	45	—

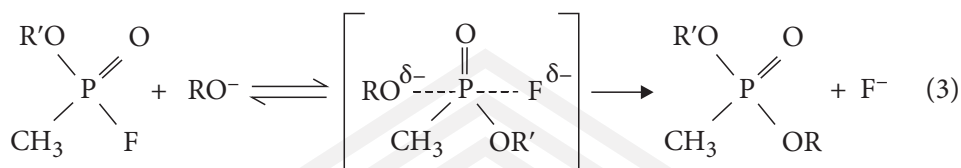
W artykule opublikowanym w 2001 roku [8] porównano kinetyki odkażania iperytu siarkowego za pomocą odkażalników ORO i C-9 prowadzone w temperaturze $(-20)^{\circ}\text{C}$ (rys. 3). Jest to dość niska temperatura, jednak nawet w takich warunkach odnotowano, że ORO jest znacznie skuteczniejsze w przypadku odkażania iperytu siarkowego w porównaniu do skuteczności C-9. Czas połowicznego zaniku iperytu w przypadku ORO wynosi 22 min, a odkażalnik C-9 dopiero po około 300 minutach obniża stężenie początkowe iperytu o połowę, nie nadaje się więc do jego odkażania. Dla celów wojskowych przyjmuje się 30-minutowy czas reakcji odkażania, po czym zmywa się odkażalnik z powierzchni, a następnie kontroluje jakość przeprowadzonego procesu za pomocą detektorów skażeń. W przypadku gdy nadal występuje skażenie, cały proces odkażania prowadzi się od początku.



Rys. 3. Porównanie kinetyki odkażania iperytu siarkowego za pomocą odkażalników ORO i C-9 [8]

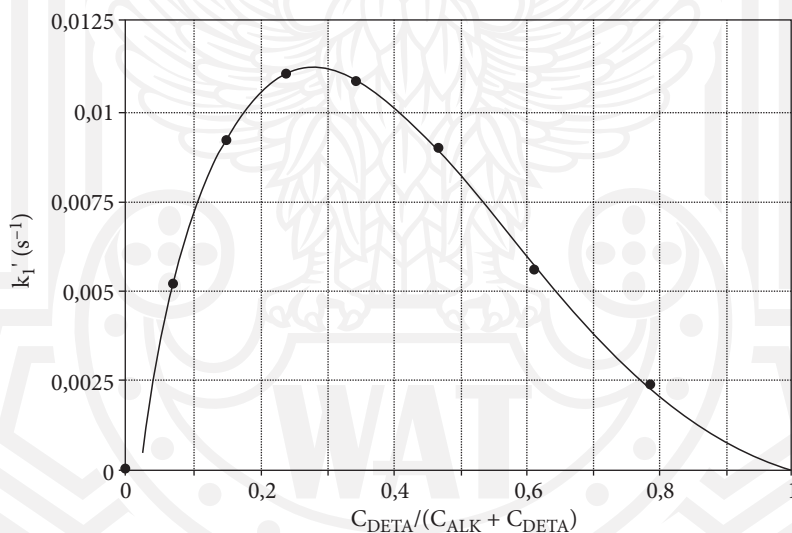
Przykład przedstawiony na rysunku 3 pośrednio obrazuje wpływ obecności katalizatora reakcji (lub jego braku) w przypadku zastosowania alkoholów jako odkażalnika. Pomiędzy odkażalnikami ORO i C-9 różnica w kinetyce reakcji wynika z ich składu, a przede wszystkim z braku lub obecności dietylenotriaminy.

Na kinetykę reakcji odkażania oprócz dodatku katalizatora ma wpływ również jego ilość. Reakcja odkażania somanu za pomocą alkoholu przebiega zgodnie z równaniem (3). Związki fosforoorganiczne w reakcji z alkoholami ulegają substytucji.



