

Nghiên cứu xây dựng thành phần đơn và đánh giá quá trình chuyển hóa 2-chloroethyl phenylsulfide của chất tiêu độc xanh trên cơ sở vonfram

Vũ Thanh Bình^{1*}, Đỗ Ngọc Khuê¹, Nguyễn Khánh Hưng², Đào Duy Hưng²

¹Viện Công nghệ mới, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Số 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam;

²Bình chủng Hóa học, Số 1 Phan Văn Trường, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam.

*Email: vuthanhbinh0979@gmail.com

Nhận bài: 24/12/2023; Hoàn thiện: 09/02/2024; Chấp nhận đăng: 22/3/2024; Xuất bản: 22/4/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.94.2024.109-116>

TÓM TẮT

Bài báo giới thiệu kết quả bước đầu nghiên cứu xây dựng thành phần đơn và đánh giá hiệu quả tiêu độc 2-chloroethyl phenylsulfide (2-CEPS là chất mô phỏng chất độc quân sự yperit) của chất tiêu độc xanh trên cơ sở vonfram. Lần lượt một số thành phần chính của chất tiêu độc xanh được khảo sát, xác định vai trò trong quá trình tiêu độc, gồm: chất xúc tác (K_2WO_4), chất oxi hóa (H_2O_2) và chất đệm ($C_6H_5K_3O_7$ và K_2CO_3). Từ kết quả nghiên cứu đã đề xuất một đơn thành phần chất tiêu độc có hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS đạt trên 99% sau 15 phút (TĐX-2). Đồng thời, đã xác định được một số sản phẩm tiêu độc, từ đó đề xuất cơ chế của quá trình chuyển hóa 2-CEPS bởi chất tiêu độc xanh trên cơ sở vonfram sau 30 phút phản ứng.

Từ khóa: 2-CEPS; Chất tiêu độc xanh; Vonfram; Triton X-100.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, hóa học xanh (còn được gọi là hóa học sạch, hóa học môi trường, hóa học lành tính hay hóa học bền vững) thu hút sự quan tâm lớn của các nhà khoa học, nhà kinh tế, nhà chính trị bởi đây đang được xem là một vấn đề trọng tâm về cả học thuật và công nghệ. Hóa học xanh khuyến khích việc thiết kế, chế tạo các sản phẩm xanh, sạch và giảm thiểu việc sử dụng, tạo ra các chất độc hại. Độ thân thiện với môi trường của các hóa chất được phân nhóm theo mức độ: ăn được; tiếp xúc được; được chấp thuận sử dụng trong nông nghiệp và công nghiệp [4, 8]. Các thành phần chất tiêu độc xanh được khảo sát trong bài báo này đều đáp ứng các tiêu chí trên, gồm: chất oxi hóa (H_2O_2), chất xúc tác (K_2WO_4), chất hoạt động bề mặt (Triton X-100 (TX-100)), dung môi (propylene carbonate (PC) và propylene glycol (PG)), dung dịch đệm ($C_6H_5K_3O_7$ và K_2CO_3).

Chất tiêu độc xanh (CTĐX) có nhiều ưu điểm mà các nhà khoa học trên thế giới và Việt Nam đang hướng tới như: thân thiện với môi trường, an toàn cho người sử dụng, hiệu suất tiêu độc cao, ... H_2O_2 là chất oxi hóa rất hiệu quả ở pha lỏng, có thể oxi hóa với hiệu suất nguyên tử là 47% và tạo ra nước là sản phẩm lý thuyết duy nhất, an toàn trong lưu trữ và vận hành và sẵn có. Những lợi thế này đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học nói chung và khoa học quân sự nói riêng nhằm phát triển các hệ oxi hóa xanh để xử lý các tác nhân ô nhiễm [8]. Nhiều hệ xúc tác đã được nghiên cứu như: H_2O_2/Fe -TAML, H_2O_2 /hợp chất Mo, H_2O_2 /hợp chất W. Những chất xúc tác Fe-TAML, Mo, W, ... có vai trò thúc đẩy H_2O_2 sản sinh ra các anion OOH^- có tính oxi hóa mạnh mẽ, qua đó giúp quá trình xử lý chất độc quân sự diễn ra nhanh và hiệu quả hơn [1, 4]. Trên thế giới đã có nhiều công trình được công bố và một số sản phẩm mang định hướng thân thiện môi trường được đưa vào trang bị trong quân đội Mỹ và một số nước thuộc khối NATO như DS-2P, DF-100^a, DF-200LF (Mỹ) và GDS 2000, C8 (Đức), BX-24 (Italia), ... [2, 3, 7]. Ở Việt Nam cũng có một số chất tiêu độc được nghiên cứu và sản xuất thử nghiệm như DF5, TĐTH-4, M1, TĐD-01, ... Tuy nhiên, các chất tiêu độc này có một số thành phần chưa thực sự an toàn khi sử dụng và thân thiện với môi trường. Do đó, việc tìm kiếm một chất xúc tác hiệu quả và hệ dung môi phù hợp là chìa khóa để thực hiện một quy trình oxi hóa lý tưởng. Hợp chất vonfram đã được khẳng định là một chất xúc tác lý tưởng, vì nó không gây ra sự phân hủy không hiệu quả của H_2O_2 và còn vô hại về mặt sinh lý [9]. Cùng với đó, hệ dung môi gồm TX-100, PC, PG thể hiện là một hỗn hợp lý tưởng, chúng có khả năng hòa tan tốt các loại chất độc, tính bám dính cao và không gây phá hủy bề mặt vật liệu [4, 5].

