

Sorpcija imitanata bojnih otrova na prirodnom i sintetskom zeolitu

Tušek, Dragutin

Doctoral thesis / Disertacija

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:503297>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Dragutin Tušek

**SORPCIJA IMITANATA BOJNIH OTROVA
NA PRIRODNOM I SINTETSKOM
ZEOLITU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Dragutin Tušek

**SORPTION OF IMITANTS OF WARFARE
AGENTS ON NATURAL AND SYNTHETIC
ZEOLITES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Dragutin Tušek

Sorpcija imitanata bojnih otrova na prirodnom i sintetskom zeolitu

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, 2017.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Dragutin Tušek

Sorption of imitants of warfare agents on natural and synthetic zeolites

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Associate Professor Danijela Ašperger, Ph.D.

Zagreb, 2017.

UDK: 543:549.261-31(043.3)

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Znanstvena grana:

Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za analitičku kemiju

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Broj stranica: 197

Broj slika: 84

Broj tablica: 15

Broj priloga: 0

Broj literaturnih referenci: 183

Datum obrane: . godine

Sastav povjerenstva za obranu: Prof. dr. sc. Sandra Babić, FKIT
Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan, FKIT
Prof. dr. sc. Lidija Čurković, FSB

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20; Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 28. travnja 2014., te na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj dana 8. srpnja 2014. godine.

Zahvaljujem ...

... mentorici izv. prof. dr. sc. Danijeli Ašperger na vodstvu, stručnosti i savjetima tijekom izrade i pisanja ovog rada, a posebno hvala na strpljenju i podršci.

... prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na pomoći i iskustvu kojim je ovaj rad učinjen boljim,

... izv. prof. dr. sc. Jeleni Macan na SEM analizama,

... dr. sc. Ivani Bačić na FTIR analizama

... prof. dr. sc. Sandri Babić koja me preporučila mentorici.

... djelatnicima laboratorija Zapovjedništva za potporu OSRH na potpori i pomoći.

... Ministarstvu obrane Republike Hrvatske koje mi je materijalnom podrškom omogućilo pohađanje poslijediplomskog doktorskog studija.

... Veliko hvala mojoj supruzi i sinovima na ljubavi i podršci tijekom trajanja studija i izrade disertacije.

Sažetak

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	4
2.1. BOJNI OTROVI.....	5
2.1.1. Povijest bojnih otrova	5
2.1.2. Opasnosti od bojnih otrova u moderno vrijeme.....	7
2.1.3. Potvrda upotrebe bojnog otrova	9
2.1.4. Živčani bojni otrovi.....	10
2.1.5. Kožni bojni otrovi.....	11
2.2. IMITANTI BOJNIH OTROVA.....	12
2.2.1. Dimetil metilfosfonat (DMMP)	13
2.2.2. 2-Kloroetiletil sulfid (2-CEES).....	14
2.2.3. Malation-dietil((dimetoksifosforotioil)sulfanil)butandioat	16
2.2.4. Fizikalno-kemijska svojstva bojnih otrova i imitanata	18
2.2.5. Zaštita od djelovanja bojnih otrova	22
2.3. MODERNA SREDSTVA ZA DEKONTAMINACIJU.....	24
2.3.1. Zeoliti	24
2.3.2. Metalni oksidi	31
2.3.3. Aktivni ugljen.....	37
2.3.4. Primjenjivost ekološki prihvatljivih sorbensa za dekontaminaciju	38
2.4. SORPCIJA	40
2.5. VOLUMEN PRODORA	43
2.6. INSTRUMENTALNE METODE KARAKTERIZACIJE	46
2.6.1. Metode pripreme uzorka	50
2.6.2. Plinska kromatografija	53
2.6.3. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti	57
2.6.4. Spektrometrija masa.....	57
2.6.5. Infracrvena spektrometrija	63
2.6.6. Ramanova spektrometrija	63
2.6.7. Pretražni elektronski mikroskop	65

3. EKSPERIMENTALNI DIO	69
3.1. POPIS KORIŠTENIH KEMIČALIJA.....	70
3.2. PRIPREM UZORAKA ZA ANALIZU	72
3.3. PREGLED KORIŠTENE OPREME	73
3.4. METODE RADA.....	79
3.4.1. Vakuumska ekstrakcija analita na čvrstoj fazi	79
3.4.2. Plinska kromatografija vezana sa spektrometrijom masa	80
3.4.3. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti	81
3.4.4. FTIR analiza	81
3.4.5. Ramanova analiza	82
3.4.6. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom	82
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	83
4.1. UMJERNI PRAVCI	87
4.2. DJELOTVORNOST SORBENSA U SORPCIJI	92
4.3. VOLUMEN PRODORA U ISPITIVANJU SORPCIJE DMMP, 2- CEES I MALATIONA NA RAZLIČITIM SORBENSIMA.....	98
4.4. FTIR SPEKTROMETRIJA U SORPCIJI IMITANATA BOJNIH OTROVA.....	122
4.4.1. FTIR spektrometrija u sorpciji DMMP	122
4.4.2. FTIR spektrometrija u sorpciji 2-CEES.....	128
4.4.3. FTIR spektrometrija u sorpciji malationa	131
4.5. RAMANOVA SPEKTROMETRIJA	145
4.6. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA	146
5. ZAKLJUČCI.....	169
6. LITERATURNI IZVORI	174
7. POPIS SLIKA	192
8. POPIS TABLICA.....	196
ŽIVOTOPIS.....	197

SAŽETAK

Sorpcija imitanata bojnih otrova na prirodnom i sintetskom zeolitu

Cilj ovog rada je razvoj ekološki prihvatljivih dekontaminanata kemijskog oružja i drugih toksičnih kemikalija što je važno iz sigurnosnih, ekonomskih, zdravstvenih, političkih i ekoloških razloga.

Istraživani imitanti bojnih otrova su: dimetil metilfosfonat (DMMP) kao najviše istraživani imitant živčanih bojnih otrova, 2-kloroetiletil sulfid (2-CEES) kao najviše istraživani imitant sumpornih iperita te dietil 2-[(dimetoksifosforotiol)sulfanil]butandioat (malation) kao najviše istraživani imitant za O-etil-S-[2-(diisopropilamino)etil]metilfosfonotioat (VX).

Ispitivanja su provedena na slijedećim sorbensima: prirodnom zeolitu klinoptilolitu, sintetskom zeolitu MCC Na i Ca forme, smjesi prirodnog i sintetskog zeolita, na metalnim oksidima - magnezija, aluminijska, titanijska i cinkova, na smjesama metalnih oksida sa sintetskim zeolitom, na smjesi aluminijskog i magnezijevog oksida te na aktivnom ugljenu.

Istraživanja na sorbensima obuhvaćala su: ispitivanje djelotvornosti sorpcije imitanata na sorbense iz organske faze pomoću plinske kromatografije vezane na spektrometar masa, ispitivanje djelotvornosti sorpcije imitanata na sorbense iz vodene faze tekućinskom kromatografijom ultra visoke djelotvornosti vezane na detektor s nizom dioda, određivanje volumena prodora za organske otopine imitanata na istraživanim sorbensima pomoću plinske kromatografije vezane na spektrometar masa, detekciju sorpcijskih mehanizama pomoću infracrvene spektrometrije te karakterizaciju istraživanih sorbensa korištenjem pretražne elektronske mikroskopije.

Rezultati ispitivanja djelotvornosti sorpcije imitanata na sorbense iz organske i vodene otopine pokazali su vrlo dobra sorpcijska svojstva istraživanih sorbensa u sorpciji svih triju imitanata bojnih otrova, znatno bolja u sorpciji DMMP i malationa, nego u sorpciji 2-CEES. Temeljem rezultata ispitivanja volumena prodora iz organske otopine najveći potencijal u sorpciji sva tri imitanta bojnih otrova pokazao je aluminijski oksid, zatim smjesa aluminijskog oksida s magnezijevim oksidom i sintetskim zeolitom te aktivni ugljen, najslabija sorpcijska svojstva pokazali su cinkov oksid, sintetski zeolit te njihova smjesa. Dominantan mehanizam sorpcije DMMP-a i 2-CEES kod svih sorbensa je preko Lewisove baze, a kod malationa dominantna je pojava kemisorpcije malationa preko Lewisove i Brönstedove baze. Temeljem rezultata analize moguće je dizajnirati djelotvorne sorbense, jeftine, dostupne i ekološki

prihvatljive koji se mogu djelotvorno koristiti kao sorbensi i/ili dekontaminanti najtoksičnijih organskih spojeva poput bojnih otrova i pesticida.

Ključne riječi:

Dimetil metilfosfonat (DMMP), 2-kloroetiletil sulfid (2-CEES), 2-[(dimetoksifosforotiol) sulfanil]butandioat (malation), zeoliti, metalni oksidi, volumen prodora, plinska kromatografija vezana sa spektrometrijom masa (GC-MS), Fourierova infracrvena transformacijska spektrometrija (FTIR), pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

ABSTRACT

Sorption of imitants of warfare agents on natural and synthetic zeolites

The aim of this doctoral thesis is development of environmentally acceptable decontaminants of chemical weapons and other highly toxic chemicals, which is important for the reasons related to security, economics, health, politics, and environment.

The investigated imitants of chemical warfare agents were included: dimethyl methylphosphonate (DMMP), as the most commonly studied chemical warfare agent simulant for nerve agents; 2-chloroethylethyl sulfide (2-CEES), as the most commonly studied chemical warfare agent simulant for sulfur mustard; and diethyl 2-[(dimethoxyphosphoro thioyl)sulfanyl]butanedioate (malathion), as the most commonly studied chemical warfare agent simulant for 2-(diisopropylamino)ethyl]-O-ethylmethylphosphonothioate (VX).

Research was performed on the following sorbents: natural zeolite clinoptilolite, synthetic zeolite MCC Na and Ca form, mixture of natural and synthetic zeolites, metal oxides of magnesium, aluminum, titanium and zinc, mixtures metal oxides with synthetic zeolite, mixtures of aluminum and magnesium oxide and activated carbon.

Research on the investigated sorbents involved: efficiency testing of the investigated sorbents from the organic phase by gas chromatography coupled with mass spectrometry, efficiency testing of the investigated sorbents from aqueous phase by ultra-high performance liquid chromatography associated with a diode array detector, determination of the breakthrough volume from the organic phase on the studied sorbents by gas chromatography coupled with mass spectrometry, detection of sorption mechanisms by infrared spectrometry, and characterization of the investigated sorbent using scanning electron microscopy.

The results of the performed analysis of sorption efficiency from the organic and aqueous solution indicated very good sorption properties of all investigated sorbents in sorption of all three imitants of chemical warfare agents. Sorption of DMMP and malathion was significantly better than sorption of 2-CEES. Based on the results of the testing of breakthrough volume from the organic solution, the greatest potential for sorption of all three imitants of chemical warfare agents showed aluminum oxide, then mixture of aluminum oxide with magnesium oxide and then mixture of aluminum oxide with synthetic zeolite and activated carbon. The lowest sorption properties were showed zinc oxide, synthetic zeolites and their mixture. The dominant mechanism for sorption of DMMP and 2-CEES on all sorbents, was through the Lewis base, whereas for malathion was chemisorption of malathion through the

Lewis and Brönsted bases. It is possible, according to the results of the analysis, to design efficient, cheap, accessible, and environmentally friendly sorbents that can be used efficiently as sorbents and / or decontaminants for the most toxic organic compounds such as chemical warfare agents and pesticides.

Keywords:

Dimethyl methylphosphonate (DMMP), 2-chloroethylethyl sulfide (2-CEES), Diethyl 2-[(dimethoxyphosphorothioyl)sulfanyl]butanedioate (malathion), zeolites, metal oxides, breakthrough volume, Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS), Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM)

1.UVOD

Kemijsko oružje i visokotoksične industrijske kemikalije velika su prijetnja zdravlju ljudi kao i cijelom ekosustavu jer svojim djelovanjem izazivaju smrt i teška trovanja kod ljudi i životinja te se mogu u okolišu dulje vrijeme zadržavati i permanentno izazivati posljedice svojim djelovanjem. Iako je proces uništavanja kemijskog oružja u završnoj fazi on svakako nije završio te će se nastaviti i u narednim godinama. U narednom periodu Organizacija za zabranu kemijskog oružja (OPCW) pružit će posebne napore da sve zemlje svijeta pristupe Konvenciji i procesu uništavanja kemijskog oružja. Međutim, ni tada prijetnje neće potpuno nestati jer razne terorističke organizacije mogu doći u posjed kemijskog oružja [1–5].

Druga razina opasnosti su spojevi koji su predmet Konvencije, a nisu na listi 1. kemikalija Konvencije o zabrani kemijskog oružja (CWC), a pokazuju slična svojstva kao i kemijsko oružje, te se koriste diljem svijeta u raznim granama privrede, a neka su i u kućnoj upotrebi. Organofosforni pesticidi još se koriste u poljoprivredi, a drugi slični spojevi široko su rasprostranjeni i upotrebljavaju se u velikom broju ljudskih djelatnosti, a svojim djelovanjem štetno utječu na zdravlje ljudi i štetno djeluju na cijeli eko sustav [1-2].

Kako bi se smanjila mogućnost kontaminacije ljudstva i opreme tijekom istraživanja u znanstvenoj praksi koriste se spojevi koji zamjenjuju visoko-toksične bojne otrove. Umjesto sarina u znanstvenim istraživanjima zbog manje toksičnosti, a sličnih kemijskih svojstava upotrebljavaju se organofosforni spojevi, a najčešće dimetil metilfosfonat (DMMP).

U znanstvenim istraživanjima umjesto *di*(2-kloroetil) sulfida (sumporni iperit) koristi se 2-kloroetiletil sulfid (2-CEES) čije su značajke vrlo slične sumpornom iperitu uz znatno manju toksičnost [6-8].

Istraživanja provedena u ovom radu imala su za cilj:

- a) Ispitati mogućnost sorpcije imitanata živčanih i kožnih bojnih otrova iz vodene i organske otopine na prirodnom zeolitu klinoptilolitu, na sintetskom zeolitu MCC i na metalnim oksidima te njihovim smjesama.
- b) Odrediti djelotvornost sorpcije imitanata živčanih i kožnih bojnih otrova iz organske otopine određivanjem volumena prodora na prirodnom zeolitu klinoptilolitu, na sintetskom zeolitu MCC i na metalnim oksidima te njihovim smjesama pomoću analize na vezanom sustavu plinske kromatografije i spektrometrije masa.

- c) Pomoću FTIR spektrometrijske analize odrediti mehanizam sorpcije DMMP, 2-CEES i malationa na istraživanim sorbensima.
- d) Ispitati utjecaj strukture sorbensa na djelotvornost sorpcije pomoću analize pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Kreiranjem točno određene veličine pora u nano materijalima s mnogim aktivnim mjestima koji će reagirati s aktivnim mjestima na toksičnim spojevima teorijski je moguće dizajnirati materijal koji će biti visoko djelotvoran, koji ne samo da ima visoki sorpcijski kapacitet nego, izaziva i procese kemisorpcije, to jest izaziva kemijsku razgradnju toksičnih kemikalija unutar svoje strukture. Međutim, ako takav materijal zbog svoje specifične proizvodnje i visokih proizvodnih tehnoloških zahtjeva bude ograničeno dostupan na tržištu i skup za nabavu problem ekološki prihvatljivih dekontaminanta nije riješen. Zemlje u kojima je gospodarstvo nerazvijeno te se osjeća svakodnevni problem kroničnog nedostatka financijskih sredstava vjerojatno neće izdvajati visoka financijska sredstva za skupe ekološke dekontaminante i sorbense nego će se i dalje koristiti kemijska sredstva u svrhu dekontaminacije poput izbjeljivača i jakih baza i kiselina koja svakako nisu ekološki neškodljiva i prihvatljiva.

Kranji cilj ovog istraživanja je kreiranje i proizvodnja vlastitog ekološki prihvatljivog dekontaminanta koje bi koristile snage sigurnosti Republike Hrvatske i druge zainteresirane strane.

Rezultati eksperimenata ostvarili su očekivanja da će svi sorbensi pokazati određena sorpcijska svojstva u vezanju imitanata bojnih otrova. Učinkovitost ispitivanih sorbensa utvrđena je određivanjem volumena prodora za svaki sorbens prilikom propuštanja organske otopine točno određene koncentracije DMMP-a, 2-CEES-a i malationa. Ova istraživanja su temelj za dizajniranje vlastitih čvrstih dekontaminanata bojnih otrova, zdravstveno i ekološki prihvatljivih, s kojima se jednostavno i brzo rukuje. Nadalje, ispitivani sorbensi mogli bi učinkovito poslužiti za uklanjanje visoko toksičnih organskih tvari, poput bojnih otrova i pesticida, iz okoliša.

2.OPČI DIO

2.1. BOJNI OTROVI

2.1.1. Povijest bojnih otrova

Bojni otrovi su kemijski spojevi koji su zbog svojih toksičnih svojstava korišteni u vojne svrhe s ciljem postizanja smrti, ranjavanja i onesposobljavanja protivničkih vojnih snaga, onesposobljavanja industrije i infrastrukture te izazivanje straha, panike i kaosa na određenom području. Mogu biti u krutom, tekućem i plinovitom obliku, pojedinačni ili smjese različitih bojnih otrova. Uglavnom su umjetnog porijekla, sintetizirani u laboratorijima [1–3].

Kemijsko oružje prvi je put masovno upotrijebljeno tijekom Prvog svjetskog rata, ali postoje dokazi da je korišteno i tijekom antičkih vremena poput upotrebe otrovnih zagušljivih dimova sumpora i fosfora. Istovremeno s masovnim korištenjem kemijskih bojnih otrova u Prvom svjetskom ratu pojavili su se i prvi protivnici iz različitih društvenih slojeva i brojnih humanitarnih organizacija o potpuno nehumanom karakteru kemijskog oružja te su jačali društveni apeli i traženje od vlada da se to oružje zabrani [1–6].