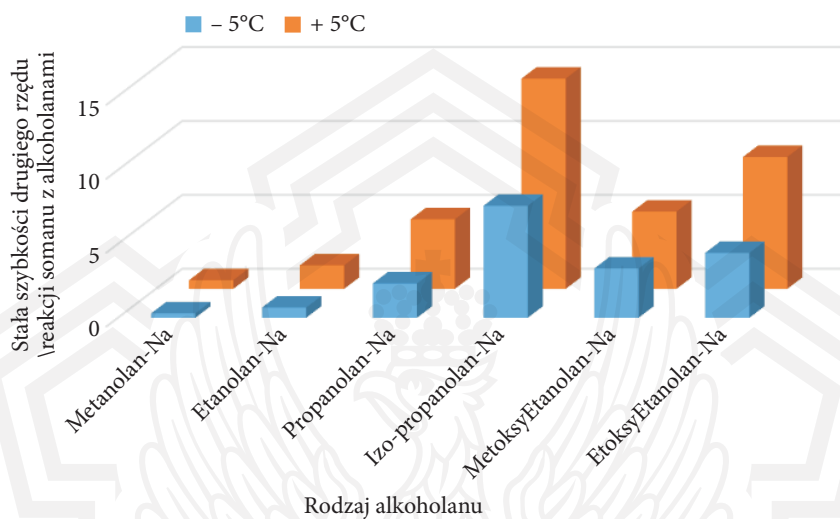
R-ethy, R'-1,2,2-trimethylpropyl

Na rysunku 4 przedstawiono zależność szybkości reakcji odkażania somanu od stężenia katalizatora, w tym przypadku przedstawionego w postaci ułamka mowego. Największą szybkość reakcji osiąga się dla około 30% udziału katalizatora w mieszaninie alkoholan-katalizator [9], czyli stężenie DETA powinno być ok. trzykrotnie mniejsze niż stężenie alkoholanu. Powyżej tego stężenia katalizatora szybkość reakcji spada, co może być spowodowane zmniejszeniem stężenia alkoholanu w mieszaninie. Wobec tego również skład ilościowy odkażalnika wymaga optymalizacji w celu otrzymania zakładanych efektów odkażania.

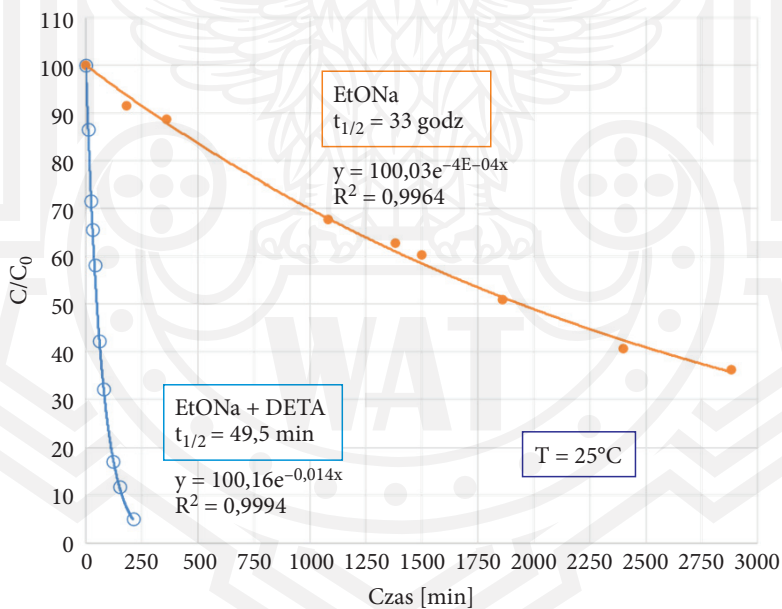


Rys. 4. Kinetyka reakcji odkażania somanu w funkcji ułamka molowego katalizatora [9]

Na rysunku 5 przedstawiono wpływ rodzaju alkoholu zastosowanego do wytworzenia alkoholanu, a także samego alkoholu jako składowej odkażalnika w reakcji odkażania somanu dla temperatur (-5) i +5°C. W tym przypadku najszybsze odkażanie następowało wtedy, gdy alkoholan utworzono na bazie alkoholu izopropylowego.



Rys. 5. Wpływ rodzaju zastosowanego alkoholanu na kinetykę reakcji odkażania somanu [9]



Rys. 6. Porównanie kinetyki odkażania iperytu azotowego za pomocą etanolanu sodu z dodatkiem i bez dodatku dietylenotriaminy (DETA) jako katalizatora w temperaturze 25°C [10]