Mục đích của bài báo này là giới thiệu kết quả nghiên cứu xây dựng thành phần đơn, đánh giá hiệu quả tiêu độc 2-CEPS, xác định một số sản phẩm tiêu độc và đề xuất cơ chế của quá trình chuyển hóa 2-CEPS của chất tiêu độc xanh trên cơ sở vonfram.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị

2.1.1. Hóa chất

2-CEPS (98%): hãng Sigma Aldrich; H₂O₂ (30%); TX-100 (99%); PC (99%); PG (99%); K₂WO₄ (99%), C₆H₅K₃O₇ (99%), K₂CO₃ (99%), Na₂CO₃ (99%), Na₂SO₃ (99%): hãng Merck; chloroform, methanol có độ tinh khiết dùng cho HPLC hãng Fisher; nước cất một lần.

2.1.2. Thiết bị

Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) HP-1100 của hãng Agilent (Mỹ), cột sắc ký C8 (250mm x 4,6mm x 5μm), detector UV-VIS Diode Array (DAD) dải quét 0 - 1100 nm; Sắc ký khí khối phổ (GC-MS), Agilent 5975(Mỹ), cột DB-5MS (30 mm x 0,32 mm x 0,25 mm); Cân phân tích điện tử Pioneer hãng Ohaus (Mỹ), độ nhạy 0,0001g; Máy lắc MS2 Minishaker (Mỹ).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp nghiên cứu xây dựng thành phần đơn của chất tiêu độc xanh TDX-2

a. Phương pháp định lượng 2-CEPS

Nồng độ 2-CEPS tại các thời điểm khảo sát được phân tích bằng phương pháp HPLC. Điều kiện phân tích như sau: Tín hiệu đo 252 nm; Pha động: MeOH/nước(V/V) = 70/30; Tốc độ dòng: 1 mL/phút; Thể tích bơm mẫu: 10,0 μL; Thời gian lưu, ứng với peak của 2-CEPS: t_r = 7,188 phút.

b. Phương pháp lập đường chuẩn 2-CEPS

Từ chất chuẩn 2-CEPS pha thành dung dịch gốc nồng độ 1000 ppm trong chloroform. Sau đó pha tiếp thành dung dịch có nồng độ 1, 5, 10, 50, 100, 300, 400, 500 ppm. Phân tích trên thiết bị HPLC, lập và xây dựng được đường chuẩn mối tương quan giữa diện tích peak và nồng độ 2-CEPS là $y = 29.541x - 8.84$ với $R^2 = 0,9992$.

c. Tính toán hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS

Hiệu suất chuyển hóa (η, %) được tính theo công thức sau:

$$\eta = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100 (\%)$$

Trong đó, C_o, C_t (ppm) là nồng độ 2-CEPS trong dung dịch trước và sau khi xử lý.

d. Phương pháp khảo sát hiệu suất chuyển hóa trong dung dịch

Các phản ứng được thực hiện trong ống nghiệm 10mL có nắp, tiến hành như sau: lấy các dung môi hữu cơ gồm 100 μL TX-100, 100 μL PC, 200 μL PG [4]; thêm các thành phần chất tiêu độc cần khảo sát vào ống nghiệm để vừa đủ 1 mL; cho 20 μL 2-CEPS vào ống nghiệm (tỷ lệ chất tiêu độc:tác nhân là 50:1 về thể tích), sau đó đưa lên máy lắc ở tốc độ 1800 vòng/phút trong 30 giây để trộn đều dung dịch. Tại các điểm thời gian khảo sát là 1, 5, 10, 15, 30 phút lấy 59 μL mẫu ra khỏi ống nghiệm và cho vào ống nghiệm đã có 1 mL hỗn hợp dung dịch phản ứng gồm Na₂SO₃ 0,2 M và Na₂CO₃ 0,2 M, lắc đều. Thêm tiếp 2 mL chloroform vào hỗn hợp, lắc đều trong 2 phút rồi chiết lấy lớp chloroform[4, 5]. Lọc dung dịch chiết qua màng lọc 0,22 μm và phân tích trên thiết bị HPLC để xác định nồng độ 2-CEPS. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần, lấy số liệu trung bình và được thực hiện trong tủ hút phòng thí nghiệm.