Dakle, upotreba kemijskih sredstava nije zamisao novijeg datuma, ali tek s razvojem znanosti i tehnologije stvorili su se uvjeti stvaranja strateške premoći na bojištu upotrebom visoko toksičnih tvari. Tijekom Prvog svjetskog rata upotrijebljeno je ukupno oko 113 000 tona toksičnih kemikalija od kojih oko 12 000 tona sumpornog iperita. Tijekom prve godine sukoba (1914.) i njemačke i francuske snage koristile su nesmrtonosne nadražljive plinove, a 1915. Nijemci su prvi put koristili smrtonosni plin klor što je uzrokovalo oko 15 000 ozlijeđenih i oko 5000 mrtvih vojnika saveznika. Nakon toga su i Savezničke snage koristile klor, a upotreba smrtonosnih tvari proširila se na korištenje fosgena krajem 1915. te iperita 1917. godine. Upotreba sumpornog iperita u srpnju 1917. godine od strane Nijemaca bilo je veliko iznenađenje jer se smatralo da taj spoj nema značajnu vojnu upotrebu, a već je bio poznat pedesetak godina. Ozljede od iperita bile su strašne, većinom su bile permanentnog karaktera te nije postojao specifični tretman, a ne postoji ni danas. Iako su Nijemci prije Drugog svjetskog rata razvili program sinteze nove grupe najotrovnijih kemijskih tvari, kasnije nazvanih živčani (engl. *nerve*) bojni otrovi, oni nisu upotrijebljeni tijekom Drugog svjetskog rata. Nakon Drugog svjetskog rata tijekom tzv. razdoblja „Hladnog rata“ proizvedene su ogromne količine bojnih otrova te je razvijen program punjenja streljiva kemijskim punjenjem s kožnim, živčanim, smjesama bojnih otrova te binarnim kemijskim komponentama koje tijekom lansiranja na cilj uslijed kemijske reakcije postaju kemijski

agensi. U **Tablici 1** prikazani su podaci o korištenju bojnih otrova u ratnim sukobima u 20. i 21. stoljeću. Tako velika količina bojnih otrova postala je veliki problem za posjednike uslijed vrlo skupog i zahtjevnog skladištenja, a sama strateška korist je u ratu vrlo upitna. Ispostavilo se nizom istraživanja da je kemijsko oružje najučinkovitije na civilima i slabo opremljenim i neuvježbanim oružanim snagama dok je učinkovitost na dobro opremljenim i uvježbanim snagama slaba te je često vrlo teško kontrolirana zbog utjecaja vremenskih prilika na terenu [1-6].

Tablica 1. Upotreba bojnih otrova u ratovima i sukobima [1-2]

Rat ili sukob	Vrijeme	Vrsta bojnog otrova
I. svjetski rat	1914. – 1918.	klor, suzavci, kihavci, iperit
Abesinija	1936. – 1937.	iperit i suzavac
II. svjetski rat	1939. – 1945.	tabun i iperit
Jemen	1963. – 1967.	iperit
Vijetnam	1965. – 1974.	defolijanti, herbicidi
Laos	1976.	herbicidi
Kambodža	1979.	iperit
Afganistan	1979. – 1980.	živčani
Irak (vladine snage – Kurdi)	1988.	iperit i tabun
Sirijska	2012. – 2016.	sarin, klor

Zbog tih razloga kao i velikog pritiska javnosti međunarodna zajednica odlučila je staviti kemijsko oružje pod kontrolu i započeti proces potpunog uništenja svih količina kemijskog oružja. S tim ciljem potpisana je *Konvencija o zabrani kemijskog oružja* 1993. godine u Parizu, a stupila je na snagu kad ju je potpisalo i ratificiralo više od 60 zemalja svijeta. Republika Hrvatska izvorni je član Konvencije. Do danas je pristupilo Konvenciji više od 190 zemalja svijeta, a samo njih nekoliko ima određena odstupanja i zahtjeve, a to su zemlje:

Egipat, Sjeverna Koreja i Južni Sudan, a Izrael i Myanmar su Konvenciju potpisali, ali je nisu ratificirali. Do sad je gotovo 90 % svjetskih rezervi kemijskog oružja uništeno [1].

2.1.2. Opasnosti od bojnih otrova u moderno vrijeme

Jedna od većih opasnosti od kemijskog oružja krije se u činjenici da su prvi oblici uništavanja kemijskog streljiva bili napuštanje, zakopavanje ili bacanje u rijeke, jezera i mora. Smatra se da je streljivo pouzdano do pedesetak godina, a nakon tog perioda kreće proces kad je moguće istjecanje opasnih tvari. Za sad se nitko ozbiljnije ne bavi problematikom onečišćenja okoliša zbog takvih prijetnji. Pronalaženje, izvlačenje i ekološki prihvatljivo uništenje kemijskog streljiva je vrlo skupo te se ni jedna nacija ne želi previše time baviti, a posebno vlade zemalja koje su mogući krivci što je to streljivo završilo u prirodi. Prevladava stav da će priroda učiniti svoje te će prirodnim putem doći do hidrolitičke razgradnje bojnih otrova na neopasne ili znatno manje opasne produkte. Nadamo se da će tako i biti, ali se nikako ne smije smetnuti s uma opasnost koja ipak prijeti ribarima ili drugim ljudima koji mogu doći u kontakt s napuštenim kemijskim streljivom [1-6, 9-16].

Terorizam je pak druga velika opasnost koja prijeti međunarodnoj sigurnosti. Iako nije zabilježen veliki broj incidenata koji se povezuju s korištenjem kemijskih bojnih otrova u terorističke svrhe, nekoliko njih koji su se desili tjeraju na oprez. Najpoznatiji su teroristički napadi u Japanu u Matsumotu 1994. i u podzemnoj željeznici u Tokiju 1995. Upotrijebljen je otrov sarin, na svu sreću u prilično nečistoj formi te su posljedice tog čina bile ograničene. Prvi napad u planinskom gradu Matsumotu uzrokovao je sedam smrtnih slučajeva i oko 200 otrovanih ljudi, a simptomi trovanja su ukazivali na trovanje organofosfornim spojevima. Tretman je bio atropinom i diazepamom, a reaktivatori enzima oksimi nisu korišteni jer se nije shvatilo da su u pitanju bojni otrovi. U slijedećem napadu u podzemnoj željeznici u Tokiju u ožujku 1995. godine bilo je puno više otrovanih, ali se puno prije shvatilo da se radi o sarinu pa su se koristili oksimi u tretmanu žrtava te se na taj način spriječilo da bude puno više smrtnih slučajeva od njih ukupno osam [16].

Nitko ne garantira da se neki sličan događaj neće desiti u bliskoj ili daljoj budućnosti negdje u svijetu, možda kad svijest i spremnost na djelovanje budu uljuljani u lažnom osjećaju

sigurnosti. Informacije, potrebno znanje za sintezu bojnih otrova postoje i dostupni su širom svijeta. Nadalje nitko ne može jamčiti da je uspostavljena potpuna kontrola nad zalihama bojnih otrova ili da se već određene količine ne nalaze u pogrešnim rukama, također nitko ne može jamčiti potpunu kontrolu prometa kemikalija koje mogu poslužiti u svrhu sinteze kemijskih bojnih otrova [1-2].

Temeljnu značajku kemijskog oružja određuje bojni otrov kojim je streljivo punjeno te zbog tog izravno utječe na konstrukciju oružja. U ovisnosti o upotrebljenom bojnog otrovu kemijsko oružje može imati različite učinke, od onesposobljavajućeg do smrtonosnog. Onesposobljavajući ili smrtonosni učinak može se postići primjenom istog bojnog otrova, što ovisi o konstrukciji oružja, kao i čitavom nizu drugih čimbenika na terenu. Kemijsko oružje je prostorno oružje koje može kontaminirati radni i životni prostor. Ono je i vremensko oružje, jer bojni otrovi koji se nalaze u parnom ili aerosolnom stanju u zraku ili u obliku kapi na tlu ne djeluju kontaminirajuće samo u momentu primjene, nego i kraće ili dulje nakon primjene, što ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima bojnog otrova, meteorološkim uvjetima i konfiguraciji terena. Ono je i psihološko oružje jer njegova upotreba znatno utječe na moral i bojnu spremnost snaga. Vojnici koji nisu sigurni u vlastitu osposobljenost kao i u sredstva zaštite imat će velikih problema u zadržavanju reda, stege i lanca zapovijedanja u uvjetima kemijskog napada. Na kraju ne smije se zaboraviti niti na ekološke probleme koje zadaju bojni otrovi na određenom prostoru, uključujući sredstva za dekontaminaciju i otpadni materijal koji je potrebno zbrinuti [1-5].

Kad se jednom unište sve deklarirane rezerve kemijskog oružja prijetnja sigurnosti ljudi i eko sustavu neće prestati. Iz nekoliko razloga, poput tog što ne možemo tvrditi da su sve postojeće količine kemijskog oružja deklarirane, zatim se nameće problem starog, napuštenog ili odbačenog kemijskog oružja koje se i dalje nalazi širom svijeta na kopnu ili u moru. Naravno postoji i značajna teroristička prijetnja kemijskim oružjem jer poznato je da je kemijsko oružje „nuklearno“ oružje siromašnih, a komponente, *prekursori* kao i procedure sinteze su relativno lako dostupni. Možda nisu u pitanju velike količine, ali mogu biti dovoljne da nanesu ozbiljnu štetu „meti“ kojoj su namijenjene. Štete mogu biti zdravstvene, političke, vojne i ekonomske te je učinkovita zaštita i prevencija imperativ za svaku zajednicu. Prijetnja nije samo kemijsko oružje ili bojni otrovi nego su velika prijetnja ljudima i okolišu i čitav niz drugih visoko i srednje toksičnih kemikalija koje se standardno upotrebljavaju u čitavom nizu grana ljudske djelatnosti i ekonomije te u nekontroliranim situacijama poput prirodnih i

industrijskih katastrofa, terorističkog djelovanja, neznanja i nestručnog rukovanja i doziranja mogu izazvati značajne i dugotrajne posljedice na okoliš, a time i na zdravlje i sigurnost ljudske zajednice na određenom području. Mnoge zemlje koje su imale velike zalihe kemijskog oružja nisu imale dovoljno sredstava za adekvatno čuvanje i skladištenje pa su se rješavale zaliha na načine koji se danas smatraju krajnje neprihvatljivima poput ostavljanja u raznim skladišnim objektima na terenu bez kontrole i zaštite od neovlaštenog upada i vremenskih utjecaja, bacanja u mora, rijeke i jezera, ukapanja u zemljane rovove i iskope poput kamenoloma i šljunčara te do spaljivanja na otvorenom prostoru. Nije nikakvo čudo ako ribari na Baltičkom moru ili sjevernom Pacifiku u mreži izvuku kemijsko streljivo punjeno iperitom ili drugim bojnim otrovom [1-6, 9-16].

2.1.3. Potvrda upotrebe bojnog otrova

Postoji više razloga zašto se u određenoj zemlji mora imati sposobnosti jasnog i nedvosmislenog potvrđivanja upotrebe kemijskog oružja. Ti razlozi se dijele na vojne, medicinske, sigurnosne i političke. Vojni i sigurnosni su blisko povezani jer takav napad može oslabiti sigurnosne kapacitete zemlje, prouzročiti paniku i stvoriti nered i kaos, a nepravodobno reagiranje povećati područje kontaminacije, a time i broj kontaminiranih.

Medicinski su razlozi da se potvrdom upotrebe određenog agensa može brzo i svrsishodno primijeniti određeni medicinski tretman povrijeđenih što bitno utječe na efikasnost tretmana.

Politički razlozi su što se pred međunarodnom zajednicom može potvrditi napad sa sredstvom koje je zabranjeno čitavim nizom konvencija i stvara negativnu sliku i međunarodnu osudu onog tko upotrebljava takva sredstva. Upotreba takvih sredstava može biti kontraproduktivna i nanijeti više štete onom tko se odluči koristiti kemijskim oružjem [1-2, 17-19].

Tijek širenja bojnog otrova u obliku oblaka te njegovo rasprostranjivanje u atmosferi i na određenom području ovisi o kemijskoj prirodi bojnog otrova (postojanosti spoja, vrelištu, talištu itd.), meteorološkim uvjetima (ponajprije vjetru, kiši ili temperaturi), ali i sastavu tla, konfiguraciji terena, pošumljenosti, te ostalim prirodnim i umjetnim preprekama [1-2].

Klasični bojni otrovi većinom su hlapive tekućine na prosječnim temperaturama (fotogen je plin na sobnoj temperaturi). Stupanj hlapivosti varira od spoja do spoja. Kako neki bojni otrovi nisu imali sva svojstva pogodna za vojnu upotrebu tijekom cijele godine, poput

sumpornog iperita kojemu je točka tališta 14,4 °C, za upotrebu u zimskim mjesecima miješao se s luizitom čime je njihova smjesa imala manji tlak pare te s time i nižu točku leđišta. Sumporni iperit miješao se i s fenildiklorarsinom, a smjesa je bila poznata pod imenom: „*Winterlost*“ ili zimski iperit [1-5].

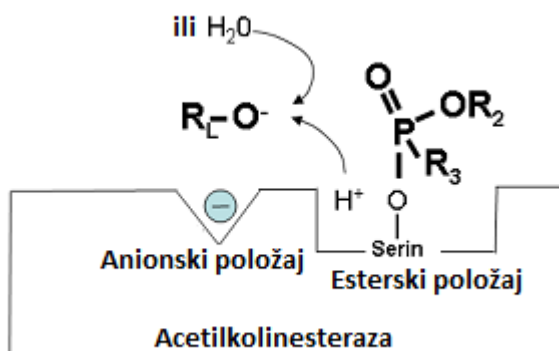
Najčešće spominjani bojni otrovi u stručnoj i znanstvenoj literaturi su živčani bojni otrovi (engl. *nerve*) i kožni bojni otrovi (engl. *blister*) zbog svoje visoke toksičnosti, njihove pogodnosti za vojnu i terorističku upotrebu te količina koje su tijekom Hladnog rata proizvedene i uskladištene. Najveće uskladištene pojedinačne količine bojnih otrova odnosile su se na te dvije skupine bojnih otrova, a pojedinačno su najveće količine otpadale na sarin, tabun i sumporni iperit [1-6, 16-19].

2.1.4. Živčani bojni otrovi

Živčani bojni otrovi su svi organofosforni spojevi (OP), a mogu biti nepostojani i izrazito hlapivi poput sarina do izrazito postojanih poput VX-a koji je jako slabo hlapiv. Organofosforni spojevi su derivati fosfatne, fosfonske ili fosfinske kiseline kod kojih atomi kisika, vezani neposredno na atom fosfora, mogu biti zamijenjeni atomima sumpora ili dušika. Ti spojevi čine veliku skupinu organskih spojeva koji se rabe ponajprije kao pesticidi, neki se rabe kao lijekovi, a najtoksičniji spojevi su živčani bojni otrovi. Živčani bojni otrovi dijele se na dvije podgrupe, G i V, a najpoznatiji predstavnici G (G kao *German*) grupe su sarin, soman, tabun i ciklosarin, dok kod V (V kao *Venomous* (otrovan)) grupe postoje tri najpoznatije verzije V otrova, VX kao zapadna varijanta te VR i VC kao ruska i kineska verzija tog najotrovnijeg bojnog otrova. Glavni uzrok toksičnosti OP spojeva je inhibicija acetilkolinesteraze, ključnog enzima u prijenosu živčanog impulsa [1-6, 17-25].

Živčani bojni otrovi kao i organofosforni pesticidi djeluju kao inhibitori enzima i to posebno na acetilkolinesterazu (AChE) koja je važni prijenosnik živčanih impulsa pomoću nikotinskih receptora na mišićnom i centralno-živčanom sistemu. Acetilkinolin prenosi signal duž živčanih putova te je jedini klasični neurotransmiter koji nije aminokiselina ili koji nije izravno sintetiziran iz aminokiseline. Acetilkinolinesteraza olakšava hidrolizu acetilkolina na octenu kiselinu i kolin koji se otpušta s receptora i reaktivira kolinergičke receptore. Otpuštanje nervnih transmitera iz receptora je ključno za deaktiviranje živčanih signala. Organofosforni živčani bojni otrovi i organofosforni pesticidi inhibiraju AChE pomoću nepovratnog

vezivanja hidroksilne skupine serina (aminokiselina koja ima hidroksilnu skupinu u pobočnom lancu) na aktivnom mjestu enzima. Serinska hidroksilna skupina se fosforilizira živčanim agensima kroz gubitak odlazeće skupine iz organofosfornog agensa kao što je prikazano na **Slici 1**.



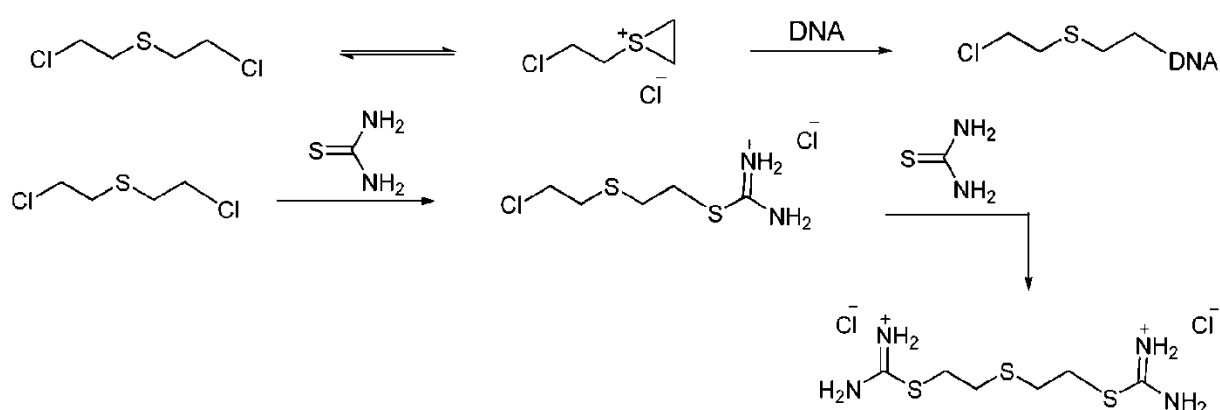
Slika 1. Fosforilizacija aktivnog mjesta na AChE pomoću OP agensa [26, 27]

To dovodi do akumulacije acetilkolina što uzrokuje prekomjernu stimulaciju nervnih puteva i dovodi do kolinergičkog toksičnog učinka. Izlaganje organofosfornim agensima izaziva simptome poput mioze (suženje zjenice oka), suženja bronhija, slinjenja i nekontroliranog mokrenja, suženja i gubitka mišićne kontrole. Još jedan veliki problem kod izlaganja organofosfornom agensu je stalno, nepovratno vezivanje acetilkolinesteraze što nakon određenog vremena dovodi do efekta starenja. Starenje je rezultat vrlo stabilne veze OP-AChE, kad dođe do efekta starenja tretman izložene osobe s reaktivatorima acetilkolinesteraze više nema učinka tako da je tretman potrebno izvršiti prije efekta starenja [1-3, 22-30].