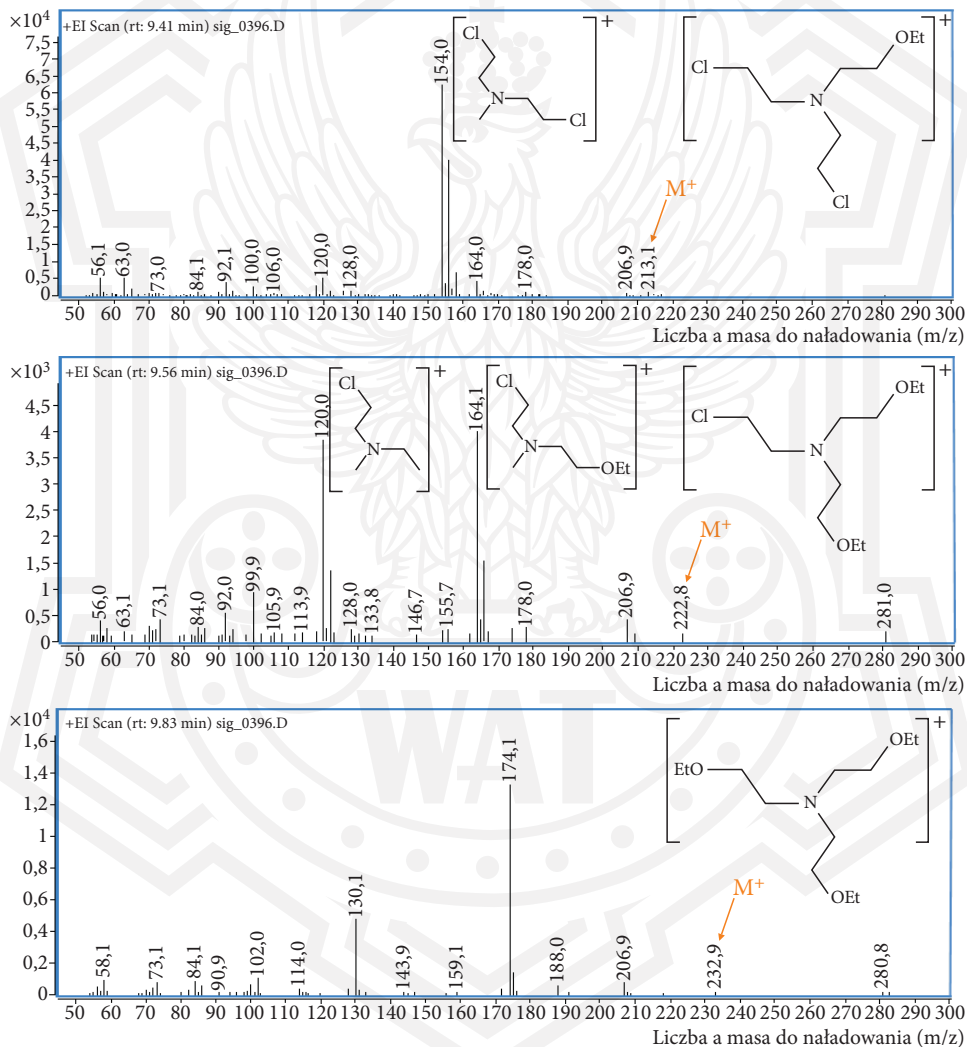
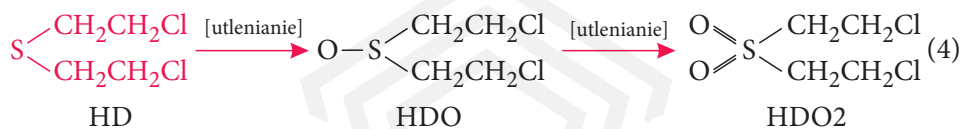
Jak wspomniano wcześniej, dodatek katalizatora zwiększa szybkość reakcji odkażania, co ma miejsce również w przypadku odkażania iperytu azotowego (HN-3) za pomocą etanolanu sodu z dodatkiem dietylenotriaminy. Na rysunku 6 porównano szybkość reakcji odkażania HN-3 z odkażalnikiem na bazie alkoholany z dodatkiem i bez dodatku katalizatora. Z przedstawionych na rysunku danych wynika, że dodatek aminy powoduje zanik tego środka trującego prawie 40-krotnie szybciej niż w przypadku odkażalnika niezawierającego katalizatora. Jednak czas połowicznego rozkładu HN-3 nawet z dodatkiem dietylenotriaminy wynosi ok. 50 min, co sprawia, że alkoholany z dodatkiem dietylenotriaminy i bez takiego dodatku nie są odpowiednimi odkażalnikami dla iperytu azotowego [10].

Przyczyną tak małej szybkości reakcji iperytu azotowego jest jej przebieg w kierunku substytucji, a nie eliminacji, jak to ma miejsce np. w przypadku iperytu siarkowego. Reakcja substytucji HN-3 z alkoholami przebiega trójstopniowo — atomy chloru na poszczególnych „gałęziach” chloroetylowych są zastępowane grupami etoksyłowymi pochodzącymi z odkażalnika. Taki przebieg reakcji udowodniono podczas badań [10], co potwierdzono widmami mas zebranymi dla poszczególnych etapów odkażania iperytu azotowego (rys. 7).

W chemii organicznej przewiduje się, że reakcja chloroorganicznych związków z alkoholami może przebiegać w trzech kierunkach, czyli substytucji, eliminacji i hydrolizy (gdy w środowisku reakcji są niewielkie ilości wody). Teoretycznie możemy przewidywać różne przebiegi reakcji chemicznych, jednak dopiero ich doświadczalne zweryfikowanie daje rzeczywisty obraz tego, jakim reakcjom ulega dany związek chemiczny. Taka sytuacja ma miejsce w przypadku iperytu siarkowego (HD). Wspomniane we wcześniejszych rozważaniach soman i iperyt azotowy z alkoholami reagują zgodnie z mechanizmem reakcji substytucji, a iperyt siarkowy w tych warunkach ulega głównie reakcji eliminacji, tworząc sulfid diwinylowy [11]. Reakcjami pobocznymi w tym przypadku są reakcje hydrolizy, gdy w układzie znajdzie się nawet niewielka ilość wody lub wilgoć z powietrza, a także w bardzo nieznacznym stopniu substytucja, która zachodzi prawdopodobnie pod wpływem obecnego w roztworze etanolu.