2.2.2. Phương pháp đánh giá quá trình chuyển hóa 2-CEPS bằng chất tiêu độc TDX-2

Thí nghiệm được tiến hành như mục d phần 2.2.1, dung dịch chloroform sau khi chiết được làm khô bằng Na₂SO₄ khan với hàm lượng 0,1 g/mL, sau đó lọc qua màng 0,22 μm và sử dụng sắc ký khí khối phổ để xác định 2-CEPS và các sản phẩm chuyển hoá. Chương trình phân tích như sau:

Khí mang: Heli; Chương trình nhiệt độ: Nhiệt độ bắt đầu: 40 °C, giữ 01 phút; Nhiệt độ kết thúc: 280 °C, giữ 05 phút; Tốc độ gia nhiệt: 10 °C/phút. Các chất được xác định định tính dựa trên phương pháp so sánh phổ khối của chất phân tích với thư viện phổ NIST và phương pháp ghép mảnh.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu xây dựng thành phần đơn của chất tiêu độc TĐX-2

3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất xúc tác K_2WO_4 tới hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS

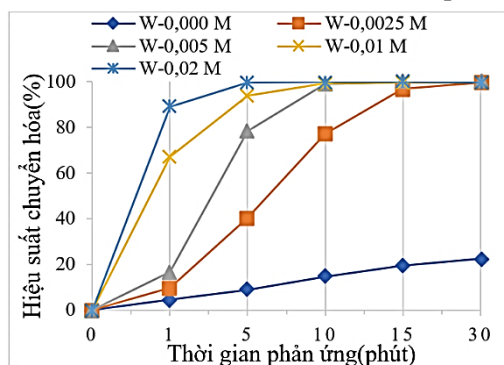
Thành phần chất tiêu độc được khảo sát gồm: 10% V_{TX-100} , 10% V_{PC} , 20% V_{PG} , H_2O_2 4,32 M. Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ muối K_2WO_4 đến khả năng chuyển hóa 2-CEPS, các thí nghiệm được tiến hành với nồng độ K_2WO_4 lần lượt là 0 M, 0,0025 M, 0,005 M, 0,01 M và 0,02 M, phần còn lại là nước cất. Tiến hành thí nghiệm như đã trình bày ở mục 2.2.1, kết quả được thể hiện ở hình 1a.

Từ kết quả hình 1a nhận thấy, khi có mặt muối K_2WO_4 tốc độ và hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS tăng rõ rệt. Đặc biệt khi nồng độ K_2WO_4 từ 0,005 M trở lên, sau 5 phút hiệu suất chuyển hóa đạt gần 80%, sau 10 phút hiệu suất đạt khoảng 99%.

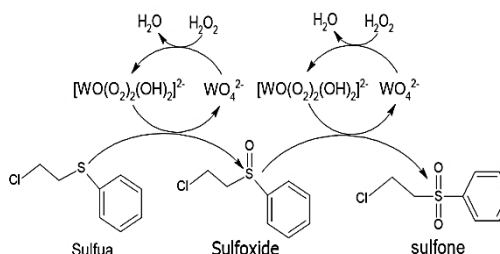
Sự tăng đột biến khả năng oxi hóa của CTĐX khi có mặt K_2WO_4 là do, trong dung dịch K_2WO_4 nhanh chóng bị oxi hóa bởi H_2O_2 tạo thành hợp chất bisperoxotungstat theo phản ứng [9]:



Bisperoxotungstat được tạo ra có tính oxi hóa mạnh, sẽ oxi hóa nguyên tử S trong 2-CEPS thành sulfoxide và sulfone [9, 10]. Cơ chế phản ứng được đề xuất như hình 1b.



a. Ảnh hưởng của nồng độ K_2WO_4 .



b. Cơ chế phản ứng.

Hình 1. Ảnh hưởng của nồng độ K_2WO_4 tới hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS và cơ chế phản ứng.

Đồng thời cũng nhận thấy, từ phút thứ 10 trở đi, nồng độ K_2WO_4 từ 0,005 M và lớn hơn cũng không có sự khác biệt về hiệu suất chuyển hóa. Do đó, việc tăng nồng độ K_2WO_4 cao hơn 0,005 M là không cần thiết. Vì vậy, nồng độ K_2WO_4 trong dung dịch được lựa chọn là 0,005 M.

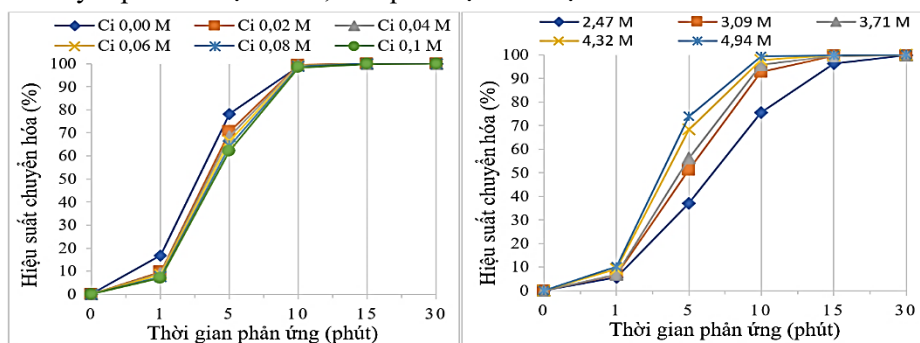
3.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ $C_6H_5K_3O_7$ tới hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS

Từ kết quả phần 3.1.1, hàm lượng các chất trong CTĐX được cố định như sau: 10% V_{TX-100} , 10% V_{PC} , 20% V_{PG} , H_2O_2 4,32 M, K_2WO_4 0,005 M. Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ muối $C_6H_5K_3O_7$ đến khả năng chuyển hóa 2-CEPS, các thí nghiệm được tiến hành với thể tích muối thay đổi để CTĐX có nồng độ $C_6H_5K_3O_7$ lần lượt là 0,00 M, 0,02 M, 0,04 M, 0,06 M, 0,08 M và 0,1 M, phần còn lại là nước cất. Tiến hành thí nghiệm như đã trình bày ở phần d mục 2.2.1, kết quả được thể hiện ở hình 2a.