2.1.5. Kožni bojni otrovi

Iperit (engl. *mustard gas*) su prvi put upotrijebili Nijemci za vrijeme I. svjetskog rata u srpnju 1917. godine kod rijeke Ipra te je po mjestu primjene dobio ime. Njegova specifičnost je što ne djeluje samo na organe za disanje, nego prvenstveno na kožu. To je u ranoj upotrebi bojnih otrova tijekom I. svjetskog rata učinilo zaštitu znatno složenijom. Njegovi učinci su bili strašni jer trovanjem iperitom nastaju teške posljedice, bolne i teške rane koje nikako ili vrlo

teško zarastaju. Postoje dva tipa iperita, sumporni iperiti i dušični iperiti. Imaju sličnu strukturu, a zajedničke su im i osnovne kemijske reakcije. Ključna reakcija je intermolekulska ciklizacija u polarnim otapalima (poput vode) do nastajanja cikličkog onium kationa i slobodnog kloridnog iona. Ta ciklična forma odgovorna je za različita djelovanja iperita. Tri najpoznatija iperita su: sumporni iperit (di(2-kloretil)sulfid), dušični iperit HN-2 (etil-di(β -kloretil)amin) i dušični iperit HN-3 (tri (β -kloretil)amin). Iperiti su osobito opasni jer lako prolaze kroz kožu i sluznice, bez očitih znakova trovanja pri kontaktu. Već dvije minute nakon penetracije vežu se uz stanične strukture te je zbog tog potrebno dekontaminaciju provesti unutar tog vremena. Imaju izrazito citotoksično djelovanje i djeluju kao alkilirajući agensi, dok luizit blokira stanične enzime. Nakon alkiliranja nastaju aktivni spojevi etilenimin (dušični iperit) i etilensulfon (sumporni iperit) koji reagiraju sa staničnim strukturama poput proteina, nukleinskih kiselina mijenjajući njihove fiziološke funkcije (**Slika 2.**). Najvažniji učinak je ometanje replikacije DNA [1-6, 17-19, 31-32].



Slika 2. Alkilacija DNA iperitom i reakcija iperita i tiouree [6]

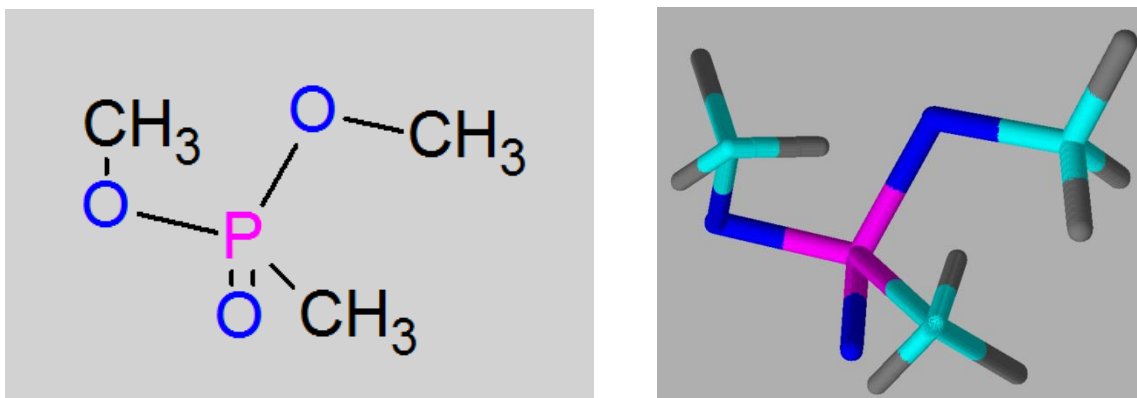
2.2. IMITANTI BOJNIH OTROVA

Kako bi se smanjila opasnost tijekom istraživanja koriste se zamjenski spojevi za bojne otrove koji su sličnih karakteristika, ali su znatno manje toksični. Umjesto živčanih bojnih otrova

(organofosfornih) tipa G najčešće se koristi dimetil metilfosfonat (DMMP), umjesto organofosfornih bojnih otrova tipa V najčešće se koristi dietil 2-[(dimetoksifosforotiol) sulfanil]butandioat (malation), a umjesto sumpornog iperita najčešće se koristi 2-kloroetiletil sulfid (2-CEES) [6-9, 33-34].

2.2.1. Dimetil metilfosfonat (DMMP)

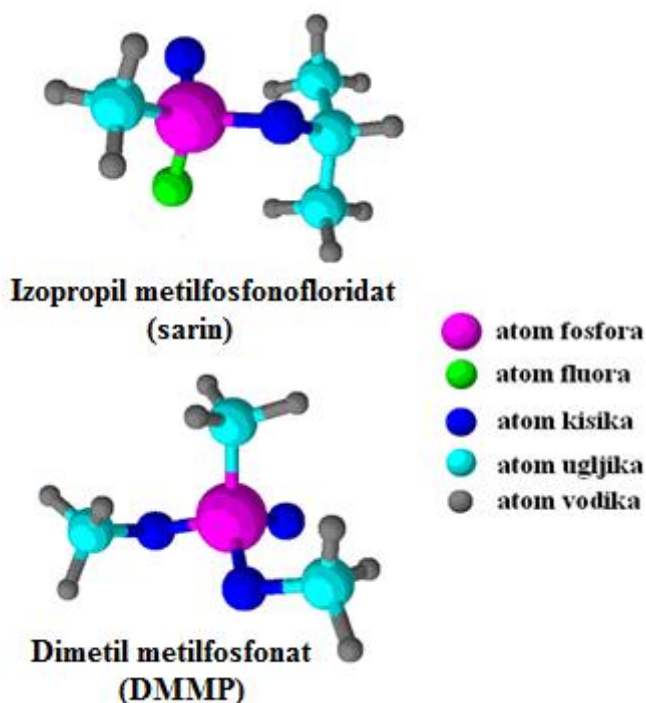
Dimetil metilfosfonat (DMMP) je organski kemijski spoj u formi tekućine bez boje i mirisa na sobnoj temperaturi i vrlo je dobro topiv u organskim otapalima poput *n*-heksana i diklormetana te je dobro topiv u vodi, kemijske formule $C_3H_9O_3P$, a kemijska struktura DMMP-a prikazana je na **Slici 3**. Koristi se kao usporivač gorenja, kao stabilizator u proizvodnji plastike te kao prekursor u proizvodnji sarina. DMMP koristi se i kao pred aditiv za paljenje goriva poput benzina, za sredstvo za sprječavanje pjenjenja, plastifikator i stabilizator, tekstilni regeneratorski sredstvo i aditiv za otapala i nisko temperaturne hidrauličke tekućine. Sjedinjene Američke Države proizvode nešto manje od 900 tona DMMP-a godišnje. Često se koristi kao zamjenski spoj u istraživanju zaštite od djelovanja sarina i VX-a. Iako je slabo toksičan neka istraživanja pokazuju da dulje izlaganje ovom spoju oštećuje bubrege i ostale unutarnje organe te bi mogao imati i kancerogena svojstva [6-8, 35].



Slika 3. Kemijska struktura dimetil metilfosfonata

Razlika u strukturi između sarina i DMMP-a je ta što sarin ima fluor vezan na atom fosfora, a DMMP nema (**Slika 4**). Sarin je hlapiviji i trebao bi imati veći afinitet spram vezanja na

sorbense poput zeolita ili metalnih oksida zbog fluora, ali i manji zbog toga što je hlapiviji. Dimetil metilfosfonat često se koristi kao zamjenski spoj za bojne otrove tipa G zbog kemijske reakcije alkoksi supstitucije na atomu fosfora. DMMP je po Konvenciji o zabrani kemijskog oružja klasificiran u Listu II kemikalija jer može biti korišten kao prekursor u sintezi sarina. Čista tvar je bezbojna tekućina, gušća od vode. Nije klasificiran kao toksičan, ali je štetan za zdravlje ako se unese u organizam udisanjem, gutanjem ili apsorpcijom putem gole kože. Uzrokuje oštećenje bubrega te iritaciju očiju, sluzokože i kože. Upotrebljava se i kao katalizator u organskim sintezama. Zbog velike komercijalne upotrebe može biti značajan zagađivač u procesu proizvodnje hrane te zbog male molekulske mase i velike hlapivosti mora biti uklonjen iz okoliša kao i bojni otrovi [35].

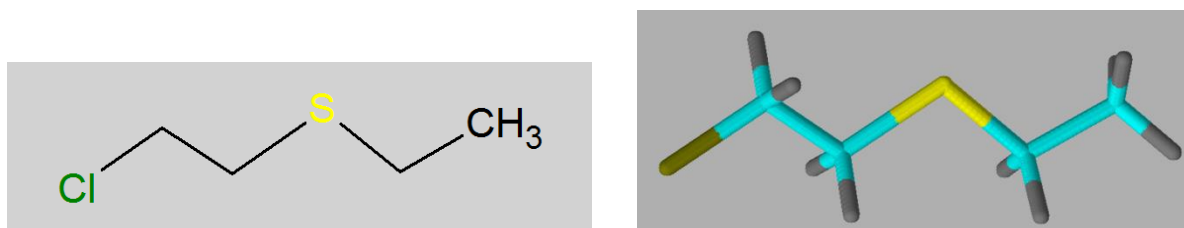


Slika 4. 3D strukture DMMP i sarina

2.2.2. 2-Kloroetiletil sulfid (2-CEES)

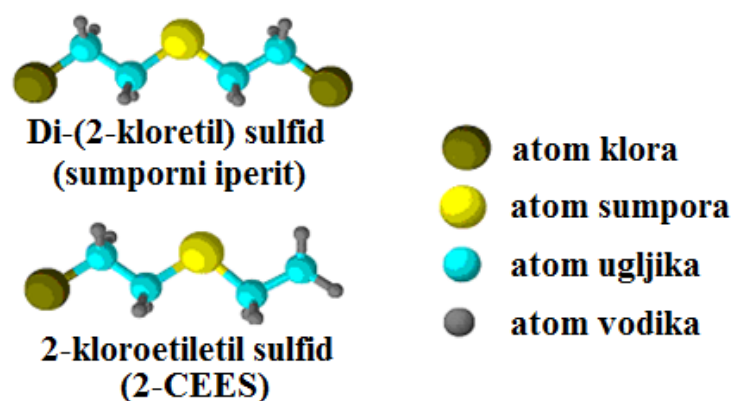
2-Kloretiletil sulfid (2-CEES) je organski kemijski spoj (**Slika 5.**) u formi tekućine bez boje i mirisa na sobnoj temperaturi i vrlo je dobro topiv u organskim otapalima poput *n*-heksana i diklormetana te je dobro topiv i u vodi, kemijske formule C_4H_9ClS . Koristi se kao među spoj u

proizvodnji organskih spojeva poput kloriranih sulfida. Često se koristi kao zamjenski spoj u istraživanju zaštite od djelovanja sumpornog iperita. Iako je znatno niže toksičnosti od sumpornog iperita ne smije se zanemariti njegova toksičnost kao iritanta kože te uzrokuje razna oštećenja unutarnjih organa ako se unese u organizam oralnim putem [7-8]. Studija u kojoj je korištena tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti pokazala je da se stvara modificirani nukleozid ako 2-CEES reagira s deoksi-guanozinom koji ima značajnu ulogu u biokemijskim procesima sinteze nukleinskih kiselina i proteina. Ovaj rezultat podržava pretpostavku da je mutageno djelovanje uzrokovano djelomičnom supstitucijom na O6 položaju deoksiguanozina. Također je utvrđeno da uzrokuje citotoksično djelovanje, manje od sumpornog iperita, ali ipak prilično značajno [6-8, 31, 33-34].



Slika 5. Kemijska struktura 2-kloroetiletil sulfida

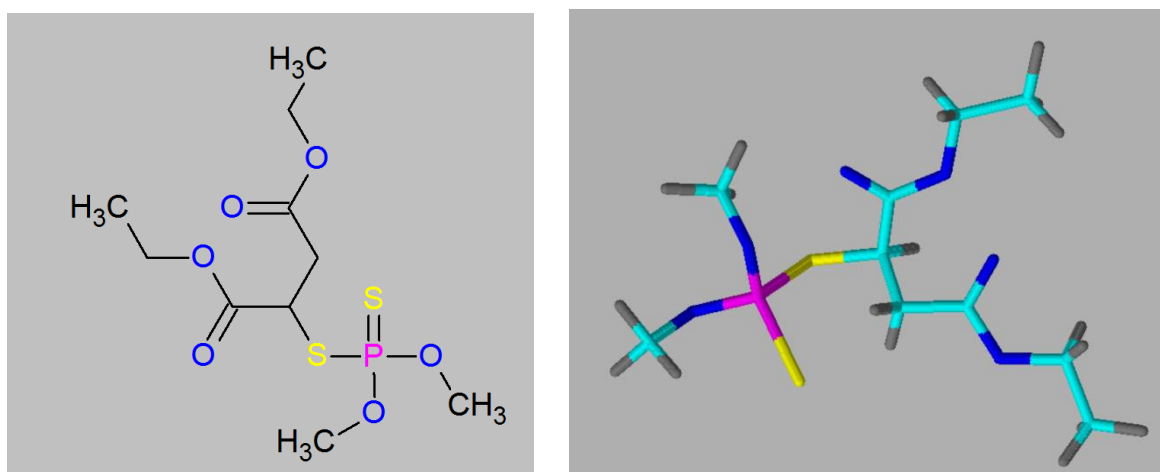
Na **Slici 6** možemo vidjeti koliko su strukture sumpornog iperita i 2-CEES-a slične. Jedina razlika je u tome što je sumporni iperit di-kloroetil sulfid, a 2-CEES kloroetiletil sulfid. Što znači da je u slučaju sumpornog iperita na krajnjim ugljikovim atomima po jedan vodikov atom supstituiran s atomom klora, dok je kod 2-CEES-a na samo jednom krajnjem ugljikovom atomu došlo do supstitucije vodika atomom klora. Dokazano je da je njihova kristalna struktura vrlo slična s vrlo malim razlikama u veličini kutova kristala [6-8, 36-39].



Slika 6. 3D strukture 2-CEES i iverita

2.2.3. Malation-dietil[(dimetoksifosforotioil)sulfanil]butandioat

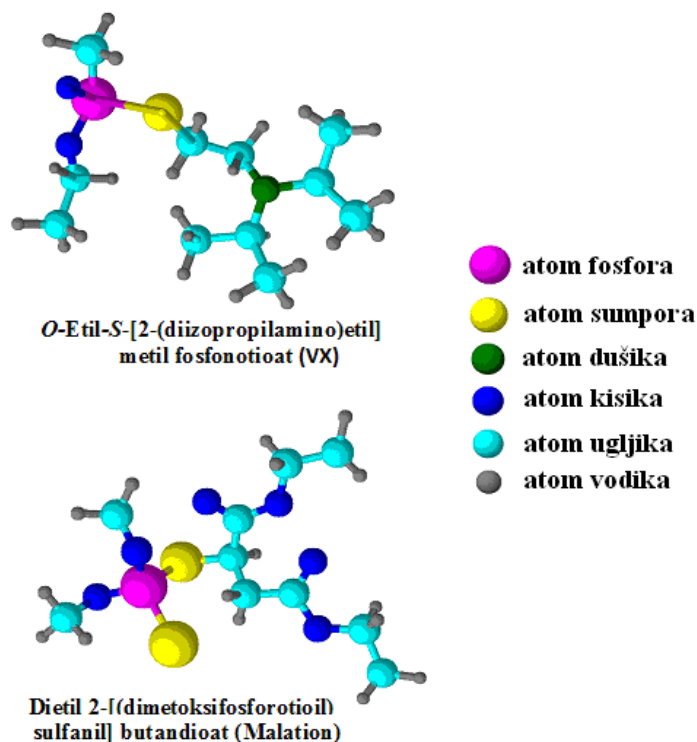
Malation-dietil[(dimetoksifosforotioil)sulfanil]butandioat, (kemijska formula: $C_{10}H_{19}O_6PS_2$) je razgranati organski spoj, a sadrži i sumpor i fosfor (**Slika 7.**) te je zbog tog njegova struktura slična strukturi najotrovnijeg bojnog otrova VX (O-etil-S-[2-(diisopropilamino)etil] metilfosfonotioat). Koristi se u poljoprivredi kao organofosforni pesticid, većinom kao insekticid s relativno niskom toksičnošću na ljudski organizam. Često se koristi za suzbijanje komaraca te je u Americi najčešće korišteni organofosforni pesticid. Koristi se i za suzbijanje vinskih mušica. Koristio se i za suzbijanje uši i stjenica i nije pokazao odgovarajuću djelotvornost, posebno na ušna jajašca.



Slika 7. Kemijska struktura dietil[(dimetoksifosforotioil)sulfanil]butandioata

Malation je niske toksičnosti, međutim, ako se u organizam unesu veće količine on metabolira u malaokson koji je znatno toksičniji i stvara simptome slične trovanju organofosfornim bojnim otrovima, a može prouzročiti i smrt. Potrebno je veliko i dugotrajno izlaganje kako bi došlo do pojave simptoma. Nakon udisanja malationa, prvo se pojave simptomi otežanog disanja i na očima. To uključuje stezanje u prsima, teško disanje, plavkaste promjene boje kože, sužene zjenice, bolovi očiju, zamućenje vida, suženje, curenje iz nosa, glavobolju i zalijevanje usta. Nakon gutanja malationa dolazi do gubitka apetita, mučnine, povraćanja, gastroenteritisa (grčeva u trbuhu i proljeva) u roku od dva sata. Nakon apsorpcije preko kože, može se pojaviti znojenje i trzanje na području apsorpcije, obično u roku od 15 minuta do četiri sata. Uz teške intoksikacije po svim pravcima, osim gore navedenih simptoma, može se pojaviti slabost, opće trzanje mišića što dovodi do paralize i zastoja disanja. Osim toga, može doći do vrtoglavice, konfuzija, aksioznosti, nerazgovjetnog govora, znojenja, nepravilnog ili polaganog kucanja srca, konvulzija i kome. U vodi koja je tretirana klorom zbog dezinfekcije dolazi odmah do stvaranja malaoksona pa se malation nikako ne smije koristiti u vodi za piće ili u blizini izvora pitke vode. Malation može prouzročiti i druge zdravstvene probleme poput hiperaktivnosti kod djece te izazvati tumorska oboljenja. Zbog tog je važno pažljivo rukovanje s njim kao i mogućnost dekontaminacije i mogućnost ekološki prihvatljivog njegovog uklanjanja iz okoliša.