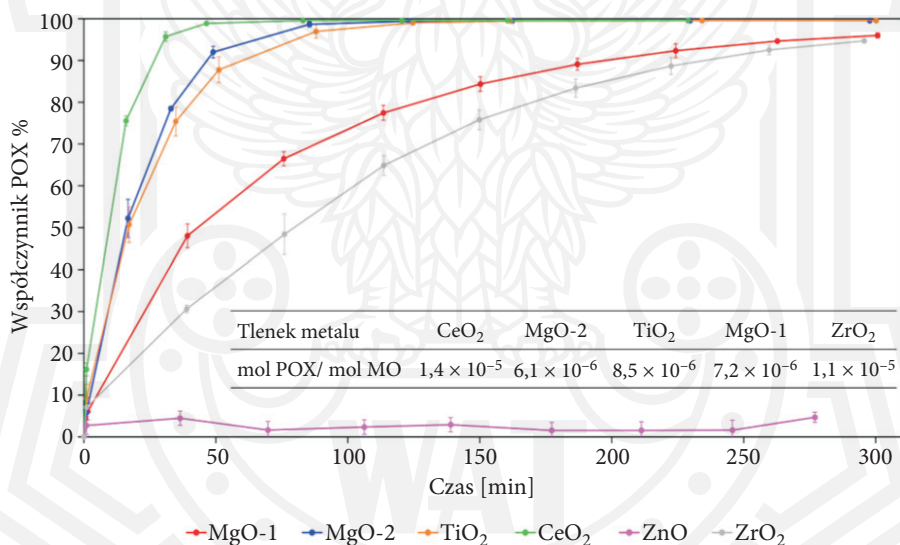
Iperyty siarkowy może ulegać również reakcjom utleniania, które także są sposobem odkażania środków trujących. Zastosowanie łagodnych utleniaczy (np. nadtlenu wodoru) w reakcji z iperytem siarkowym powoduje powstanie jego sulfotlenku. Reakcja ta jest odwracalna, co oznacza, że odkażanie HD sposobem łagodnego utleniania nie jest skuteczne z punktu widzenia procesu likwidacji skażeń, ponieważ powstający sulfotlenek iperytu (HDO) w wolnym procesie uwalnia tlen — w wyniku czego odtwarza się iperyt [12]. Dopiero reakcja z silniejszymi utleniaczami (np. nadmanganian potasu lub mononadsiarczan potasu) prowadzi do otrzymania sulfonu iperytu siarkowego (HDO₂) [13]. Ta reakcja również nie jest korzystna z punktu widzenia wojskowego, ponieważ sulfon także ma właściwości nekrozujące.

Reakcje iperytu siarkowego z utleniaczami przebiegają zgodnie z równaniem (4).



Rys. 7. Zestawienie widm mas produktów odkażania iperytu azotowego powstających podczas poszczególnych etapów reakcji z etanolem sodu [10]