Từ hình 2a nhận thấy ảnh hưởng của nồng độ $C_6H_5K_3O_7$ đến quá trình chuyển hóa 2-CEPS là không nhiều, sau 10 phút hiệu suất đạt trên 95%. Tuy nhiên, $C_6H_5K_3O_7$ có vai trò làm dung dịch đệm giúp hệ phản ứng được ổn định trong khoảng pH = $8,2 \pm 0,2$. Do đó, trong các nghiên cứu tiếp theo nồng độ $C_6H_5K_3O_7$ được lựa chọn là 0,08 M.

3.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ tới hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS

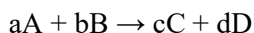
Từ kết quả phần 3.1.1 và 3.1.2 hàm lượng các chất trong CTĐX được cố định như sau: 10% V_{TX-100}, 10% V_{PC}, 20% V_{PG}, K₂WO₄ 0,005 M, C₆H₅K₃O₇ 0,08 M. Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đến khả năng chuyển hóa 2-CEPS, các thí nghiệm được tiến hành với nồng độ H₂O₂ lần lượt là 2,47 M, 3,09 M, 3,71 M, 4,32 M và 4,94 M, phần còn lại là nước cất. Tiến hành thí nghiệm như đã trình bày ở phần d mục 2.2.1, kết quả được thể hiện ở hình 2b.



a. Ảnh hưởng của nồng độ C₆H₅K₃O₇. b. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂.

Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ C₆H₅K₃O₇ và H₂O₂ tới hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS.

Từ hình 2b nhận thấy sau 15 phút các hệ phản ứng đều đạt hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS trên 95% và khi tăng nồng độ H₂O₂ dẫn đến tốc độ và hiệu suất tăng. Điều này phù hợp với định luật tác dụng khối lượng, tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ chất tham gia với số mũ bằng hệ số phản ứng [1, 2].



Tốc độ phản ứng:

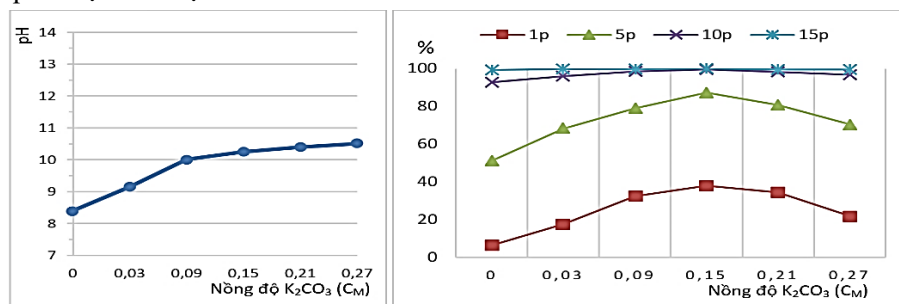
$$v = k.[C_A]^a.[C_B]^b$$

Trong đó: a, b, c, d là hệ số phản ứng của các chất A, B, C, D; k là hằng số tốc độ phản ứng.

Khi nồng độ H₂O₂ là 3,09 M và lớn hơn thì hiệu suất chuyển hóa ở 10 phút đạt trên 92% và 15 phút đạt trên 99%. Theo thời gian, nồng độ các chất giảm dần, đặc biệt từ phút thứ 10 lượng CEPS giảm còn dưới 8% (10,69 mM). Tuy nhiên, do tỉ lệ mol ban đầu H₂O₂:2-CEPS ≈ 23÷27 lần nên lượng tác nhân oxi hóa H₂O₂ giảm không đáng kể. Do đó, đến 15 phút đạt hiệu suất trên 99% và quá trình chuyển hóa vẫn tiếp tục. Vì vậy, chọn nồng độ H₂O₂ là 3,09 M.

3.1.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ K₂CO₃ tới hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS

Từ kết quả phần 3.1.1, 3.1.2 và 3.1.3 hàm lượng các chất trong CTĐX được cố định như sau: 10% V_{TX-100}, 10% V_{PC}, 20% V_{PG}, K₂WO₄ 0,005 M, C₆H₅K₃O₇ 0,08 M và nồng độ H₂O₂ là 3,09 M. Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ muối K₂CO₃ đến khả năng chuyển hóa 2-CEPS, các thí nghiệm được tiến hành với nồng độ K₂CO₃ lần lượt là 0 M; 0,03 M; 0,09 M; 0,15 M; 0,21 M và 0,27 M, phần còn lại là nước cất. Sau đó, đo độ pH và tiến hành thí nghiệm như đã trình bày ở phần d mục 2.2.1, kết quả được thể hiện ở hình 3a.