Umjesto najotrovnijeg bojnog otrova VX-a u znanstvenim istraživanjima najčešće se koristi malation (**Slika 8.**) jer iako malaokson ima sličnija fizikalno-kemijska svojstva poput VX-a, nego što ima malation, malaokson (malation okson) je značajno toksičniji. Malation je značajniji za istraživanje iz razloga što se široko koristi u poljoprivredi te vlada veliko zanimanje znanstvene i stručne javnosti o postupcima njegovog uklanjanja iz okoliša. Na **Slici 8** vidi se da VX u svojoj strukturi ima dušik te spada u amino spojeve dok malation nema dušik u svojoj strukturi što je odlučujuće za toksičnost tog spoja. Primjećeno je da je etoksi skupina vezana na atom fosfora kod VX-a puno reaktivnija, nego metoksi skupine vezane na fosfor kod malationa u reakciji sa serinom acetilkolina (**Slika 1.**) i inhibiciji acetilkolin esteraze. Esterska skupina kod VX-a puno lakše stupa u reakciju s enzimom, nego tioilna skupina malationa [7-8, 40-45].



Slika 8. 3D strukture malationa i VX-a

2.2.4. Fizikalno-kemijska svojstva bojnih otrova i imitanata

Fizikalno-kemijska svojstva bojnih otrova određuju koliko su opasni za ljudsko zdravlje te koliko dugo mogu predstavljati prijetnju ako se nalaze u okolišu. Hlapivost, a time i postojanost bojnih otrova određuje koji put unosa u organizam predstavlja najveću prijetnju, neki bojni otrovi djeluju pretežno kontaktnim putem dok visoko hlapivi spojevi pretežno predstavljaju opasnost preko dišnog sustava. Pa tako je sarin visoko toksičan i izrazito hlapiv kemijski spoj te napada organizam sisavaca pretežno preko organa za disanje, što ne znači da ne može djelovati i preko kože ili probavnog sustava, no djelovanje preko organa za disanje je najizraženije. Sumporni iperit je manje hlapiv i postojaniji spoj od sarina i njegovo djelovanje najizraženije je preko kože ili probavnog sustava, iako djeluje i preko organa za disanje. VX je slabo hlapiv i izrazito postojan spoj, ali je i izuzetno toksičan te se njegovo djelovanje manifestira pretežno kontaktnim putem preko kože gdje kontakt s vrlo malom količinom tog otrova može izazvati smrt. Zamjenski spojevi tih bojnih otrova trebaju slijediti značajke pravih bojnih otrova u reaktivnosti, hlapivosti i postojanosti, ali moraju biti znatno manje

toksični. Međutim, to ne znači da su to bezazleni spojevi koji ne predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi te da ih ne treba ukloniti iz okoliša. Fizikalno-kemijska svojstva sarina, iperita, VX-a te zamjenskih spojeva DMMP, 2-CEES i malationa dana su u **Tablici 2** [2-5, 7-8, 10, 45-47].

Tablica 2. Fizikalno-kemijska svojstva bojnih otrova i njihovih imitanata, kod 25 °C osim ako je drugačije navedeno

Fizikalno-kemijska svojstva	Sarin	DMMP	Sumporni iperit	2-CEES	VX	Malation
Kemijski spoj	Metil-o-izopropilfosfonofluoridat	Dimetil metil fosfonat	Di-2-kloroetil sulfid	2-kloroetil etil sulfid	O-Etil-S-[2-(diizopropilamino)etil]metil fosfonotioat	Dietil 2-[(dimetoksifosforotioil)sulfanil] butandioat
CAS	107-44-8	756-79-6	505-60-2	693-07-2	50782-69-9	121-75-5
Kemijska formula	C ₄ H ₁₀ F O ₂ P	C ₃ H ₉ O ₃ P	C ₄ H ₈ Cl ₂ S	C ₄ H ₉ ClS	C ₁₁ H ₂₆ PO ₂ SN	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂
Temperatura vrelišta, °C	139,75	151,8	216	156,5	300	156–157
Temperatura taljenja, °C	-64,47	-48,25	13,5	-48,66	-51	2,9
Temperatura paljenja, °C	137,8	69	104	52	159	163
Log K _{ow}	0,30	-0,61	2,4093	2,16	2,09	2,36
Log K _{oc}	0,887	0,733	2,3796	1,874	nema podataka	1,495
Topivost u vodi kod 25 °C, mg/L	4,638 × 10 ⁴	5,658 × 10 ⁶	605,3	1392	3 × 10 ⁵	130
Topivost u nepolarnim organskim otapalima	Jako topiv	Jako topiv	Jako topiv osim u petroleju	Jako topiv	Jako topiv	Jako topiv

K_{ow} - koeficijent razdjeljenja oktanol/voda ili lipofilnost. organskog ugljika u tlu,

K_{oc} - koeficijent razdjeljenja je omjer mase kemikalije koji se adsorbira u tlu po jedinici mase

Tablica 2. Fizikalno-kemijska svojstva bojnih otrova i njihovih imitanata, kod 25 °C osim ako je drugačije navedeno [nastavak]

Fizikalno-kemijska svojstva	Sarin	DMMP	Sumporni iperit	2-CEES	VX	Malation
Hidrolitički poluraspad na 20 °C, pH=7, sati	39-41	22,471	16,417	12	4000-1000	8,5
Molarna masa – M, g/mol	140,10	124,08	159,07	124,63	267,14	330,04
Tlak pare, mm Hg/Pa	4,61/614	0,493	0,161 / 21,4	3,4	0,007	0,0053/0,000039
Hlapivost, mg/m ³	22 000	16 400-22 000	610	906	10,5	15
HLC, atm·m ³ /mol	$5,72 \times 10^{-7}$	$1,25 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-5}$	$4,005 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-9}$	$4,89 \times 10^{-9}$
Postojanost u satima na pH=7	3	475	80	421	6000	149
Termalna stabilnost	Zapaljiv	Jako zapaljiv	Stabilan, raspada se na 149-177 °C	Raspada se trenutno iznad 128 °C	Stabilan, raspada se na 156-159 °C	Stabilan na temp. do 25 °C, raspada se trenutno na temp. > 100 °C
Gustoća, g/cm ³	1,102	1,145	1,27	1,07	1,008	1,23
Toksičnost	Izrazito toksičan	Toksičan	Vrlo toksičan	Toksičan	Izuzetno toksičan	Slabo toksičan

HLC - Konstanta Henryjevog zakona (HLC) je omjer koncentracije kemijskog spoja u zraku o odnosu na njegovu koncentraciju u vodi, CAS broj – [engl. *Chemical Abstract Service*] jedinstveni identifikacijski broj kemijskog reagensa.

2.2.5. Zaštita od djelovanja bojnih otrova

Kako bi se učinkovito smanjile posljedice djelovanja kemijskog oružja upotrebljava se zaštitna oprema koja pruža određeni stupanj zaštite od djelovanja kemijskog oružja te toksičnih kemikalija u cjelini. Zaštitne maske u filterima sadrže aktivni ugljen koji veže na sebe toksične kemikalije zavisno od njihove veličine, zaštitna odjeća isto je često impregnirana slojem aktivnog ugljena ili ima nepropusni sloj većinom od butilne gume [1–5].

Kako bi se smanjilo ili potpuno uklonilo djelovanje kemijskih agenasa s određenog područja provodi se dekontaminacija koja može biti kemijska, bio-kemijska, fizikalno-kemijska ili mehanička. Kod kemijske dekontaminacije upotrebljavaju se kemijske tvari koje visoko toksične kemikalije razgrađuju do neopasnih ili znatno manje opasnih razgradnih produkata. Problem kod kemijske dekontaminacije je utjecaj na okoliš, tvari za kemijsku dekontaminaciju često su opasne za zdravlje ljudi, agresivne su i visoko korozivne te zahtijevaju posebne i skupe uvjete skladištenja, a po isteku roka valjanosti skupo ekološko zbrinjavanje. Biološke tvari za dekontaminaciju koriste biološki aktivne tvari poput enzima koje uzrokuju razgradnju kemijskih agenasa, nedostatak je često upitna učinkovitost, relativno je skupa i biološki aktivne tvari zahtijevaju specijalno pakiranje i uvjete čuvanja. Fizikalno-kemijska dekontaminacija zasniva se uglavnom na upotrebi površinski aktivnih tvari radi fizikalnog uklanjanja kontaminacije ili upotreba raznih sorbensa koji na sebe vežu kemijski agens i u najboljem slučaju ga razgrađuju unutar svoje porozne strukture na netoksičan ili manje toksičan kemijski spoj. Mehanička dekontaminacija je fizikalno uklanjanje kontaminacije postupcima poput ispiranja vodom, brisanje i upijanje tekućinske kontaminacije, uklanjanje površinskog sloja tla i slično. Jasno je da svi ovi postupci imaju neke prednosti i neke nedostatke [2, 5-6, 46-62].

U svrhu dekontaminacije upotrebljavaju se tvari koje nazivamo tvarima za dekontaminaciju, a najčešći oblici tvari za dekontaminaciju su otopine, suspenzije, emulzije i prašci. Tvari za dekontaminaciju moraju zadovoljiti nekoliko uvjeta koji se postavljaju:

- brzo neutralizirati djelovanje svih kemijskih i bioloških agenasa,
- biti neutralne prema različitim konstrukcijskim materijalima,
- biti stabilne i jednostavne za primjenu,
- ne smiju biti toksične,

- da se mogu koristiti za različite vrste dekontaminacije,
- biti postojane, lako dostupne i jeftine,
- da se mogu primjenjivati u različitim klimatskim uvjetima,
- da su ekološki prihvatljive [2, 62-68].

Kemijski dekontaminanti su vrlo djelotvorni, ali često kemijski dekontaminanti i sami pripadaju u toksične i/ili agresivne kemikalije koje negativno utječu na zdravlje ljudi i okoliš. Najpoznatiji kemijski dekontaminanti poput natrijeve i kalijeve lužine ili tvari s visokim postotkom aktivnog klora poput natrijevog i kalcijevog hipoklorita poznate su po svojem nagrizajućem i toksičnom djelovanju te bi svakako bilo dobro ako se mogu zamijeniti s ekološki prihvatljivijim sredstvima, a da djelotvornost procesa dekontaminacije ne bude bitno smanjena. Dekontaminacija može biti prirodna i tehnička. Prirodna dekontaminacija je prirodan proces slabljenja toksičnih svojstava otrovnih kemikalija uključujući i bojne otrove gdje zbog utjecaja iz okoliša dolazi do fizičkih i kemijskih procesa. U fizičke procese možemo ubrojiti razrjeđenje otrovnih kemikalija, prijenos s jednog mjesta na drugo i imobilizacija, a kod prirodnih kemijskih procesa koji utječu na toksičnost kemikalija najpoznatiji su oksidacija i hidroliza. Naravno da su takvi procesi dugotrajni ili nisu dovoljno brzi kako bi se zaštitilo zdravlje ljudi i okoliš u slučaju napada ili nenamjernog ispuštanja visoko toksičnih kemikalija u okoliš. U takvim slučajevima mora se pribjeći procesu brze tehničke dekontaminacije koja može sadržavati kemijske, fizičke, mehaničke i biološke procese. Kemijska dekontaminacija uključuje procese kemijske razgradnje visoko toksičnih kemikalija na neotrovne ili značajno manje otrovne, proces vezanja visoko toksičnih kemikalija određenim kemijskim sredstvima poput tvari za kompleksiranje ili površinski aktivnih tvari poput sapuna i deterđenata. Fizičke metode dekontaminacije su većinom univerzalne metode i ne ovise toliko o vrsti kemikalije koja se dekontaminira, a najčešće uključuje procese sorpcije ili ispiranja upotrebom vode ili vruće pare pod povećanim pritiskom. Određene vrste sorbensa mogu izazvati procese kemijske razgradnje otrovnih kemikalija unutar šupljina sorbensa uslijed kemijske strukture sorbensa kao i vezanih kemikalija. Proces ispiranja osim razrjeđenja otrovne kemikalije mogu dovesti i do ubrzanog procesa prirodne hidrolize otrovne kemikalije te i na taj način pospješiti proces dekontaminacije [2-5, 66-69].

2.3. MODERNA SREDSTVA ZA DEKONTAMINACIJU

U novije vrijeme je trend upotrebe prirodnih tvari s dobrim sorpcijskim svojstvima poput prirodnih zeolita ili metalnih oksida koji su ekološki prihvatljivi, neškodljivi za zdravlje ljudi, ne zahtijevaju skupe postupke skladištenja i zbrinjavanja, a dovoljno su djelotvorni da se mogu uspješno koristiti u svrhu dekontaminacije. Ako takve tvari nisu uvijek dostupne u prirodi pribjegava se sintezi materijala koji zadovoljavaju te uvjete, riječ je o sintetskim zeolitima ili drugim sličnim tvarima, porozne strukture i izražene reaktivnosti unutar kristalne rešetke. Često je u pitanju i razvoj nano struktura koje pokazuju visoku primjenjivost u praksi. Dosada je najčešće korišten aktivni ugljen kao sorbens, a kako je korištenje aktivnog ugljena u dekontaminacijske svrhe nepraktično, ovakve tvari bi mogle promijeniti u potpunosti dekontaminaciju te omogućiti korisniku jednostavnu, djelotvornu, neopasnu i brzu primjenu na terenu u slučaju potrebe.

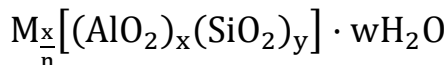
Poznato je nekoliko vrsta sorbensa koji se upotrebljavaju u ove ili slične svrhe, pa postoje sorbensi na bazi ugljika poput biomase, celuloze i aktivnog ugljena, sorbensi na bazi prirodnih zeolita i minerala poput klinoptilolita, dolomita i kaolinitskih glina, sorbensi na bazi silicija poput kvarca, silikagela i sintetskih zeolita te metalne okside kao sorbense poput aluminijevog i magnezijevog oksida. Svaka skupina zasebno kao i svaki sorbens pojedinačno imaju prednosti i nedostatke kod korištenja, ali najvažnije prednosti su djelotvornost u vezanju određenih kemijskih spojeva, reverzibilnost, dostupnost, ekološka prihvatljivost, primjenjivost i cijena [2, 6, 61-69].

2.3.1. Zeoliti

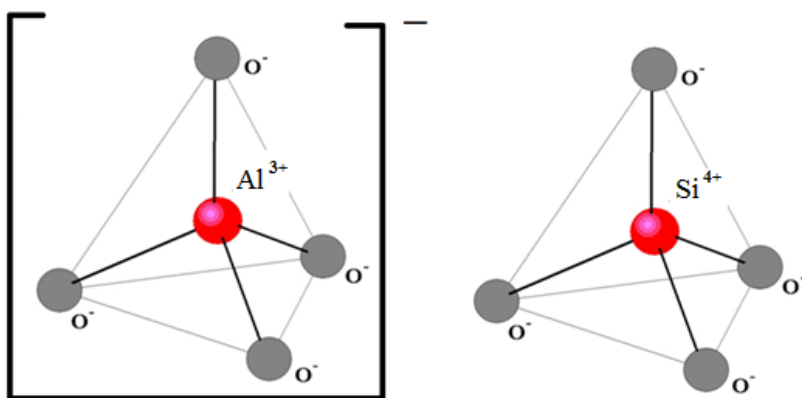
Zeoliti i materijali koji su slični zeolitima poznati su već više od 200 godina. Postoje prirodni zeoliti i sintetski – sintetizirani zeoliti kako bi se povećala mogućnost njihove primjene u razne svrhe poput dekontaminanata, ionskih izmjenjivača, aditiva, dijetetskih pripravaka kao i mnogih drugih primjena zbog svojih sorpcijskih svojstava. Iako teorijski može biti više stotina tisuća sintetičkih zeolita do sad ih je sintetizirano oko dvije stotine. Zbog razvoja tehnologije na polju nanostruktura i mikroskopskih tvari očekuje se sinteza novih sintetičkih zeolita s još boljim svojstvima. Naglasak kod razvoja novih materijala zeolitskih

karakteristika bit će na sposobnosti apsorpcije spojeva u plinovitoj fazi kao i sposobnosti izmjene iona u tekućoj fazi [6, 70-76].

Zeoliti su po definiciji aluminijevi silikati, imaju otvorenu trodimenzionalnu kristalnu strukturu te su načinjeni od aluminijevih, silicijevih i kisikovih atoma u čijim porama se nalaze molekule vode. Glavna građevna jedinica zeolita je tetraedar u čijem je središtu atom silicija ili aluminija te je taj atom okružen sa četiri atoma kisika koji se nalaze na vrhovima tetraedra (**Slika 9.**). Svaki kisikov atom dijeli se između dva tetraedra. Radi neutralizacije negativnog naboja u aluminijevom $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedru ugrađuju se u strukturnu rešetku hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) koji ulaze u šupljine i kanale u zeolitu gdje nisu čvrsto vezani te pokazuju dosta veliku pokretljivost [70]. Struktura zeolita se ponavlja što rezultira istovrsnim porama te velikim brojem zajedničkih svojstava. Strukture mogu sadržavati povezane rešetke, rupe ili kanale koje su određene veličine pa dopuštaju ulaz malim molekulama, najmanje veličine pora su od 3 do 10 Å u promjeru. Šupljine i kanali unutar strukture zeolita zauzimaju oko 50 % volumena zeolita, a voda koja je zadržana unutar šupljina i kanala zeolita čini 10 do 12 % njegove mase. Opća kemijska formula zeolita može se prikazati pomoću kemijske formule:



gdje M predstavlja pretežito alkalijske i zemnoalkalijske katione, n je jednak pozitivnom naboju od M, w je broj molekula vode u ćeliji, a x i y predstavljaju broj aluminijevih i silicijevih tetraedara.



Slika 9. Aluminijev $(\text{AlO}_4)^{5-}$ i silicijev $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedar [76, 77]

Zeoliti su klasificirani kao molekulska sita što znači da imaju sposobnost selektivne separacije koja se bazira na veličini ili obliku pora. Zeoliti se mogu naći u prirodi na velikom broju geografskih lokacija diljem svijeta, a mogu se i sintetizirati u laboratoriju. Prirodni zeoliti su se obično formirali kad su pepeo i vulkanske stijene reagirale s bazičnim vodenim otopinama ($\text{pH} > 7$) jer s porastom pH povećava se topivost silicija. Do sad je pronađeno oko 50 različitih prirodnih zeolita. Već je više od 50 godina poznato da zeoliti čine više od 90 % naslaga sedimentnih stijena vulkanskog podrijetla. Zna se da ih je puno u okolišu i da posjeduju korisna i primjenjiva fizikalna i kemijska svojstva. To ih čini upotrebljivima u mnogim područjima komercijalne primjene. Samo je osam vrsta zeolita prisutno u većim količinama u sedimentnim naslagama, te imaju gospodarsku vrijednost, a to su: analkim, habazit, klinoptilolit, erionit, hojlandit, laumontit, mordenit i filipsit. Kod nas je poznato nalazište klinoptilolita na lokalitetu u Donjem Jesenju u Hrvatskom zagorju (**Slika 10.**). Zeoliti su danas u širokoj upotrebi u industriji, za pročišćavanje vode, kao katalizatori, za sintezu naprednih materijala i u nuklearnoj tehnologiji. Najveća upotreba je u proizvodnji deterdženata za pranje rublja. Koriste se i u medicini i u poljoprivredi [6, 72-86].