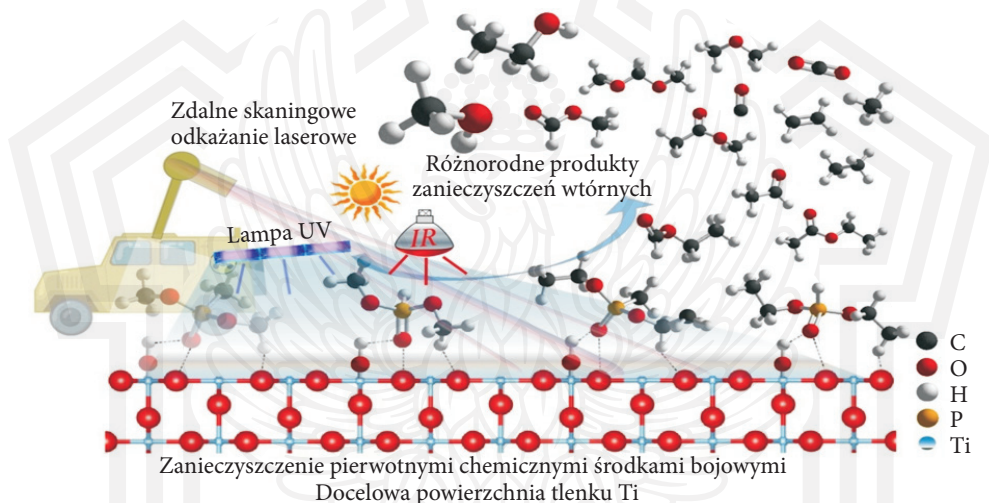
Kolejnym podejściem do tematu neutralizacji bojowych środków trujących jest zastosowanie odkażalnika utworzonego na bazie nanocząstek tlenków metali. Zagadnienie to nabiera coraz większego znaczenia, ponieważ zwykle sorbenty są zdolne jedynie do adsorpcji substancji trującej bez jej odkażenia. Nanocząstki z kolei oprócz sorpcji mają również zdolność do rozkładania związków toksycznych. W publikacji Denet i współpr. [14] przebadano kilka tlenków metali (MgO , TiO_2 , CeO_2 , ZnO i ZrO_2) pod kątem kinetyki dekontaminacji paraoksonu (POX) — symulanta VX o zmniejszonych właściwościach toksycznych, a także bakterii Gram-ujemnych i Gram-dodatnich jako symulantów broni biologicznej. W wyniku badań zauważono, że tlenki: magnezu(II), tytanu(IV) i ceru(IV) wykazują największą szybkość reakcji odkażania paraoksonu, ponieważ rozkładają tę substancję całkowicie w ciągu dwóch godzin (rys. 8). Ponadto MgO wykazuje najbardziej rokuszące właściwości odkażające substancji biologicznych, a jego skuteczność może wynikać z faktu, że ma najmniejszy rozmiar cząstek i największą powierzchnię właściwą.



Rys. 8. Kinetyka rozkładu paraoksonu (200 $\mu\text{mol/L}$ w izopropanolu) zmieszanego z 200 mg nanocząstek tlenku metalu [14]

W innym rozwiązaniu [15] w celu zwiększenia bezpieczeństwa personelu odpowiedzialnego za prowadzenie likwidacji skażeń skupiono wysiłek na opracowaniu procesu odkażania prowadzonego na odległość. Wykorzystano do tego celu metodę fotodekompozycji symulantów związków fosforoorganicznych umieszczonych na powierzchni płytki tytanowej pokrytej dodatkowo tlenkiem tytanu (rys. 9).

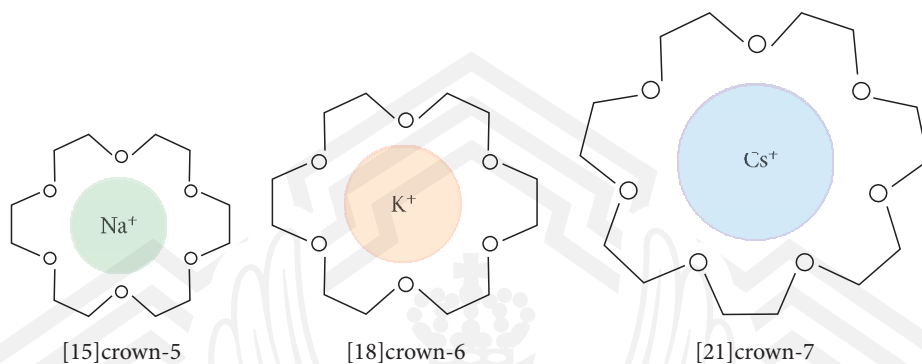
W tym przypadku zastosowano impulsowe promieniowanie UV (lasera Nd-YAG o długości fali 266 nm). W wyniku przeprowadzonych badań potwierdzono skuteczność odkażania za pomocą promieniowania UV, a wykorzystując technikę chromatografii gazowej i spektrometrii mas, zidentyfikowano produkty reakcji w postaci prostych cząsteczek takich jak: metanol, etanol, tlenek i ditlenek węgla oraz metan.



Rys. 9. Schemat procesu fotodekontaminacji symulantów związków fosforoorganicznych z powierzchni Ti/TiO₂ przy użyciu promieniowania UV [15]

Duże nadzieje związane są z zastosowaniem eterów koronowych jako katalizatorów reakcji odkażania, gdzie czynnikiem aktywnym odkażalnika może być np. wodorotlenek sodu czy etanolan sodu. Etery koronowe to etery cykliczne, które zawierają kilka (np. 4, 5 lub więcej) atomów tlenu w pierścieniu, oddzielonych od siebie dwoma atomami węgla (-O-C-C-O-). Ogólny wzór eterów koronowych ma postać (-OCH₂CH₂-)_n. Ich nazwy są skomplikowane, dlatego powszechnie używa się zapisów umownych, np. 18-korona-6 to związek, którego pierścień utworzony jest z 18 atomów, z czego 6 atomów tlenu [16] (rys. 10).