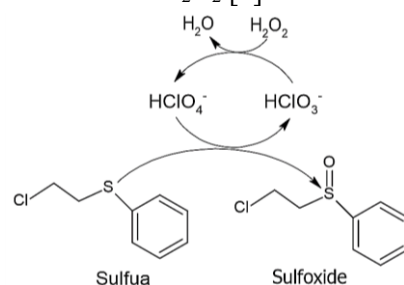


a. Ảnh hưởng đến pH. b. Ảnh hưởng đến % chuyển hóa.

Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ K₂CO₃ tới hiệu suất chuyển hóa 2-CEPS.

Từ hình 3a nhận thấy, trong môi trường có đệm $C_6H_5K_3O_7$, khi tăng nồng độ K_2CO_3 từ 0 đến 0,27 M thì pH của CTĐX tăng từ 8,39 đến 10,62. Tuy nhiên, chất độc thần kinh nhóm G thủy phân nhanh ở môi trường có pH ≥ 10 nên lựa chọn nồng độ $K_2CO_3 \geq 0,09$ M là phù hợp [1, 2].

Từ hình 3b, khi tăng nồng độ K_2CO_3 từ 0 M đến 0,15 M thì hiệu suất chuyển hóa ở các thời điểm phản ứng khác nhau đều tăng. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ K_2CO_3 đến 0,27 M thì hiệu suất chuyển hóa giảm. Điều này được giải thích bởi K_2CO_3 đồng thời có hai vai trò: Thứ nhất, nó là đồng xúc tác cho quá trình phản ứng của H_2O_2 . Trong khi K_2WO_4 bị oxi hóa bởi H_2O_2 tạo thành hợp chất bisperoxotungstat oxi hóa rất mạnh (mục 3.1.1) thì K_2CO_3 cũng hoạt hóa H_2O_2 tạo ra các gốc peroxo HCO_4^- có tính oxi hóa mạnh. Cả hai loại gốc này oxi hóa chọn lọc sulfua thành sulfoxide với tốc độ nhanh hơn nhiều so với H_2O_2 [4]. Cơ chế diễn ra như sau:



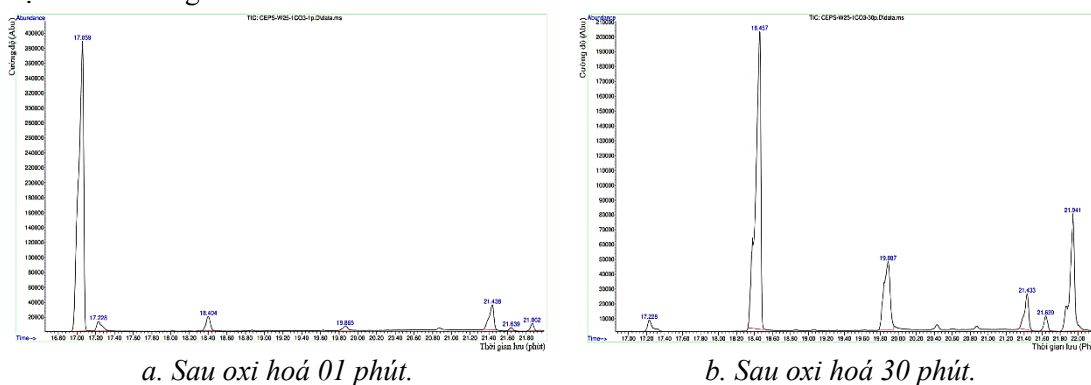
Thứ hai, K_2CO_3 tạo môi trường kiềm trong hệ phản ứng. Khi pH tăng cao cũng làm giảm khả năng oxi hóa của H_2O_2 , dẫn đến làm giảm vận tốc phản ứng chung của hệ [1, 2], do đó, chọn nồng độ K_2CO_3 là 0,15 M là phù hợp

Từ kết quả thử nghiệm, thành phần đơn CTĐX được đề xuất (TĐX-2) gồm: 10% V_{TX-100} , 10% V_{PC} , 20% V_{PG} , K_2WO_4 0,005 M, $C_6H_5K_3O_7$ 0,08 M, H_2O_2 3,09 M, K_2CO_3 0,15 M. Chất tiêu độc TĐX-2 sau pha chế tồn tại ở dạng lỏng, màu nâu nhạt, tan tốt trong nước, hòa tan nhiều chất hữu cơ, pH = $10,2 \pm 0,2$.

3.2. Xác định quá trình chuyển hóa 2-CEPS

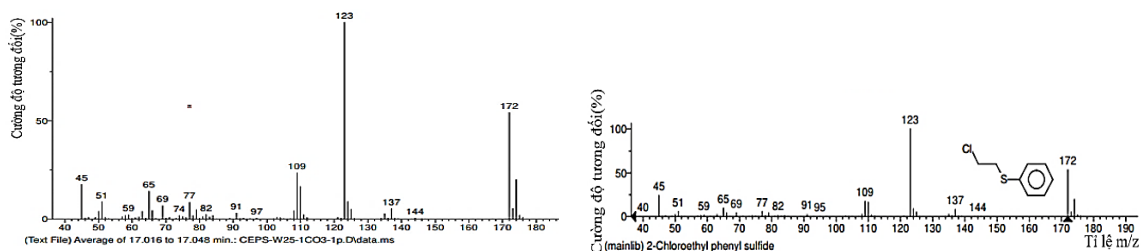
3.2.1. Xác định sản phẩm chuyển hóa

Xác định sản phẩm chuyển hóa 2-CEPS bởi TĐX-2 bằng thư viện phổ trong máy GC-MS. Kết quả ghi sắc đồ GC-MS của hỗn hợp ở thời điểm sau phản ứng 01 phút và sau phản ứng 30 phút được dẫn ra trong hình 4.