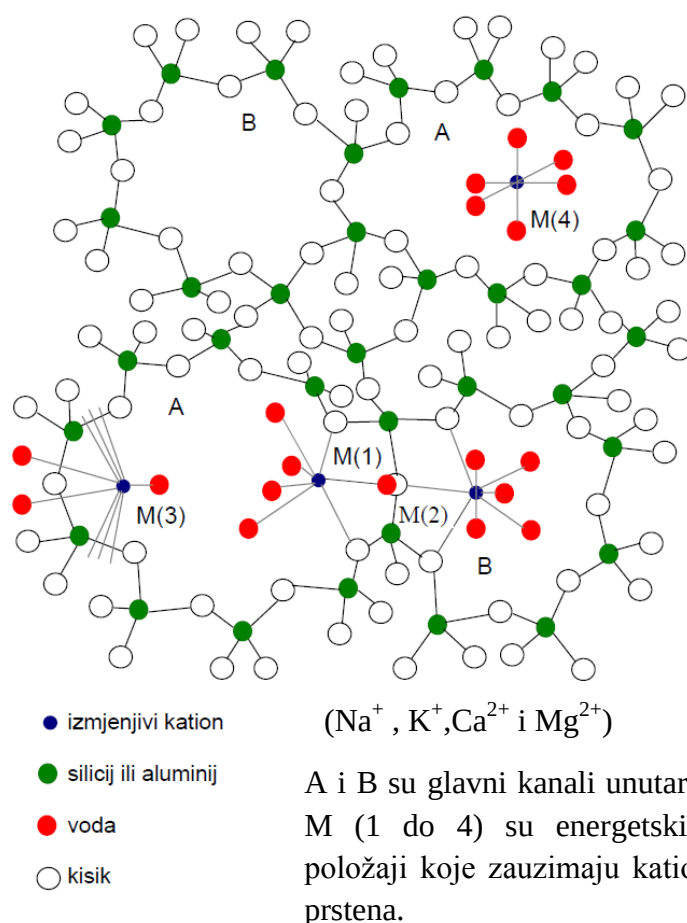
Slika 10. Naslage tufa s klinoptilolitom iz nalazišta u Donjem Jesenju [86]

Metalni kationi poput Ca^{2+} , Na^+ i K^+ potrebni su u izgradnji strukture zeolita te zeoliti nastaju u okolišu gdje ima puno tih kationa. Specifična struktura zeolita sa šupljinama međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine prikazana je na **Slici 11** [72].

Prirodni zeoliti su rijetko čisti i često su kontaminirani s različitom količinom drugih minerala poput glina, metalnih oksida, kvarca ili drugih zeolita. Zbog te činjenice prirodni zeoliti često nemaju značajnije komercijalne primjene posebno ako je važna njihova čistoća i točno

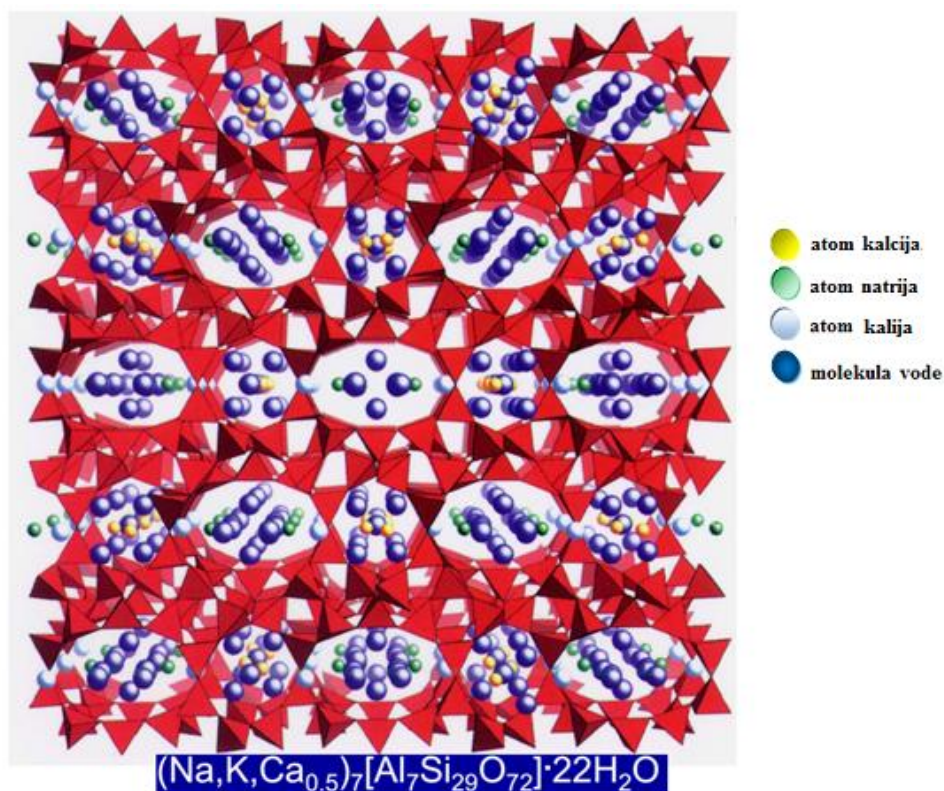
određeni sastav. Zeoliti imaju određena fizikalna svojstva koja omogućavaju odvijanje točno određenih – specifičnih reakcija/apsorpcija. Zeoliti se mogu koristiti u svrhu molekularne identifikacije. Molekularna identifikacija može poslužiti u napredne kemijske svrhe poput visoko selektivnih reakcija, ionske izmjene, apsorpcije kao i odvajanja kemijskih enantiomera. Do sad je mali broj zeolita sintetiziran koji ima svojstvo molekularne identifikacije. Sintetizirani zeoliti su pretežno alumosilikati i cinkosilikati. Kristalografi smatraju da je sintetizirano samo mali dio od ukupnog broja teorijskih mogućih struktura zeolita. Većina istraživanja bila je usredotočena na sintetske zeolite, a u zadnje vrijeme su i prirodni zeoliti u fokusu istraživanja poradi njihove komercijalne primjene.

Poznato je preko 130 različitih struktura zeolita, zamjenom atoma silicija aluminijem nastaju strukture koje uključuju brzo rastuću industriju mikro poroznih alumofosfata (ALPO) [66, 72].



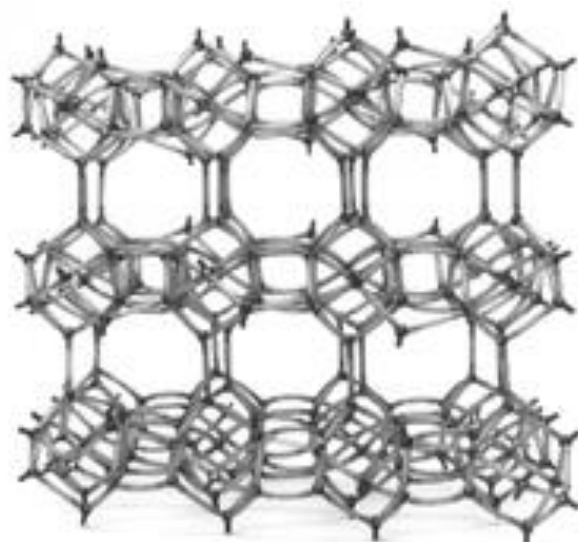
Slika 11. Presjek strukture zeolita [72]

Klinoptilolit je mineral prirodnog zeolita, kristalne je tetraedarske građe (**Slika 12.**) koja tvori čvrstu prostornu mrežastu tvorevinu s dugim kanalima u kojima se nalazi voda i alkalijski i zemnoalkalijski metali, kemijske formule:



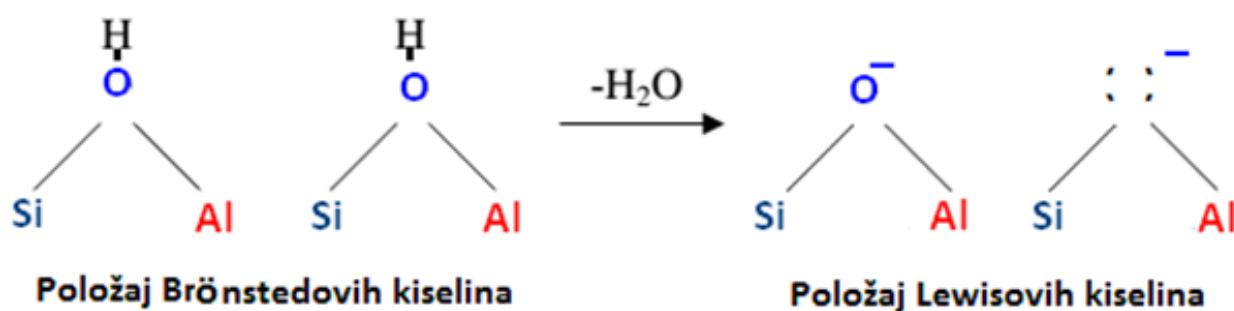
Slika 12. Struktura klinoptilolita s atomima [74]

Zbog strukture koja se ponavlja, a sadrži kanale i šupljine klinoptilolit je mikroporozni mineral vulkanskog porijekla koji se koristi kao prirodni sorbens. Klinoptilolit kao i ostali slični zeoliti sadrži tri kanala (**Slika 13.**) koji su limitirani tetraedarskim prstenima, dva kanala od 8 i 10 tetraedara paralelna su s c osi strukture zeolita i treći kanal formira se od osmeročlanih prstena koji su spojeni sa ostala dva kanala.



Slika 13. Struktura klinoptilolita [76]

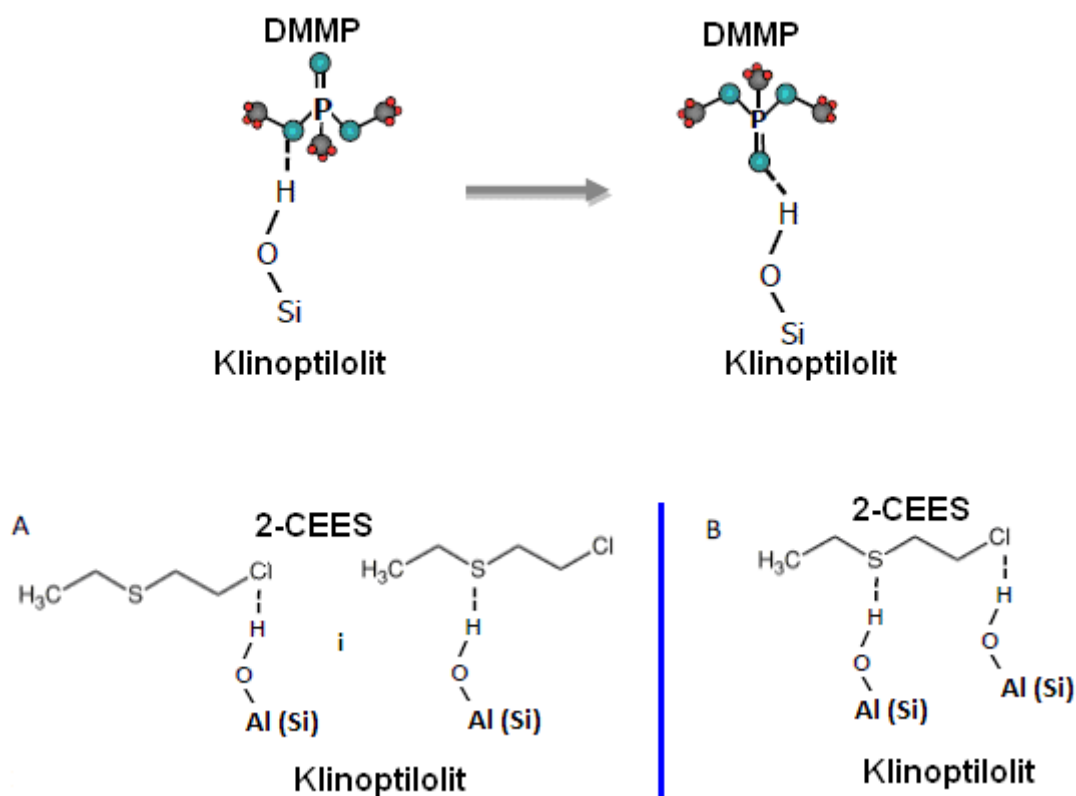
Budući da zemnoalkalijski metali ne zauzimaju čvrste položaje unutar klinoptilolita, relativno lako mogu biti otpušteni i zamijenjeni što daje svojstvo jake ionske izmjene, a dokazano je i da klinoptilolit veže teške metale unutar svoje strukture za što su odgovorna aktivna mjesta na površini zeolita (**Slika 14.**).



Slika 14. Položaj Brönstedovih i Lewisovih kiselina u strukturi zeolita [76]

Dokazana je djelotvornost klinoptilolita u procesu pročišćavanja otpadnih voda. Klinoptilolit je izrazito djelotvoran u uklanjanju amonijaka, ali nešto manje kod uklanjanja fosfata iz vode. Također je istraživana djelotvornost klinoptilolita u procesu pročišćavanja radioaktivnih voda

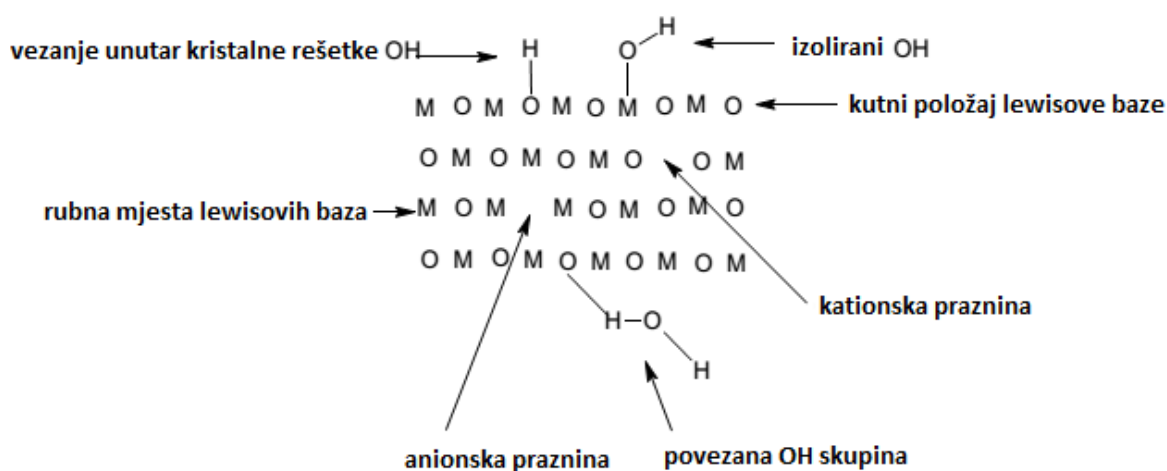
te je primjećena djelotvornost klinoptilolita [75] kao sorbensa za ekstrakciju radioaktivnog joda iz radioaktivnih otpadnih voda. Kod komercijalne upotrebe korišteni su sljedeći kationski oblici zeolita-klinoptilolita: Ag-klinoptilolit, Hg-klinoptilolit, Pb-klinoptilolit i Ti-klinoptilolit. Kao najučinkovitiji kationski oblik klinoptilolita pokazao se klinoptilolit s ionima srebra. Sorpcija jodida uključuje ionsku izmjenu kao i taloženje netopivog AgI. Istraživana je i djelotvornost sorbensa poput prirodnih zeolita u sorpciji imitanata bojnih otrova gdje su se pokazala značajna sorpcijska svojstva klinoptilolita (**Slika 15.**) [6, 71-77, 83-88].



Slika 15. Adsorpcija DMMP i 2-CEES (A – adsorpcija preko atoma sumpora ili klora i B – adsorpcija preko atoma sumpora i klora) na zeolitu [6]

2.3.2. Metalni oksidi

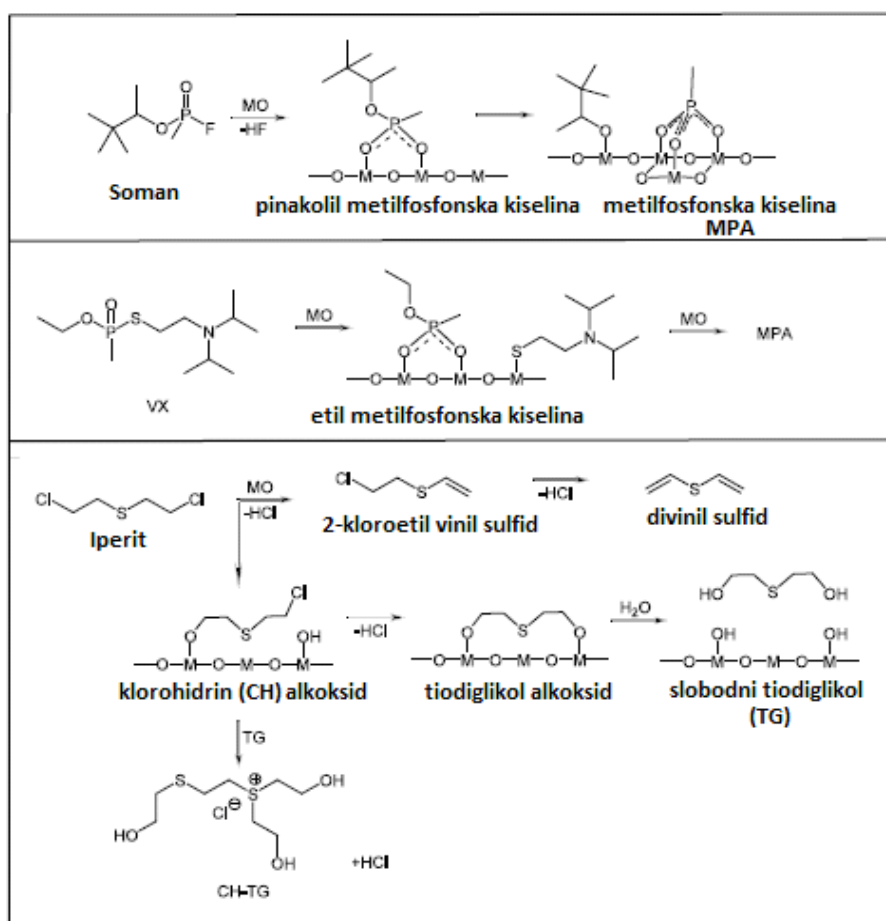
Metalni oksidi su također jako rasprostranjeni u prirodi, a lako se mogu sintetizirati i u laboratoriju. U prirodi ih se može naći u stijenama, zemljištima, sedimentima, vodama (rijeke, jezera, oceani), ali i u živim organizmima. Čovjek, kao živi organizam, osim u svojim fiziološkim procesima koristi metalne okside za različite industrijske svrhe. U zadnje vrijeme postali su izrazito zanimljivi znanstvenoj zajednici zbog svojih jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava (**Slika 16.**) zbog kojih se mogu koristiti kao destruktivni adsorbensi za kemijske bojne otrove i ostale visoko toksične kemikalije. Istražuje se korištenje nano čestica metalnih oksida u svrhu kemijske, biološke pa čak i radiološke dekontaminacije. Najviše se koriste i istražuju slijedeći metalni oksidi: MgO , CaO , TiO_2 , ZrO_2 , FeO , V_2O_5 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , CuO , Al_2O_3 , ali najveći komercijalni potencijal pokazuju magnezijev, aluminijev i titanijev oksid u svrhu sorpcije visoko toksičnih tvari [30, 89-97].