Etery koronowe mogą rozpuszczać się zarówno w cieczach polarnych, jak i niepolarnych. Spowodowane jest to obecnością atomów tlenu w cząsteczkach, które w polarnych rozpuszczalnikach układają się tak, aby atomy tlenu były na zewnątrz, a niepolarne fragmenty węglowodorowe wewnątrz struktury. W cieczach niepolarnych jest odwrotnie.

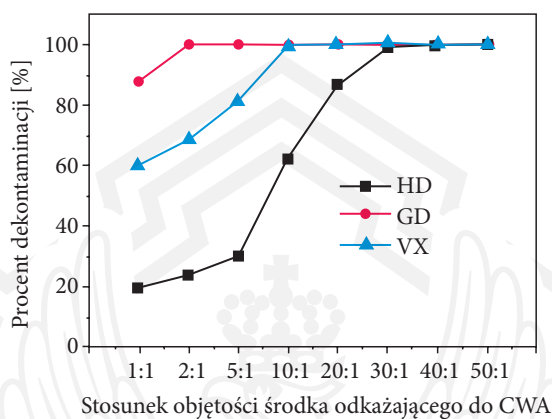


Rys. 10. Przykłady eterów koronowych wraz ze związanymi przykładowymi kationami [16]

Etery koronowe wiążą się w kompleksy z kationami metali grup I i II, ale wykazują przy tym dużą selektywność. Wynika to z wzajemnego dopasowania rozmiarów wnęki i średnicy jonu. Kompleks tworzy się tym łatwiej i wiązanie w nim jest tym mocniejsze, im rozmiar wchodzącego do środka jonu bardziej pasuje do wolnego miejsca wewnątrz pierścienia. Zbyt duży jon wystaje ponad koronę i wiązania nie są położone w płaszczyźnie symetrii układu. W przypadku jonu o zbyt małej średnicy tworzone wiązania są zbyt długie lub też korona musi się zgiąć w celu dopasowania. We wszystkich przypadkach „niedopasowania” dochodzi do osłabienia wiązań.

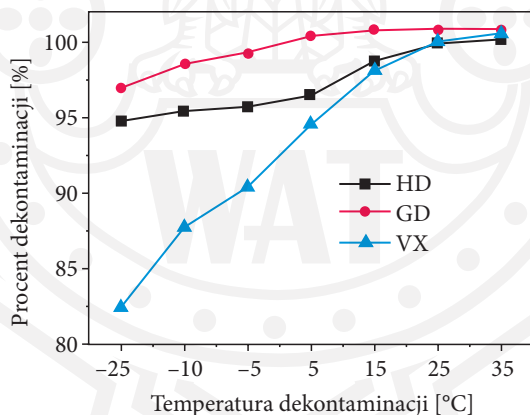
Uwięzienie kationu wewnątrz eteru powoduje „uwolnienie” towarzyszących anionów znajdujących się w roztworze, a przez to uzyskują one zwiększoną aktywność. W ten sposób wzrasta siła nukleofilowa anionu, z częściowo osłabioną siłą kationu, przez co anion staje się bardzo reaktywny, a to z kolei umożliwia dokonanie przemian, które w zwykłych warunkach wymagają wysokiej temperatury. W podobny sposób działa dietylenotriamina, zastosowana w odkażalnikach organicznych, której cząsteczki są dipolami, a w kontakcie np. z alkoholem sodu wiążą kation sodu, przez co anion alkoholowy jest bardziej reaktywny.

Związanie kationu, a tym samym większa reaktywność anionu pozwala przypuszczać, że etery koronowe mogą mieć duże zastosowanie w przypadku odkażalników. Wstępne badania [17] pokazują, że odpowiedni skład odkażalnika, na bazie eterów koronowych, skutecznie odkaża wybrane substancje trujące należące do BST. Pierwsza część badań dotyczyła wpływu stosunku ilości odkażalnika do BST w stałej temperaturze oraz wpływu czasu na efektywność odkażania. Reakcja przebiegała w różnym stopniu w zależności od ilości odkażalnika i zastosowanego środka trującego, ale możliwe jest całkowite odkażenie substancji trującej (rys. 11).



Rys. 11. Efektywność odkażania iperytu siarkowego (HD), somanu (GD) i VX w funkcji stosunku objętościowego: V [odkażalnik] / V [BST] po 30 min odkażania w temp. 35°C [17]

Zbadano również efektywność odkażania wybranych BST w funkcji temperatury po 30 min trwania reakcji dla wcześniej wyznaczonych eksperymentalnych stosunków objętościowych odkażalnika do środka trującego. Reakcja w niskich temperaturach przebiega stosunkowo wolno, natomiast w temperaturze powyżej 25°C zachodzi z ponad 95% skutecznością, co z punktu widzenia likwidacji skażeń jest wynikiem bardzo dobrym (rys. 12).