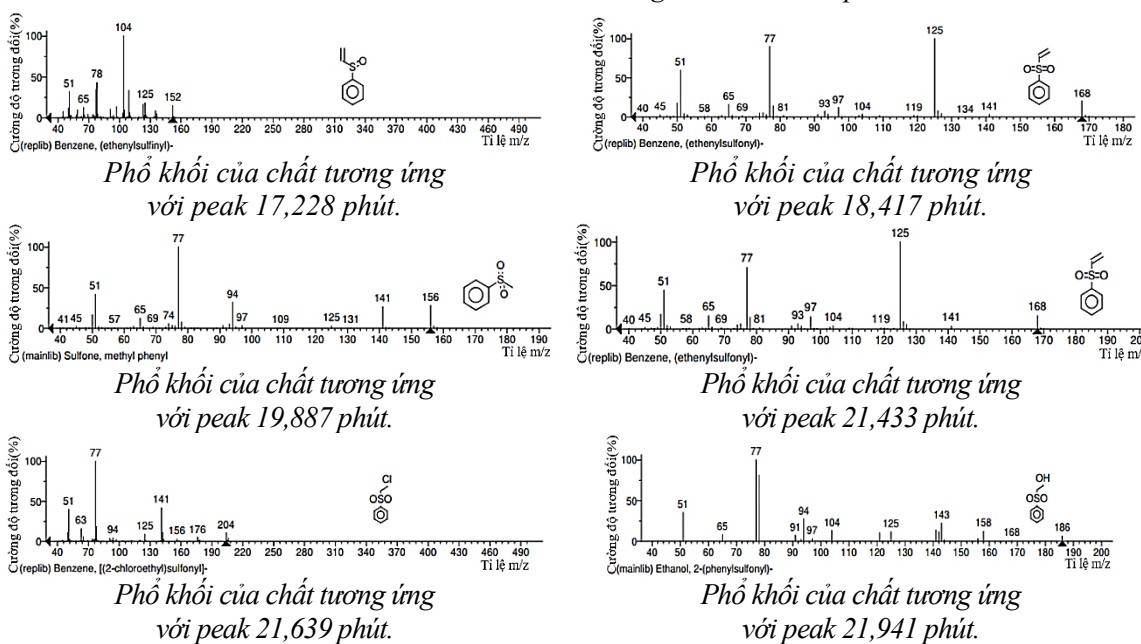


Hình 4. Sắc đồ GC của hỗn hợp sau 01 và 30 phút chuyển hóa 2-CEPS bởi TĐX-2.

Kết quả so sánh sắc đồ GC của 2 mẫu oxi hoá 2-CEPS sau 01 phút và sau 30 phút cho thấy: sau 01 phút chuyển hoá 2-CEPS bằng TĐX-2 cường độ peak của 2-CEPS tại thời gian lưu là 17,059 phút còn rất lớn, trong khi đó cường độ peak của 06 sản phẩm rất thấp. Sau 30 phút hầu như không còn peak của 2-CEPS, đồng thời có 06 peak sản phẩm tại thời gian lưu là: 17,228; 18,417; 19,887; 21,433; 21,639 và 21,941 phút.



Hình 5. Phổ MS của 2-CEPS ở thời gian lưu 17,059 phút.



Hình 6. Phổ MS của sản phẩm ở các thời gian lưu khác nhau.