Slika 16. Aktivna mjesta na metalnim oksidima [30, 91, 97]

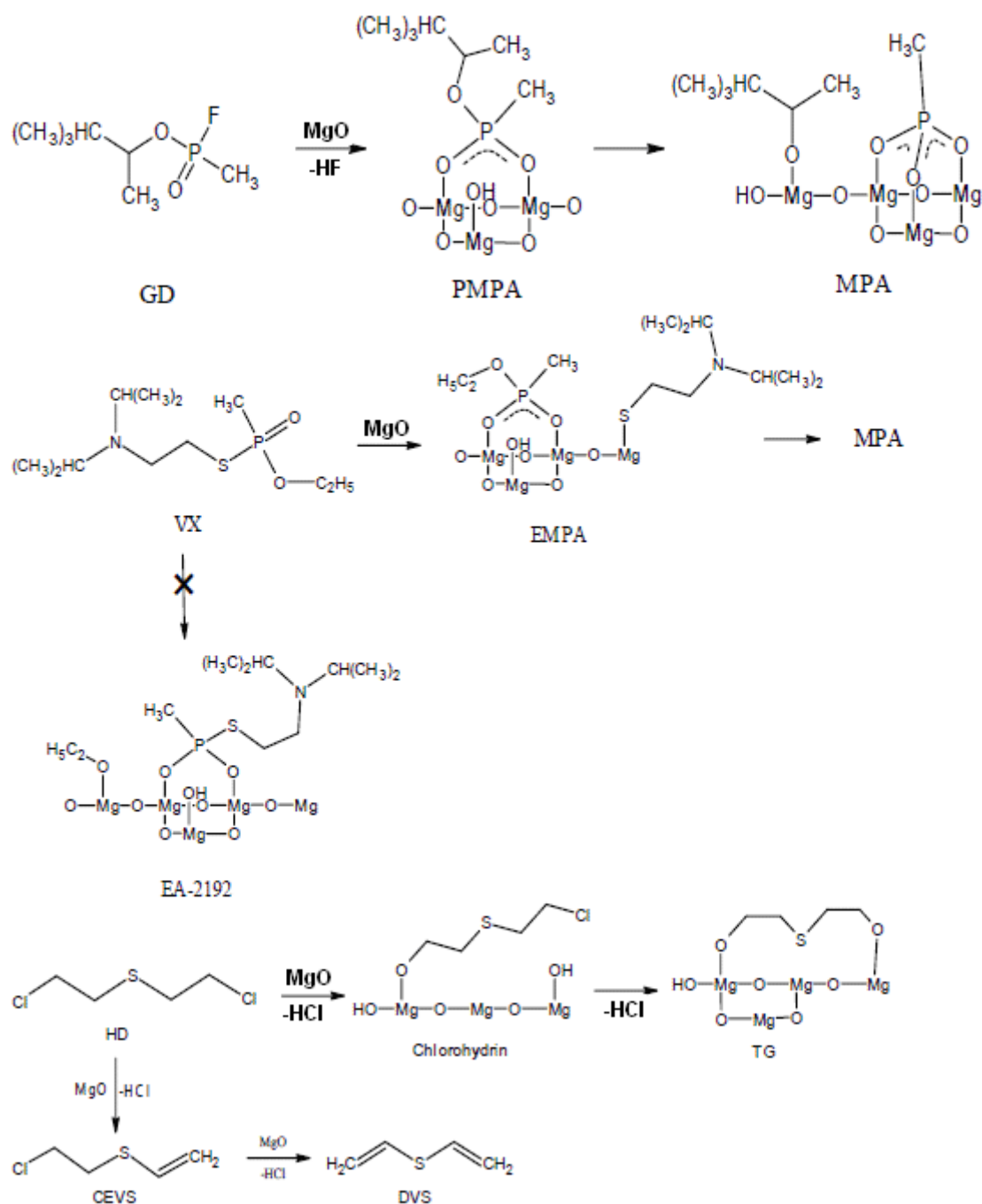
Kako bi se poboljšala sorpcijska svojstva metalnih oksida ili sposobnost destrukcije i razgradnje visoko toksičnih kemikalija istražuje se njihova djelotvornost u smjesama ili se impregniraju s drugim nano česticama reaktivnih spojeva koji imaju sposobnost razgradnje određenih toksičnih kemijskih spojeva. Impregnacija s reaktivnim kemikalijama može dovesti do reakcije s aktivnim mjestima metalnih oksida te dovesti do poništenja reaktivnosti impregniranih metalnih oksida [30, 91]. Korištenje metalnih iona poput srebrovih iona

zajedno sa nano česticama metalnih oksida pokazuje sposobnost selektivnog vezanja i razgradnje određenih bojnih otrova kao i zamjenskih spojeva. Zanimljivija su svojstva koja pokazuju metalni oksidi kao nanokristalni metalni oksidi jer tada osim svojstva adsorpcije pokazuju i svojstva kemijske razgradnje bojnih otrova te se koristi termin „destruktivni adsorbensi“ [30]. Metalni oksidi koji se često koriste u industriji kao adsorbensi, katalizatori ili materijali koji pospješuju katalizu mogu imati nekoliko primjena kao dekontaminanti protiv djelovanja bojnih otrova (**Slika 17.**), poput ubrzivača prirodne dekontaminacije na terenu, u filtracijskim sistemima borbenih i neborbenih vozila, zgrada i zrakoplova, kod delaboracije kemijskog streljiva, adsorpcijski sloj u odori ili zaštitnoj odjeći, itd. Metalni oksidi s nano veličinom čestica pokazuju značajno bolja svojstva kao dekontaminanti od običnih metalnih oksida. Najveći potencijal kao destruktivni sorbensi u svrhu dekontaminacije bojnih otrova pokazuju magnezijev, aluminijev, cinkov i titanijev oksid [6, 30, 89-97].



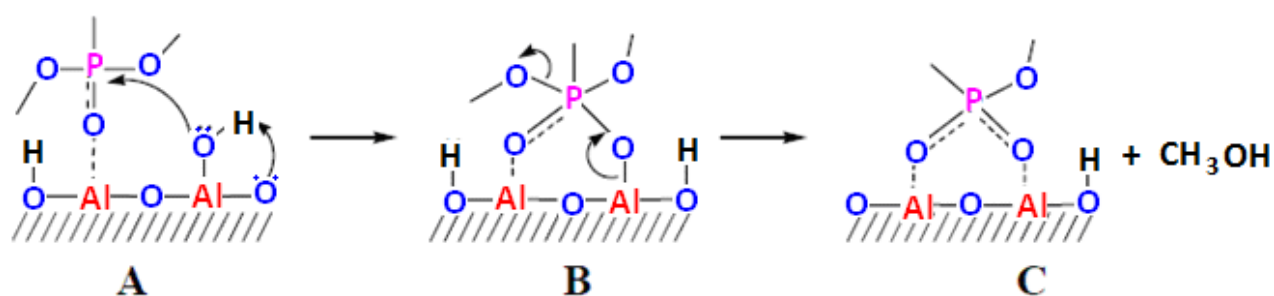
Slika 17. Dekompozicija bojnih otrova na metalnim oksidima [6]

Magnezijev oksid pokazuje nova svojstva u kemiji površinske reaktivnosti zbog prisutnosti defekata i nisko-koordiniranih mjesta na površini. Istraživanja su pokazala da se kod nanokristalnog MgO pukotine nalaze na površini što uzrokuje veliku aktivnu površinu na kojoj se odvija adsorpcija i simultana destrukcija bojnih otrova. Sharma i suradnici [30] dokazali su reakcijski mehanizam dekompozicije tri bojna otrova na nanočesticama magnezijevog oksida (**Slika 18.**) [30, 48, 68, 91, 97-98].



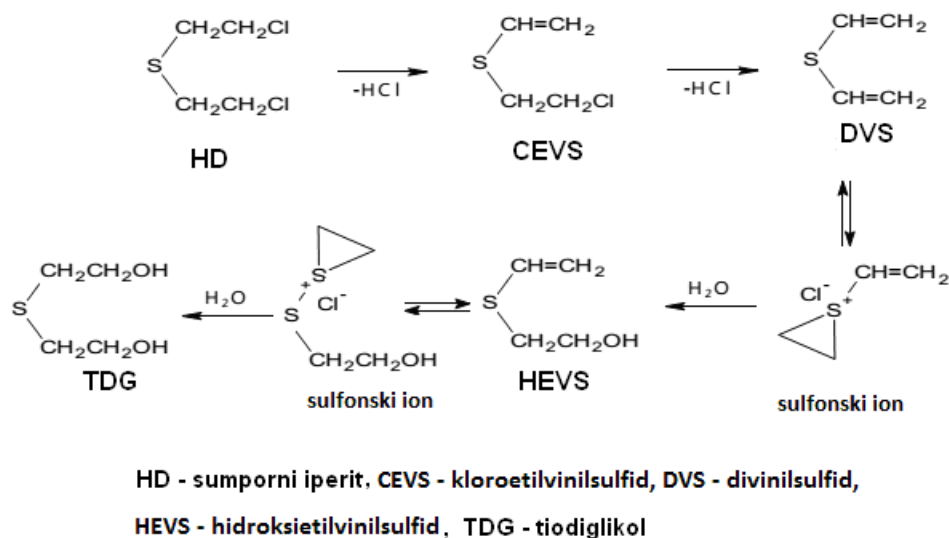
Slika 18. Degradacija somana, VX-a i sumpornog iperita na MgO česticama [30]

Aluminijev oksid je posebno zanimljiv jer se može koristiti u pročišćavanju zraka i kao katalizator kod dekontaminacije bojnih otrova. Istraživanja su pokazala da i na ovom metalnom oksidu, posebno kad je u pitanju nano veličina čestica, dolazi do razgradnje bojnih otrova (živčanih i kožnih) do netoksičnih produkata. Također je dokazano da je sposobnost razgradnje živčanih bojnih otrova značajno veća kod aluminijevog oksida, nego kod magnezijevog oksida. Istraživana je i djelotvornost sorpcije imitanata bojnih otrova na aluminijevom oksidu (**Slika 19.**) [30, 68, 91-92, 97, 99-101].



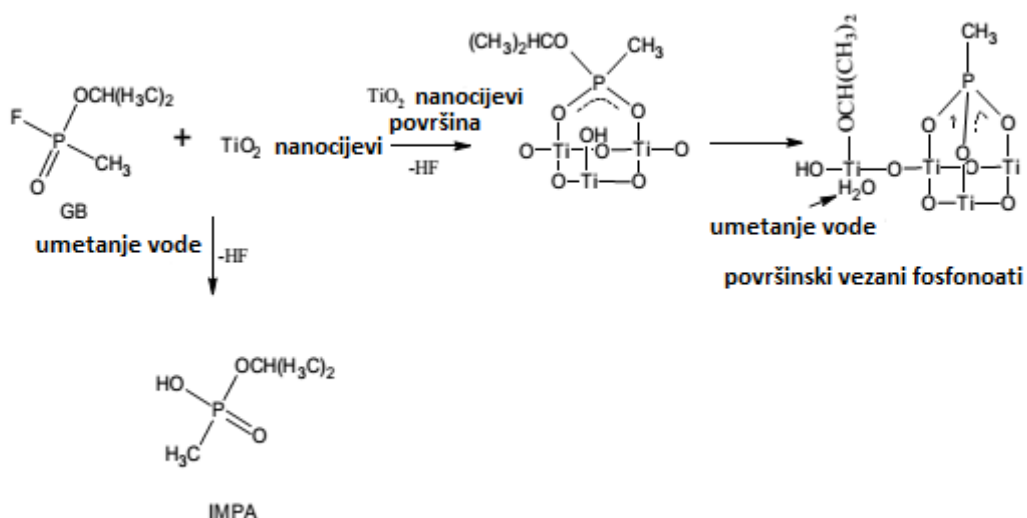
Slika 19. Adsorpcija DMMP na aluminijevom oksidu [97]

Cinkov oksid također pokazuje značajna sorpcijska svojstva pa se koristi kao katalizator, sorbens te kao senzor za toksične plinove. Dokazano je da posjeduje značajni potencijal kao sorbens u razgradnji zagađivača okoliša. Njegova reaktivnost prema toksičnim kemikalijama proizlazi zbog postojanja Lewis-ovih kiselina i baza kao i Brönsted-ovih kiselina različitih koordinacija te hidroksida na površini ovog metalnog oksida (**Slika 20.**). Kao nano materijal pokazuje i foto katalitička svojstva u degradaciji bojnih otrova [30, 68, 91, 97, 102-106].

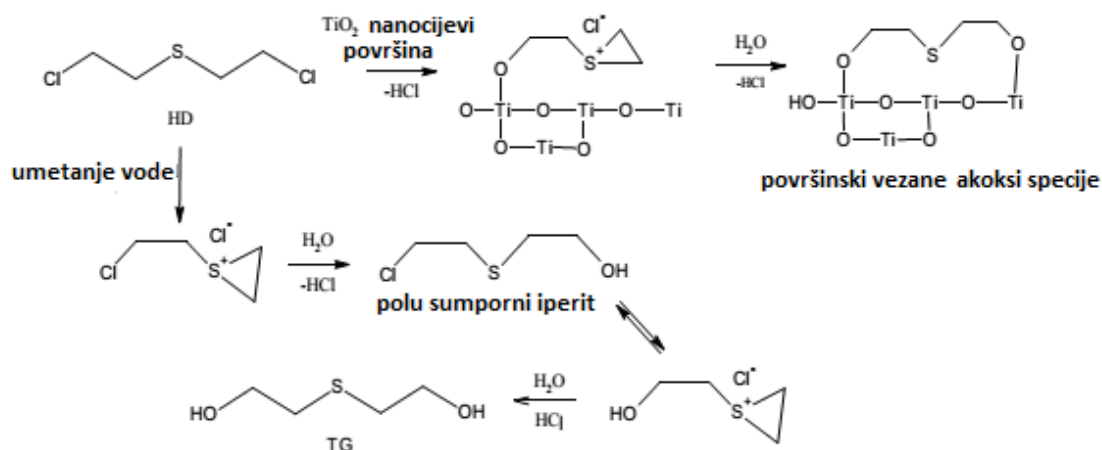


Slika 20. Reakcija eliminacije i hidrolize sumpornog iperita na ZnO nano šipkama [30, 97]

Titanijev oksid za razliku od magnezijevog, aluminijevog i cinkovog oksida ne pokazuje nestabilnost u formi nano čestica te se iz tih razloga koristi u industriji proizvodnje hrane. Istraživanja su pokazala da on sam nema toliko reaktivnih mjesta kao drugi metalni oksidi u formi nano materijala, ali u formi nano cijevi pokazuje mnogo bolja adsorpcijska svojstva (**Slike 21. i 22.**) bez smanjenja specifične površine [6, 30, 91, 97, 100-101, 104, 107-120].



Slika 21. Dekontaminacija sarina na TiO₂ nanocijevima [30]



Slika 22. Dekontaminacija sumpornog iperita na TiO_2 nanocijevima [30, 97]

Postoji čitav niz radova i istraživanja koja su proučavala ponašanje metalnih oksida u sorpciji ili razgradnji bojnih otrova ili imitanata bojnih otrova. Svrha istraživanja bila je dati odgovor da li se metalni oksidi mogu koristiti kao dekontaminacijska sredstva za bojne otrove i ostale srodne toksične organske spojeve. Na primjer Mitchell sa suradnicima [93] istraživao je adsorpciju i raspad dimetil metilfosfonata (DMMP) na metalnim oksidima (Al_2O_3 , MgO , La_2O_3 , i Fe_2O_3) kroz ta ispitivanja utvrđeno je da je primarna adsorpcija kod Fe_2O_3 najintenzivnija, a nakon zagrijavanja iznad $300\text{ }^\circ\text{C}$ primijećeno je potpuno uklanjanje metilnih i metoksilnih grupa. Proveli su slično istraživanje i na Fe_2O_3 dopiranom aluminijem [93].

Prasad i suradnici [94] istraživali su dekontaminaciju sumpornog iperita pomoću mezoporoznih smjesa metalnih oksida ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$) i usporedili je s dekontaminacijom pomoću čistog Al_2O_3 . Utvrdili su da je pomoću smjesa metalnih oksida moguća 100 %-tna dekontaminacija, dok je s čistim Al_2O_3 moguća 75 %-tna dekontaminacija sumpornog iperita. Također su istraživali dekontaminacijska svojstva metalnih oksida u dekontaminaciji sarina i iperita te na DMMP-u i 2-CEES-u. Pokazali su da različiti metalni oksidi pokazuju značajna dekontaminacijska svojstva te se mogu koristiti u tu svrhu [70, 90, 94, 97, 105].