Rys. 12. Efektywność odkażania HD, GD i VX w funkcji temperatury po 30 min odkażania, dla: V [Odkazalnika] / V [HD] = 30; V [Odkazalnika] / V [GD] = 2; V [Odkazalnika] / V [VX] = 10 [17]

3. Podsumowanie

W literaturze przedmiotu możemy znaleźć wiele informacji na temat różnych sposobów odkażania bojowych środków trujących. Jednak część z tych informacji jest fałszywa, bezwiednie przepisana na podstawie danych bez ich interpretacji lub co gorsza, wymyślonych na podstawie wiedzy teoretycznej, bez przeprowadzenia odpowiednich badań laboratoryjnych. Dlatego czytelnik powinien krytycznie weryfikować dane podawane w literaturze.

Zagadnienia związane z odkażaniem BST są nadal aktualne, ponieważ, jak to niejednokrotnie stwierdzono, nie ma ani idealnych metod odkażania, ani odkażalników na tyle uniwersalnych, żeby można z ich pomocą skutecznie likwidować wszystkie rodzaje skażeń. Tak więc nadal prowadzi się badania nad wprowadzeniem do użycia coraz nowocześniejszych metod odkażania. Biorąc pod uwagę wymagania XXI wieku oraz wytyczne zielonej chemii, priorytetem badawczym w odkażaniu chemicznym będzie odkażanie za pomocą cieczy i ciał stałych, które nie wykazują niekorzystnego wpływu na środowisko. Dlatego zwraca się uwagę na zastosowanie biodegradowalnych składników w nowych środkach odkażających. Nowoczesne metody odkażania to: układy utleniające i/lub hydrolityczne, układy mikroemulsyjne, różne układy katalityczne, w tym enzymatyczne, a także wykorzystujące katalizatory przenoszenia fazowego biodegradowalne polimery odkażające oraz metody fotokatalityczne i nanotechnologiczne.

Pomimo wprowadzenia Konwencji o zakazie broni chemicznej nie udało się w pełni pozbyć zagrożenia ze strony substancji trujących. Stąd też działania zmierzające do likwidacji zakładów produkujących broń chemiczną, unieszkodliwianie broni chemicznej i prowadzenie prac nad skuteczniejszymi formami odkażania są jak najbardziej zasadne. Jednak zamiast ogłoszenia o całkowitym unieszkodliwieniu amunicji chemicznej opinii publicznej na świecie podawane są informacje o pojawieniu się nowych, wysokotoksycznych związków trujących, które co gorsza zostały wykorzystane do udokumentowanego, dwukrotnego zamachu na życie ludzkie. W tej sytuacji, w połowie 2020 roku, doszło do pierwszego w historii istnienia Konwencji jej rozszerzenia m.in. o wspomniane tutaj substancje. Te zjawiska skłaniają do refleksji, że problem broni chemicznej nie zniknął i będzie obecny jeszcze przez długi czas. Pomimo faktu, że nie prowadzi się już „wojen chemicznych”, gdzie rozważane byłoby użycie broni chemicznej w pełnym wymiarze, nie jest wykluczone zagrożenie wynikające z jej wykorzystania w znacznie mniejszej skali.

Ogromną rolę w ochronie przed środkami trującymi pełnią badania naukowe ukierunkowane na poprawną identyfikację potencjalnie zastosowanego środka, badania nad ochroną stanów osobowych przez unowocześnianie indywidualnych środków ochrony osobistej oraz nad prowadzeniem skutecznej likwidacji skażeń na podstawie posiadanych i nowych odkażalników, opracowane na podstawach naukowych. Dopiero kompleksowe połączenie wspomnianych dziedzin wraz ze stałymi

staraniami o całkowite unieszkodliwienie zalegającej w magazynach i zatopionej w morzach i oceanach amunicji chemicznej może przyczynić się do radykalnej poprawy bezpieczeństwa chemicznego.

Praca została sfinansowana przez Wojskową Akademię Techniczną w ramach projektu badawczego nr UGB 803/2023.

Artykuł wpłynął do redakcji 24.11.2023. Zatwierdzono do publikacji 15.01.2024.