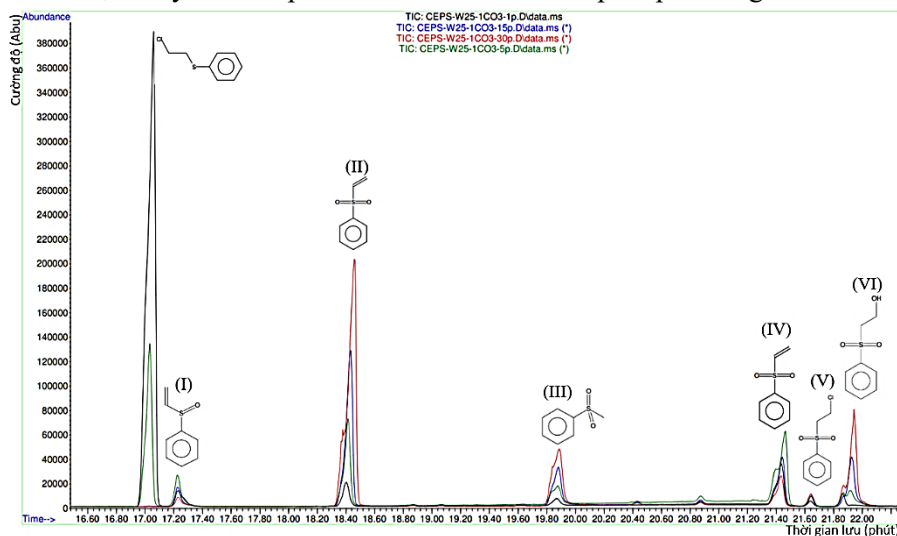
Dựa trên các mảnh ion đặc trưng của phổ MS đã xác định được các chất tương ứng là: 2-chloroethyl phenyl sulfide (mảnh ion với số khối đặc trưng: 77, 109, 123, 137, 172), ethenylsulfinyl benzene (mảnh ion với số khối đặc trưng: 77, 104, 125, 152); ethenylsulfonyl benzene (mảnh ion với số khối đặc trưng: 77, 125, 141, 168); methyl phenyl sulfone (mảnh ion với số khối đặc trưng: 65, 77, 78, 141, 156); 2-chloroethyl sulfonyl benzene (mảnh ion với số khối đặc trưng: 63, 77, 125, 141, 204); 2-phenylsulfonyl ethanol (mảnh ion với số khối đặc trưng: 45, 77, 141, 186). Như vậy, sau 30 phút 2-CEPS bị chuyển hóa bởi TĐX-2 tạo thành 05 sản phẩm là: ethenylsulfinyl benzene; ethenylsulfonyl benzene; methyl phenyl sulfone; 2-chloroethyl sulfonyl benzene và 2-phenylsulfonyl ethanol. Trong đó, ethenylsulfonyl benzene có 2 đồng phân hình học ở thời gian lưu là 18,417 phút và 21,433 phút.

3.2.2. Đề xuất cơ chế quá trình chuyển hóa

Từ sắc đồ GC của sản phẩm phản ứng ở các thời điểm sau 1, 5, 15 và 30 phút nhận thấy, có 6 sản phẩm với thời gian lưu lần lượt là: 17,228; 18,417; 19,887; 21,433; 21,639 và 21,941 phút. Kết quả chồng phổ ở hình 7 cho thấy, ở thời gian lưu 17,059 phút, cường độ peak của 2-CEPS suy giảm nhanh, sau 15 phút không nhận thấy peak. Như vậy, có thể xem như 2-CEPS đã chuyển hóa hoàn toàn.

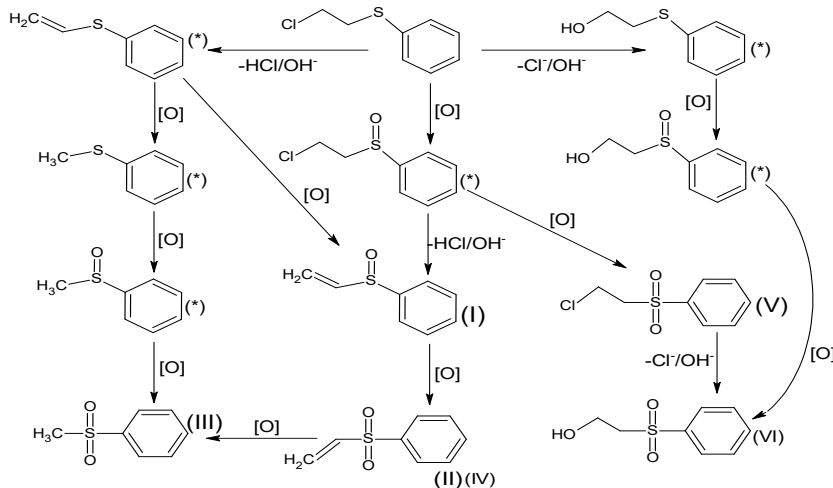
Ở thời gian lưu 17,228 phút, sản phẩm (I) là ethenylsulfinyl benzene, tại thời điểm 1 phút có tạo peak, đến 5 phút cường độ lớn nhất, 15 phút giảm dần và sau 30 phút peak còn rất thấp. Như vậy, ethenylsulfinyl benzene là sản phẩm trung gian và vẫn đang trong quá trình chuyển hóa. Ở

thời gian lưu 21,433 phút, sản phẩm là ethenylsulfonyl benzene (IV) cũng có sự biến đổi tương tự (I) nhưng có cấu tạo giống sản phẩm (II). Chứng tỏ (IV) là một đồng phân hình học của (II) nhưng kém bền hơn và đang bị chuyển hóa. Ở thời gian lưu 21,639 phút, sản phẩm là 2-chloroethyl sulfonyl benzene (V), trong suốt 30 phút quá trình phản ứng cường độ peak của nó thấp và ít thay đổi. Tuy nhiên nó có thể là chất tạo ra sản phẩm (VI). Ở thời gian lưu 18,417 phút, 19,887 phút và 21,941 phút sản phẩm tương ứng là ethenylsulfonyl benzene (II), methyl phenyl sulfone (III) và 2-phenylsulfonyl ethanol (VI). Chúng có điểm chung là cường độ peak tăng dần từ đầu đến phút thứ 30. Điều này chứng tỏ rằng, trong 30 phút lượng sản phẩm được tạo thành nhiều hơn lượng bị chuyển hóa và có thể xác định đây là 3 sản phẩm hữu cơ chính sau 30 phút phản ứng.