Štengl i suradnici [104, 116-117, 119, 121] istraživali su mogućnost razgradnje bojnih otrova (S-iperita, somana i VX-a) pomoću različitih metalnih oksida poput Fe-, Al- i Zn-oksida dopiranih cirkonijem [119]. Pokazali su da specifična površina dopiranih nanokristalnih oksida igra važnu ulogu u reaktivnosti oksida s bojnim otrovima. Utvrdili su da je pomoću

getita dopiranog cirkonijem moguće postići gotovo potpunu razgradnju somana i VX-a u vremenu od približno 30 min. Istraživali su i učinak pomalo egzotičnih metalnih oksida poput oksida germanija [116] i cirkonija u svrhu razgradnje spomenutih bojnih otrova kao i fotodegradacijsko djelovanje titanijevog oksida i cirkonijevog oksida na DMMP-u i 2-CEES-u.

2.3.3. Aktivni ugljen

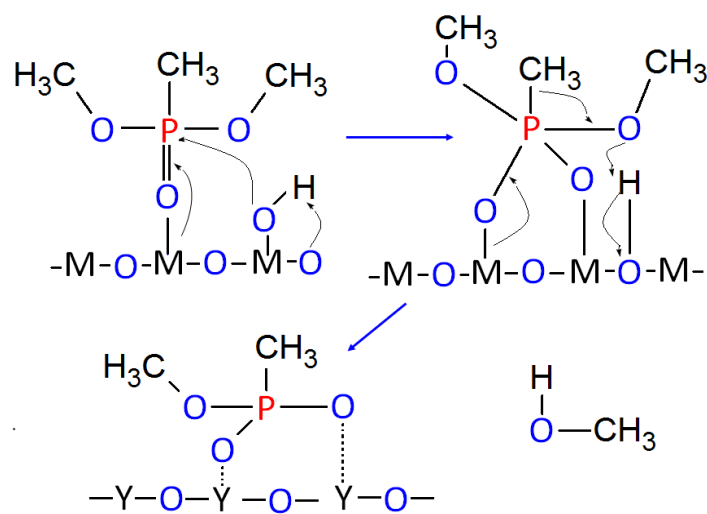
Aktivni ugljen je najstariji materijal koji se koristi za adsorpciju bojnih otrova. U zaštitnim maskama upotrebljava se od kraja 19. stoljeća. Iako ima mnogo prednosti u odnosu na druge sorpcijske materijale ima i čitav niz nedostataka. Aktivni ugljen je vrlo tamne gotovo potpuno crne boje te stvara veliki nered ako se primjenjuje kao praškasti dekontaminant, prikriva izvore kontaminacije te se stoga mogu donijeti pogrešni zaključci o kompletnosti i djelotvornosti dekontaminacije. Nedostatak je i vrlo mala težina ovog materijala te se vrlo lako nekontrolirano raspršuje u prostoru te je teško u terenskim uvjetima nanijeti dovoljnu količinu tog materijala u svrhu dekontaminacije. Neki kemijski spojevi se slabo vežu na aktivni ugljen poput cijanida koji se također mogu koristiti kao kemijsko oružje. Aktivni ugljen većinom se koristi u sredstvima za zaštitu od djelovanja kemijskog oružja, u filtrima plinskih maski, kao zaštitni sloj u kemijskim odijelima gdje ima ulogu vezati na sebe otrovne kemikalije, te služi za uklanjanje toksičnih spojeva iz vode. Aktivni ugljen dobiva se iz različitih organskih materijala postupkom zagrijavanja. Organski materijal koji se koristi za dobivanje aktivnog ugljena je najčešće drveni ugljen, treset i kokosova ljuska. Ovi materijali se aktiviraju zagrijavanjem vodenom parom ili s ugljikovim dioksidom na temperaturi od 800 do 1000 °C. Takvim postupkom nastaje aktivni ugljen koji ima jako puno šupljina i pora te stoga i vrlo veliku aktivnu površinu od 1000 do 1500 m²/g. Da bi se poboljšala sorpcijska svojstva aktivnog ugljena često se impregnira metalnim solima, najčešće bakra, kroma i srebra. Impregnacija metalnim solima najčešće služi kako bi aktivni ugljen mogao biti djelotvoran za cijanide i fozgene. Problem kod impregnacije metalnim solima je u činjenici da one nisu stabilne dulje vrijeme te dolazi do procesa oksidacije i redukcije na metalnim solima pod utjecajem vlage, razlike u temperaturi i djelovanjem sunca. To bitno smanjuje rok valjanosti takvog materijala te traži brzu zamjenu što bitno povećava troškove i smanjuje ekološku prihvatljivost. Kod aktivnog ugljena dolazi i do bitnog smanjenja aktivne površine zbog stvaranja kristala unutar šupljina uslijed djelovanja vlage. Djelotvornost aktivnog

ugljena bitno se smanjuje pod utjecajem vlage. Za impregnaciju i poboljšana sorpcijska svojstva koriste se i kemikalije poput trietildiamina što naravno smanjuje vrijednost ovog materijala kao ekološki prihvatljivog. Kod aktivnog ugljena i oblik čestica može utjecati na djelotvornost sorpcije, pa su se ugljična vlakna pokazala u nekim situacijama bitno djelotvornija od granuliranih zrnaca. Aktivni ugljen kao i različite modifikacije ugljika poput nano ugljičnih cijevi pokazale su vrlo veliku djelotvornost u uklanjanju toksičnih kemikalija iz okoliša poput bojnih otrova i teških metala [2, 36, 122-125].

2.3.4. Primjenjivost ekološki prihvatljivih sorbensa za dekontaminaciju

Svi zeoliti, prirodni ili sintetski, te metalni oksidi kao i drugi sorbensi koji se mogu upotrebljavati za vezanje toksičnih kemikalija nemaju ista svojstva pa tako ni njihova primjenjivost u različitim vrstama primjene nije podjednako iskoristiva. Poznato je da se aktivni ugljen koristi već dugo kao prikladan i djelotvoran sorbens za vezivanje toksičnih kemikalija pa ga koristimo u filterima zaštitnih plinskih maski, filterima za pročišćavanje vode ili kao upijajući sloj u zaštitnim kemijskim odijelima. Kao i svi slični materijali on ima određeni kapacitet vezivanja toksičnih kemikalija koji ovisi o koncentraciji toksične kemikalije, duljini trajanja izloženosti tj. primljenoj dozi te vremenskim prilikama pa tako relativna vlažnost zraka, postotak kisika u zraku. Tlak i temperatura zraka utječu na kapacitet aktivnog ugljena za sorpciju toksičnih kemikalija. Iako se ovaj materijal pokazao prilično djelotvoran on nije uvijek primjenjiv, npr. ako bismo htjeli koristiti aktivni ugljen u obliku praška za dekontaminaciju od bojnih otrova on nije primjenjiv. Stvara priličan nered te se zbog relativno laganih čestica teško nanosi na određenu površinu. Sličan problem je i s magnezijevim oksidom i njegove su čestice vrlo lagane i teško se nanose na određenu površinu te se moraju stabilizirati s nekim drugim materijalom, ali tako da se bitno ne smanjuje učinkovitost sorpcije. Kod aluminijevog oksida često su čestice ako nije u pitanju nano materijal zrnate strukture, relativno velike gustoće pa se i one teško zadržavaju na određenoj površini te je potrebno prevesti aluminijev oksid mljevenjem u nano veličinu čestica što često nije jeftin postupak, a nano čestice aluminijevog oksida kao i drugih oksida često pokazuju nestabilnost. Najbolje rješenje je napraviti smjesu s nekim drugim materijalom kako bi se poboljšala svojstva aluminijevog oksida u zadržavanju na određenoj površini poput kože, metala, plastika ili drugih materijala. Drugi materijali poput zeolita, prirodnih ili sintetskih, mogli bi teoretski imati idealna svojstva za sorpciju toksičnih kemikalija, ali ne

znači da će biti djelotvorni u vezanju bilo koje toksične kemikalije. Mnoga svojstva poput veličine pora, aktivne površine, aktivnih mjesta unutar kristalne rešetke, sposobnosti ionske izmjene kao i reaktivnosti, veličini i prostornoj razgranosti kemikalije koja se veže utječu na djelotvornost sorbensa. Iako većinom sorbensi poput zeolita i metalnih oksida pokazuju istu tendenciju u vezanju određenih spojeva ipak pokazuju i određenu različitost u afinitetu prema sorpciji različitih kemijskih spojeva. To otežava cijeli proces kreiranja „idealnog“ sorbensa koji bi se mogao koristiti kao univerzalni za većinu kemijskih spojeva u većini situacija ili različitih vrsta primjene. Na primjer, vjerojatno je za očekivati da će sorbensi imati različiti afinitet prema organofosforim živčanim bojnim otrovima nego prema organosumpornim kožnim bojnim otrovima kao i prema srodnim spojevima te dvije skupine kemikalija. Za očekivati je i da će određeni sorbens pokazati različiti afinitet prema spojevima koji pripadaju istoj skupini bojnih otrova ili srodnih spojeva ili će imati različit afinitet prema bojnom otrovu npr. sarinu nego prema zamjenskom spoju npr. DMMP-u (**Slika 23.**), ali ipak dovoljno sličnu da pokažu određenu tendenciju [2, 30, 97].



Slika 23. Mehanizam degradacije DMMP na metalnim oksidima [30]

„Idealni“ sorbens trebao bi biti djelotvoran za sve skupine kemikalija za koje je potrebna sorpcija (dekontaminacija), u svim terenskim i vremenskim uvjetima, da ga je lako skladištiti i čuvati, da je jeftin, da nije agresivan prema različitim materijalima, da nije zdravstveno štetan, da je ekološki prihvatljiv i da nije potrebno skupo ekološko zbrinjavanje nakon roka upotrebe. Većina dekontaminanata koja se upotrebljavala do današnjih dana nisu zadovoljavala neke od

ovih uvjeta. Kemijski dekontaminanti na bazi kiselina i lužina, aktivnog klora, alkohola i drugih oksidacijskih sredstava su uglavnom zadovoljavali uvjet djelotvornosti na uštrb gotovo svih ostalih uvjeta. Praškasti dekontaminanti (na bazi silikagela i aktivnog klora) koji su korišteni zbog sorpcijskih sposobnosti nisu dovoljno istraživani kako bi se potvrdila njihova djelotvornost u sorpciji različitih toksičnih spojeva niti kako utječu na zdravlje ljudi i na okoliš. Prirodni i sintetski zeoliti te metalni oksidi dokazano su zdravstveno i ekološki prihvatljivi te su predmet intenzivnih istraživanja zbog svojih sorpcijskih svojstava. Postoji čitav niz znanstvenih istraživanja gdje se istraživala pogodnost zeolita, većinom sintetskih kao i različitih metalnih oksida za dekontaminacijske svrhe protiv živčanih i kožnih bojnih otrova te zamjenskih spojeva. Međutim, potrebno je ispitati koliko su stvarno djelotvorni, koliko su djelotvorne različite smjese, da li se mogu putem različitih smjesa kreirati različita sorpcijska svojstva kako bi se mogao dizajnirati „idealan“ dekontaminant koji bi bio visoko djelotvoran na različitim kemijskim spojevima u različitim vrstama primjene [2, 30, 65, 91, 97, 125].

2.4. SORPCIJA

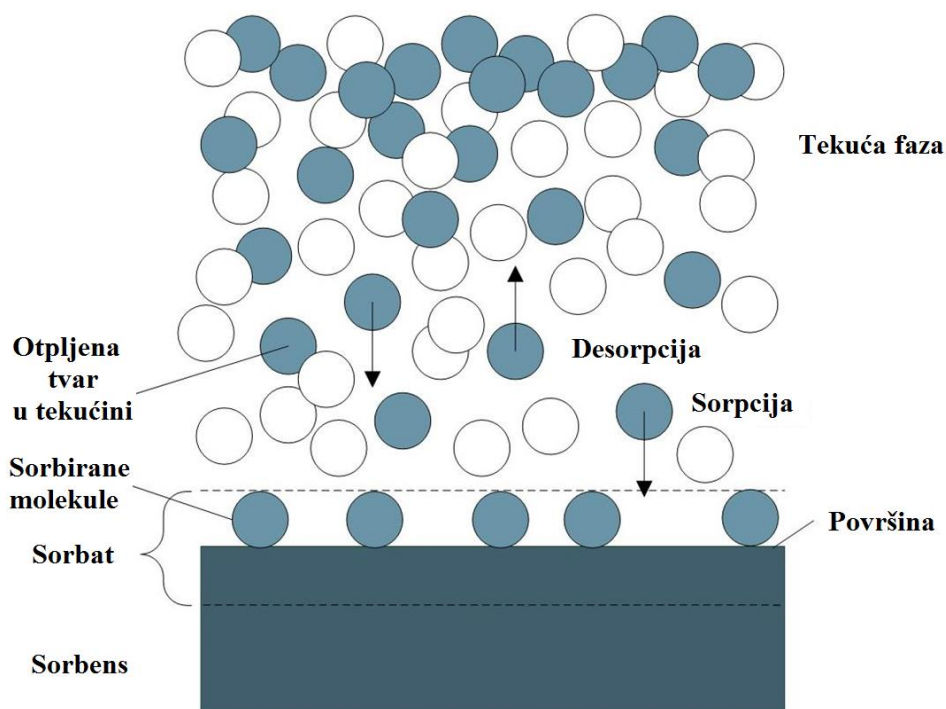
Pojam sorpcije često je pomalo zbunjujući jer se obično pod tim pojmom podrazumijevaju dva ili tri procesa, apsorpcije, adsorpcije i/ili ionske izmjene. Kod adsorpcije se atomi, ioni ili molekule vežu na površinu čvrstog sorbensa uslijed djelovanja privlačnih sila između aktivnih mjesta na sorbentu i čestica koje se sorbiraju (**Slika 24.**). Što su te sile jače sorpcija je bolja. Dolazi do stvaranja ionskih, kovalentnih i metalnih veza koje su odgovorne za jačinu privlačnih sila te ako dolazi do ionskih sila sorpcija je najbolja. Međutim, najčešće se događa proces fizičke sorpcije gdje djeluju slabe van der Waalsove sile, ponekad se događa i proces kemisorpcije gdje djeluju jače kovalentne sile. Aktivna mjesta na sorbensima su obično položaji Lewisovih i Brönstedovih kiselina i baza te anionske i kationske praznine koje dolaze u interakciju s reaktivnim kemijskim strukturama molekule koja se sorbira. Taj proces je vrlo značajan jer se na taj način određeni kemijski spojevi mogu ukloniti iz okoline u kojoj se trenutno nalaze, recimo toksični organski spojevi se mogu ukloniti iz vode ili tla. Adsorpcija se obično opisuje putem izoterma, odnosno prikazuje količinu adsorbirane tvari na adsorbent kao funkciju njegovog tlaka (ako je plin) ili koncentracije (ako je tekućina) pri konstantnoj

temperaturi. Količina adsorbirane tvari gotovo se uvijek prikazuje u odnosu na masu adsorbensa radi omogućavanja usporedbe različitih materijala. Do danas, razvijeno je više od 10 različitih modela izoterma. Najpoznatije izoterme su Henry-eva, Freundlich-ova i Langmuir-ova.

Najjednostavnija Henry-eva ili linearna izoterma opisana je relacijom,

$$X = K_H P \quad (1)$$

gdje X predstavlja obuhvaćenu površinu, P je parcijalni tlak, a K_H je Henryeva adsorpcijska konstanta. Kod otopina se umjesto parcijalnog tlaka koristi koncentracija ili aktivitet.



Slika 24. Prikaz sorpcije na čvrsti sorbens iz tekuće faze [126]

Apsorpcija je fizički ili kemijski proces u kojem atomi, molekule ili ioni ulaze u drugu, prevladavajuću fazu - plin, tekućinu ili krutinu. To je različit proces od adsorpcije, budući da se apsorpcija događa po cijelom volumenu, a ne samo na površini (kao u slučaju za adsorpcije). I ovdje postoje dvije vrste apsorpcije, fizikalna koja nije reaktivna i događa se između materijala različitih faza gdje tekuće otapalo apsorbira plinovitu tvar ili gdje krutina apsorbira tekućinu ili plin. U ovom slučaju ne dolazi do degradacije apsorbiranih spojeva. U drugom slučaju dolazi do kemisorpcije koja je reaktivna i ovisi o kemijskoj strukturi sorbensa

i sorbirane tvari te dolazi do kemijske degradacije sorbiranog spoja. Ova vrsta sorpcije najzanimljivija je sa stajališta razvoja visoko djelotvornih tvari za dekontaminaciju jer dovodi do kemijske razgradnje visoko toksičnih kemikalija na netoksične ili bitno manje toksične kemijske spojeve. Za apsorpciju obično vrijedi relacija (opći Nernstov zakon raspodjele) gdje je vrijednost konstante K_N ovisi o temperaturi, ako tvar X ne mijenja svoj oblik ni u jednoj od faza 1 i 2 te ako nisu u pitanju velike koncentracije tvari koja se apsorbira što je prikazano izrazom (2) [127-128].

$$\frac{[X]_1}{[X]_2} = \text{const.} = K_{N(1,2)} \quad (2)$$

Adsorpcija je ponekad zanimljivija od apsorpcije jer se adsorbirani spojevi mogu ukloniti sa sorbensa te takav proces služi u svrhu odvajanja ili pročišćavanja u kojem se adsorbiraju organski ili anorganski spojevi, uklanjanjem iz otopine pomoću porozne krutine s velikom specifičnom površinom (adsorbensa). Adsorpcijska svojstva tla i sedimenata, kao prirodnih adsorbensa, su pod snažnim utjecajem komponenata koje imaju visoku specifičnu i vrlo reaktivnu površinu, kao što su metalni oksidi ili zeoliti. Površina oksida sastoji se od strukturnih i funkcionalnih grupa (mjesta) koje su u interakciji s plinovima i topivim česticama. Broj dostupnih reaktivnih mjesta po jedinici mase krutine ovisi o specifičnoj površini uzorka, koja se obično izražava u m^2/g . Specifična površina i veličina čestica su inverzne. Poroznost se odnosi na volumen pora u krutini. Ona pridonosi „unutarnjoj“ površini uzorka i može utjecati na kinetiku adsorpcije. Pore se razlikuju po veličini i obliku, a klasificiraju se prema prosječnoj širini odnosno promjeru. Razlikujemo: mikropore, promjera manje od 2 nm; mezopore, promjera od 2 do 50 nm; te makropore, promjera većeg od 50 nm. Adsorbensi većinom imaju male promjere pora, tako da postoji velika površina koja olakšava adsorpciju. Veličina pora se obično kreće između 0,25 i 5 μm . Industrijski adsorbensi imaju visoku toplinsku postojanost i otpornost na habanje. Ovisno o primjeni, površina može biti hidrofobna ili hidrofilna. Postoje polarni i nepolarni adsorbensi. Adsorbensi dolaze u mnogim oblicima, uključujući šipke, kuglice, i razni dizajnirani oblici. Postoje tri glavne vrste industrijskih adsorbensa:

- Spojevi na osnovi ugljika (npr. grafit, aktivni ugljen),
- Spojevi na bazi kisika (npr. zeoliti, silikagel, metalni oksidi),
- Spojevi na bazi polimera.