Paweł Sura <https://orcid.org/0000-0002-4089-9490>

Stanisław Popiel <https://orcid.org/0000-0001-5557-5061>

LITERATURA

- [1] Konwencja o zakazie prowadzenia badań, produkcji, składowania i użycia broni chemicznej oraz o zniszczeniu jej zapasów, Sekretariat Techniczny Organizacji ds. Zakazu Broni Chemicznej (OPCW), Haga 2020.
- [2] Oświadczenie rządowe w sprawie związania Rzeczypospolitej Polskiej Zmianami w Wykazie 1 (tekst jednolity) Załącznika dotyczącego związków chemicznych do Konwencji o zakazie prowadzenia badań, produkcji, składowania i użycia broni chemicznej oraz o zniszczeniu jej zapasów, sporządzonej w Paryżu dnia 13 stycznia 1993 r., przyjętymi w Hadze dnia 27 listopada 2019 r. (Dz.U. 2020 r., poz. 1368).
- [3] OPCW by the Numbers, <https://www.opcw.org/media-centre/opcw-numbers> [dostęp: 24.01.2024].
- [4] KRÓL S., *Broń chemiczna w II dekadzie XXI wieku*, Biuletyn Centrum Szkolenia OPBMR ASz-Woj, 6, 2016, 1-5.
- [5] OSTOJSKI M., ANDRULEWICZ M., KRZYMIŃSKI W., *Broń chemiczna zatopiona w Morzu Bałtyckim w wyniku działań wojennych*, Warszawa 2010.
- [6] YANG YU-CHU, BAKER J.A., WARD J.R., *Decontamination of Chemical Warfare Agents*, Chem. Rev., 92, 8, 1992, 1729–1743.
- [7] TALMAGE S.S., WATSON A.P., HAUSCHILD V., MUNRO N.B., KING J., *Chemical Warfare Agent Degradation and Decontamination*, Current Organic Chemistry, 11, 3, 2007.
- [8] WITKIEWICZ Z., POPIEL S., NALEPA T., ROSTKOWSKI A., *Analiza chromatograficzna produktów reakcji iperytu siarkowego z odkażalnikami ORO i C9*, Apar. Bad i Dyd., 6, 1, 2001, 7-25.
- [9] MIĆEVC M.L., PETROVIĆ S.D., *The alcoholysis of 1,2,2-trimethylpropyl-methylfluorophosphonate*, J. Serb. Chem. Soc., 65, 12, 2000, 857-866.
- [10] KOZON K., *Badanie reakcji iperytu azotowego, iperytu siarkowego i ich wybranych analogów z etanolanem sodu z dodatkiem amin*, praca magisterska, WAT, Warszawa 2022.
- [11] POPIEL S., WITKIEWICZ Z., NALEPA T., *The reactions of sulfur mustard with the active components of organic decontaminants*, Journal of Hazardous Materials, B123, 2005, 269-280.
- [12] HELFRICH O.B., REID E.E., *Reactions and derivatives of β,β' -dichloroethyl sulfide*, J. Am. Chem. Soc., 42, 1920, 1208-1232.
- [13] POPIEL S., WITKIEWICZ Z., SZEWCZUK A., *The GC/AED studies on the reactions of sulfur mustard with oxidants*, Journal of Hazardous Materials, B123, 2005, 94–111.

- [14] DENET E., ESPINA-BENITEZ M.B., PITAULT I., POLLET T., BLAHA D., BOLZINGER M.A., RODRIGUEZ-NAVA V., BRIANCON S., *Metal oxide nanoparticles for the decontamination of toxic chemical and biological compounds*, Int. J. Pharm., 583, 2020,119373.
- [15] JU HYUN YANG, SO JEONG PARK, SUNG-MIN HONG, JEONGKWON KIM, KI-JU YEE, HEESOO JUNG, YOUNGKU SOHN, *Ultraviolet and infrared light decontamination and the secondary pollution products of G-series nerve agent simulant model molecules contaminating TiO₂/Ti surfaces*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 100, 2021, 75-91.
- [16] STEED J.W., *First- and second-sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes*, Coordination Chemistry Reviews, 215, 2001, 171-221.
- [17] YANG J., ZUO G., QI L., ZHOU L., ZHANG R., GAO S., LIU Y., *Nucleophilic Degradation of Chemical Warfare Agents Using Nonaqueous Decontamination Formula*, Ind. Eng. Chem. Res., 56, 2017, 14933-14939.

P. SURA, S. POPIEL

Selected decontamination methods of chemical warfare agents covered by the chemical weapons convention

Abstract. Decontamination is the overall physicochemical process leading to completely neutralising or weakening the toxic properties of poisonous substances. In the literature, there are many ways to eliminate contamination, including more through innovative methods. The decontamination agents known and used so far have been thoroughly tested in terms of interaction with chemical warfare agents (CWA), especially relating to kinetics and the resulting reaction products. However, with the extension of the Chemical Weapons Convention to new substances, i.e., compounds of the "A" series, the so-called Novichoks, their interaction with available decontamination agents is a subject to verification. On the other hand, equally important, new substances find decontaminating applications; therefore, it seems crucial to test them comprehensively regarding their impact on toxic substances. In this paper, selected methods of decontamination of chemical warfare agents are reviewed, together with the experimental results of the conducted research. The main effort was focused on discussing the most essential decontamination agents known so far. Also, attention was paid to new methods of decontamination that have not yet been introduced to common use but only tested in the laboratory for the possibility of use as a decontamination agent.

Keywords: chemical warfare agents, decontamination, decontamination agents analytical chemistry

DOI: 10.5604/01.3001.0054.3683