Hình 7. Chông phổ GC ở các thời điểm phản ứng 0, 1, 5, 30 phút.

Từ những nhận định trên, có thể đề xuất cơ chế chuyển hóa như sau:



Hình 8. Quá trình chuyển hóa 2-CEPS bởi TĐX-2 (* là những chất không xuất hiện trong phổ GC).

Quá trình chuyển hóa 2-CEPS bởi TĐX-2 xảy ra nhanh và qua nhiều sản phẩm trung gian, trong đó có những chất không bền (sản phẩm có dấu *), nhanh chóng chuyển hóa thành các sản phẩm khác và không xuất hiện trong phổ GC. Môi trường phản ứng có tính oxi hóa mạnh và có tính kiềm, do đó, phản ứng oxi hóa có thể diễn ra đồng thời với quá trình thủy phân, tách loại HCl và cắt mạch carbon. Sau 30 phút phản ứng tạo ra 03 sản phẩm chính như trên.

4. KẾT LUẬN

Vai trò một số thành phần chính đã được làm rõ và lựa chọn được đơn thành phần chất TĐX-2 cho hiệu quả chuyển hóa 2-CEPS đạt trên 99% sau 15 phút, gồm: 10% V_{TX-100}, 10% V_{PC}, 20% V_{PG}, K₂WO₄ 0,005 M, C₆H₅K₃O₇ 0,08 M, H₂O₂ 3,09 M, K₂CO₃ 0,15 M. Đã xác định được 03 sản phẩm của quá trình chuyển hóa 2-CEPS bởi TĐX-2 sau 30 phút phản ứng gồm: ethenylsulfonyl benzene, methyl phenyl sulfone và 2-phenylsulfonyl ethanol. Đồng thời đã đề xuất sơ đồ quá trình chuyển hóa 2-CEPS bởi TĐX-2 để tạo ra 03 sản phẩm trên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Văn Hoàng, Vũ Ngọc Toán, “Hóa học các chất độc quân sự”, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, (2018).
- [2]. Vũ Thanh Bình, Nguyễn Ngọc Phan, Phùng Minh Tấn, “Chất tiêu tủy và phương pháp tiêu tủy”, NXB Quân đội nhân dân, Hà Nội, (2017).
- [3]. Beer Singh, G.K. Prasad, K.S. Pandey, R.K. Danikhel, and R. Vijayaraghavan, “Decontamination of Chemical Warfare Agents”, Defence Science Journal, 60 (4), pp. 428-441, (2010).
- [4]. George W. Wagner, Lawrence R. Procell, David C. Sorrick, Zoe A. Hess, David G. Gehring, Vikki D. Henderson, Mark D. Brickhouse, Vipin K. Rastogi, Abraham L. Turetsky, Jerry W. Pfarr, “Development of new decon green: a how-to guide for the rapid decontamination of carc paint”, U.S. Army research, development and engineering command, (2008).
- [5]. George W. Wagner, Lawrence R. Procell, Vikki D. Henderson, David C. Sorrick, and Yu-Chu Yang, “Decon green, the environmentally-friendly decontaminant”, U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center, Aberdeen Proving Ground, MD 21010.
- [6]. M. Kassem, M. Sh. Fayed, A. M. Soltan and M. A. Ibrahim, “Oxidative decontamination of sulfur mustard using formulations based on hydrogen peroxide”, Proceeding of the 4th ICEE Conference 27, pp. 503 - 514, (2008).
- [7]. North atlantic treaty organizatio, “Sensitive Equipment Decontamination”, Science and Technology Organization, (2017).
- [8]. Ryoji Noyori, Masao Aoki and Kazuhiko Sato, “Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide”, Cambridge, UK, (2003).
- [9]. Nasrin Zohreh, Seyed Hassan Hosseini, Rouhollah Soleyman, Craig Bennett, “Immobilized tungstate on magnetic poly (2-ammonium ethyl acrylamide): A high loaded heterogeneous catalyst for selective oxidation sulfides using H₂O₂”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2016).
- [10]. Stanisław Popiel, Zygfryd Witkiewicz, Aleksander Szewczuk, “The GC/AED studies on the reactions of sulfur mustard with oxidants”, Journal of Hazardous Materials, (2005).

ABSTRACT

Research on formulating ingredients and evaluating the conversion process of 2-chloroethyl phenylsulfide of green decontamination based on tungsten

This paper presents the results of research on formulating ingredients and evaluating the detoxification efficiency of 2-chloroethyl phenylsulfide (2-CEPS is a simulant of the military poison yperit) of green decontamination based on tungsten. Each main component of green decontamination was investigated and their roles in the detoxification process were determined, including catalyst (K₂WO₄), oxidant (H₂O₂) and buffer (C₆H₅K₃O₇ và K₂CO₃). From the research results, a detergent formula has been proposed that has a 2-CEPS conversion efficiency of over 99% after 15 minutes (TĐX-2). At the same time, a number of products were identified, thereby suggesting the mechanism of 2-CEPS conversion process within 30 minutes of the reaction.

Keywords: 2-CEPS; Green decontamination; Tungsten; Triton X-100.