Postoje mnoge primjene procesa adsorpcije, uključujući:

- Adsorpcija se koristi za hlađenje vode u klimatizacijskim sustavima.

- Aktivni ugljen se koristi za filtraciju vode u akvarijima.
- Silika gel se koristi za izvlačenje vlage kako ne bi došlo do štete na elektronicima i odjeći.
- Adsorbensi se koriste za povećanje kapaciteta aktivnog ugljena pomoću karbida.
- Adsorbensi se koriste za proizvodnju neprijanjajućih slojeva na površinama.
- Adsorpcija se može koristiti kako bi se produžilo vrijeme ekspozicije određenih lijekova.
- Zeoliti se koriste za uklanjanje ugljičnog dioksida iz prirodnog plina, uklanjanje ugljičnog monoksida iz plina, za katalitičko kreiranje nafte i u drugim procesima.

Adsorpcija se upotrebljava i u kemijskim laboratorijima, ponajviše u ionskim izmjenjivačima i kromatografiji [2, 6, 37, 64, 66, 79-81, 93, 98, 109, 114, 118, 123-124, 126-133].

2.5. VOLUMEN PRODORA

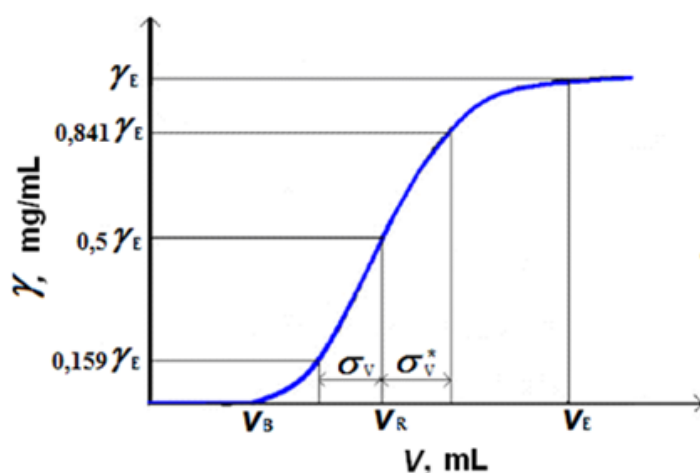
Kako bi se odredilo koliki je zapravo kapacitet ili djelotvornost određenih sorbensa potrebno je odrediti volumen prodora za svaki sorbens kod određene koncentracije uzorka. Volumen prodora može se odrediti računski kao i grafički na temelju eksperimentalnih rezultata. Usporedbom krivulja koje pokazuju volumen prodora (**Slika 25.**) za određeni sorbens može se odrediti koji su sorbensi djelotvorniji u vezanju DMMP, 2-CEES i malationa iz organske otopine.

Volumen prodora je:

1. onaj volumen uzorka kojim se može opteretiti sorbens bez gubitka analita,
2. onaj volumen uzorka preko kojeg su analiti eluirani s matice uzorka,
3. onaj volumen uzorka kojim se može opteretiti sorbens omogućujući zadani odnos ulazne i izlazne koncentracije na zadanoj temperaturi,
4. maksimalni volumen uzorka koji može biti apliciran s mogućnošću 100 % obnavljanja,

5. onaj volumen uzorka koji mora proći kroz sorbens da bi se dobio postotak zadržavanja od 99 do 95 %,
 6. taj volumen ukazuje na kapacitet kolone odnosno sorbensa.

Može se dobiti eksperimentalno i teorijski, a ovisi o koncentraciji analita u otopini kojima se opterećuje kolona, temperaturi, protoku te broju teorijskih tavana. Volumen prodora određuje iznos analita koji može biti izoliran, a ovisi o kinetičkim svojstvima uređaja za ekstrakciju. Možda je najbolja definicija volumena prodora gdje se definira da je volumen prodora frakcija ukupne mase analita koja prolazi kroz kolonu bez sorpcije. Volumen prodora može biti opisan ili predstavljen s krivuljom prodora. Ona je predstavljena odnosom između koncentracije i volumena uzorka koji prolazi kroz sorbens. Crtanje dobivenih koncentracija analita nasuprot odgovarajućeg volumena generira krivulju prodora. Volumen prodora ovisi o kinetičkim i retencijskim parametrima sorbensa kao i iznosu protoka uzorka kroz sorbens [134-135].



V_B – volumen pokretne faze koji korespondira na krivulji prodora s 1 % maksimalne koncentracije analita u eluensu
 V_E – maksimalni volumen koji korespondira na krivulji prodora s 99 % maksimalne koncentracije analita u eluensu
 V_R – volumen zadržavanja, a odnosi se kao 0.5 prosječne vrijednosti maksimalne koncentracije analita u eluensu (C_E)
 σ_V, σ_V^* – su standardne devijacije krivulje koje korespondiraju s 0,159 i 0,841 prosječne vrijednosti maksimalne koncentracije analita u eluensu (C_E)

Slika 25. Krivulja volumena prodora [134]

U procesu gdje otopina uzorka kontinuirano prolazi kroz kolonu ispunjenom sorbensom dok se neki od analita ne počinju pojavljivati u eluensu, prodor volumena se događa kad je dosegnut kapacitet kolone sorbensom. Što bi značilo da u trenutku kad se događa volumen

prodora sorbens više nije u mogućnosti u potpunosti sorbirati (vezati) kemijski spoj na sebe, nego je sve veća koncentracija analita u eluensu kako se povećava broj propuštanja uzorka kroz kolonu sa sorbensom. Ovisnost između koncentracije analita u eluensu i volumena uzorka koji prolazi kroz kolonu sa sorbensom daje krivulju prodora kao što je prikazano dijagramom na **Slici 25**. U idealnim uvjetima, krivulja prodora ima bilogaritamski izgled i kromatografski parametri mogu se odrediti iz krivulje:

- točka infleksije krivulje korespondira s volumenom zadržavanja V_R analita,
- V_B se definira kao volumen pokretne faze koji korespondira na krivulji prodora s 1 % maksimalne koncentracije analita u eluensu,
- V_E maksimalni volumen se definira kao volumen pokretne faze koji korespondira na krivulji prodora s 99 % maksimalne koncentracije analita u eluensu.

Kod realnih uvjeta parametri zadržavanja mogu se odrediti iz dijagrama kako se vidi iz **Slike 25** gdje se volumen prodora V_B definira kao:

$$V_B = V_R - 2\sigma_V \quad (3)$$

gdje je V_R volumen zadržavanja, a može se odrediti grafički iz dijagrama, a odnosi se kao 0,5 prosječne vrijednosti maksimalne koncentracije analita u eluensu (γ_E), te može biti prikazan pomoću jednadžbe:

$$V_R = V_E (1 + k) \quad (4)$$

gdje je k faktor zadržavanja odnosno kapacitet otopine za analit u uzorku. σ_V , σ_V^* su standardne devijacije krivulje određene grafički iz krivulje prodora, zbog asimetričnosti one se određuju kao vrijednosti koje korespondiraju s 0,159 i 0,841 prosječne vrijednosti maksimalne koncentracije analita u eluensu (γ_E) odnosno može se dobiti izračunom prema formuli gdje je V_E ravnotežni volumen koji se definira kao:

$$V_E = V_R + 2\sigma_V^* \quad (5)$$

Iz krivulje volumena prodora može se izračunati broj teorijskih tavana prema izrazu (6) koji je svojstvo sorbensa, što je veći broj teorijskih tavana to je sorbens bolji za vezanje određenog

spoja. Međutim, to ne znači da to vrijedi u potpunosti za svaki sorbens. Općenito što je veći volumen zadržavanja, a krivulja volumena prodora okomitija biti će veći broj teorijskih tavana [134-138].

$$N = \frac{V_R(V_R - \sigma_V)}{\sigma_V^2} \quad (6)$$

2.6. INSTRUMENTALNE METODE KARAKTERIZACIJE

Kod analize bojnih otrova u vojne i civilne svrhe, kao i kod ostalih opasnih i/ili toksičnih kemikalija razlikujemo pojam detekcije i identifikacije. Detekcija se zasniva na korištenju različitih analitičkih metoda od klasičnih do instrumentalnih kako bi se potvrdilo da postoji opasnost od kontaminacije s određenom skupinom toksičnih kemikalija.

Detekcija bojnih otrova i opasnih industrijskih kemikalija zasniva se na nekoliko različitih principa kao i u uređajima koji se koriste pa tako razlikujemo spektrometriju mobilnih iona (engl. *Ion Mobility Spectroscopy*, IMS) [139-140], infracrvenu i Ramanovu spektrometriju (engl. *Infra Red Spectroscopy*, IR; engl. *Raman Spectroscopy*, RS) [17-19, 141-149], kolorimetričku kemiju (engl. *Colorimetric Chemistry*, CC), plameno ionizacijsku detekciju (engl. *Flame Ionization Detection*, FID) [2, 17-19], rendgensku detekciju (engl. *X-ray detection*), neutronska detekciju (engl. *Neutron detection*) i mnoge druge vrste detekcije. Sve metode imaju određene prednosti ili mane te su bolje za neku od primjena. Ako želimo kontrolirati kontaminaciju onda su nam najbolji detektori na principu IMS i FID tehnologije, ako se želi brzo odrediti priroda spoja kroz zatvorenu plastičnu ili staklenu ambalažu onda koristimo Ramanove i FTIR detektore koji mogu i identificirati skenirani spoj. Novije metode detekcije koriste se tehnologijama poput upotrebe tekućih kristala, plinskih senzora uz korištenje poluvodiča na bazi metalnih oksida (engl. *Semiconducting Metal Oxide*, SMO), površinskih zvučnih valova (engl. *Surface Acoustic Wave*, SAW). SMO senzori imaju prednosti u odnosu na druge tehnike detekcije zbog niske cijene, lakog rukovanja, brzog odgovora i mogućnosti kombinacije s drugim sensorima poput SAW senzora ili IMS detektora. SMO tehnologija većinom koristi poluvodičke metalne okside kositra, volframa, cinka, bakra i itrija, istražuju se i poluvodiči nano čestica metalnih oksida u prvom redu nano

čestice metalnih oksida cinka i titana. SAW senzori rade na principu upotrebe površinskih zvučnih valova u detekciji sorbiranih plinova. SAW senzori su malenih dimenzija, jeftini, imaju visoku osjetljivost i brzi odziv [150-151]. Ako nemamo dovoljno sredstava za skupe detektore poslužit će i jednostavni detektori koji koriste indikatorske cjevčice za kolorimetrijsku analizu, no kod njih je problem što trebaju pumpu koja će uz stabilan protok prosisavati zrak s parama kemikalije koju želimo detektirati. Ova tehnika detekcije može biti i polukvantitativna. Problem kod ove tehnike su indikatorske cjevčice koje se koriste kod te vrste detekcije, a mogu biti skupe i često imaju relativno kratak rok valjanosti [2].

Detekcija je vitalna jer nas informira o riziku boravka u određenom prostoru, bilo da je u pitanju otvoreni ili zatvoreni prostor. Detekcija bi bila najbolja kad bismo putem detektora u vrlo kratkom vremenu dobili informaciju o kojoj se otrovnoj tvari radi i u kojoj koncentraciji. Problem je taj što su često u pitanju vrlo male koncentracije otrovnih kemikalija te postojeći detektori nemaju dovoljnu osjetljivost za detektiranje ili se radi o smjesi različitih tvari koja se ispituje te detektor nema dovoljnu selektivnost prema traženom spoju. Sofisticirani detektori koji nam automatski na mjestu odrede vrstu tvari i koncentraciju nisu razvijeni pa su se uvele dvije razine utvrđivanja prisutnosti opasnih tvari i bojnih otrova:

- ♦ Detekcija [1-2, 17-19, 152-156],
- ♦ Identifikacija [1-4, 17-19, 157-162].

Detekcija je prvi korak gdje će se u najkraćem vremenskom periodu otkriti o kojoj vrsti tvari se radi što ukazuje na opasnost koja prijeti ljudima i okolišu, i ponekad kolika je približna koncentracija. Naravno, ne radi se tu o punoj kvantitativnoj analizi, nego će nam odziv detektora sugerirati da li se radi o velikoj opasnosti ili manjoj od kontaminacije što je vezano uz koncentraciju opasne tvari u okolišu. Međutim, ti podaci nisu egzaktni bez dodatne provjere i analize kvantitativnim instrumentalnim metodama. Osjetljivost i selektivnost određenog kemijskog detektora može u novije vrijeme biti toliko dobra da postoji i djelomična naznaka kvantitativne analize, ali ona je više u svrhu pravovremene i ispravne reakcije ljudi koji se trebaju zaštititi od kontaminacije, nego što služi određivanju koncentracije pojedine opasne tvari na određenom prostoru. Na zaslonu modernih kemijskih detektora prikazat će nam se informacija o kojoj skupini bojnih otrova se radi (na primjer *nerve* što ukazuje da se radi o živčanim bojnim otrovima te će pisati *concentration level low, medium* ili *high* što ukazuje da li se radi o niskoj, srednjoj ili visokoj koncentraciji živčanih bojnih otrova u području mjerenja). U takvim slučajevima mora se znati da pouzdanost takvih detektora nije

velika jer se vrlo često javljaju pogrešni odzivi detektora, osobito ako su u pitanju detektori koji rade na principu detekcije pomoću ionizacije mobilnim ionima (IMS) [155].

Identifikacija je slijedeći korak koji slijedi, a govori o kojoj se tvari radi (npr. neće se samo znati da se radi o živčanim bojnim otrovima nego da se radi o bojnem otrovu sarinu) i približno kolika je koncentracija u pojedinom uzorku. Jasno je da je identifikacija složeniji postupak, zahtijeva složeniju instrumentaciju i većinom se obavlja u stacionarnim laboratorijima jer zahtijeva standardizirane laboratorijske uvijete tijekom analize. Detekcija se većinom odvija na mjestu događaja, na terenu. Neke od svrha detekcije su:

- ♦ uzbunjivanje,
- ♦ potvrda dekontaminacije ili čistog područja,
- ♦ verifikacija i identifikacija,
- ♦ mapiranje širenja kontaminacije,
- ♦ mapiranje područja dekontaminacije.

Različiti tipovi kemijske kontaminacije često zahtijevaju različite tipove detekcije, nekad je u pitanju kontaminacija zraka otrovnim parama, ponekad je zatrovano tlo ili voda, ili ljudi i oprema tekućim otrovnim kemikalijama. Za vojne postrojbe, ali i ljude koji po potrebi posla moraju ući u kontaminirano područje vrlo je bitno znati o kojoj se vrsti otrovnih tvari radi kako bi se koristila zahtijevana razina zaštitne opreme. Za ulazak u područje koje je zatrovano smrtonosnim bojnim otrovima zahtijeva se puna razina zaštite koja uključuje: zaštitnu masku, zaštitno odijelo, zaštitne rukavice, zaštitne čizme i zaštitnu kapuljaču. Kako je nošenje takve opreme zahtjevno i bitno smanjuje radnu sposobnost ljudstva to implicira čitav niz novih faktora koji bitno utječu na provedbu određenih zahtijevanih radnji i postupaka. Osoba pod punom zaštitom ne radi sama, skraćuje se vrijeme rada, smanjuje se percepcija prostora i stvari koje se nalaze oko nas, smanjuje se mogućnost komunikacije i mobilnosti. Ako je razina zaštite prevelika u odnosu na opasnost bitno smo smanjili učinkovitost ljudstva, a ako je premala onda kao da je i nema, čak je i kontraproduktivna jer stvara iluziju zaštite [1-2, 17-19].

Kemijski detektori koji se koriste u vojne svrhe selektiraju se prema slijedećim faktorima:

- Selektivnost,
- Osjetljivost,

- Granica dokazivanja,
- Područje linearnosti ili radno područje,
- Mogućnost djelomične kvantitativne analize,
- Učestalost krivog odziva,
- Vrijeme odgovora,
- Otpornost na vremenske prilike,
- Vrijeme namještanja detektora i zagrijavanja,
- Kalibriranje/verifikacija u terenskim uvjetima,
- Drugi faktori [2, 17-19, 163].

Razvoj detekcije bojnih otrova i otrovnih industrijskih kemikalija u novije doba koncentriran je u smjeru razvoja što osjetljivijih i selektivnijih uređaja detekcije. U prošlosti su razvijane ručne metode detekcije korištenjem detekcijskih papirića, detekcijskih cjevčica, te enzima. Iako je takav način detekcije često prilično učinkovit on zahtijeva određeno vrijeme i radnje koje se moraju ručno poduzeti u kontaminiranom području u zaštitnoj opremi pa nisu praktični. Detekcijski papirići koji su najpraktičniji često nisu dovoljno pouzdani. Razvoj instrumenata za detekciju vezan je i uz potrebu kontrole (monitoringa) određenog područja što je prilično jednostavnije odraditi korištenjem instrumenta nego manualnim metodama [2, 17-18].

Najsloženiji detektori koji se koriste su detektori na principu plinske kromatografije i spektrometrije masa (engl. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, GC-MS), detektori na principu rendgenskih zraka i neutronske detekcije. Najviše se koriste mobilni GC-MS, ali i oni imaju nedostatke poput pripreme uzorka, vrlo visoke cijene i zahtijeva da s njime rukuje visoko stručno osoblje. Prijenosni rendgenski i neutronske detekcije iako imaju slične nedostatke kao i prijenosni GC-MS uređaji imaju i neke prednosti poput mogućnosti detekcije unutar zatvorenog spremnika. Detektori koji rade na principu spektrometrije poput FTIR i Raman detektora imaju često odlične karakteristike i u teoriji izvrsna detekcijska svojstva, poput tog da većinom ne zahtijevaju pripremu uzorka, daju brzi odgovor, omogućuju i identifikaciju, mogu raditi i na daljinu bez kontaktno (takozvani *standoff* detektori), mogu detektirati spojeve unutar prozirnih plastičnih i staklenih posuda i vrećica, ali na žalost u stvarnoj primjeni na terenu često pokazuju ozbiljne nedostatke, poput slabe osjetljivosti, neprimjenjivosti na čitav niz uzoraka zbog fluorescencije, nemogućnosti detekcije smjesa itd. [2, 17-19, 161-166].

2.6.1. Metode pripreme uzorka

Uzorci prije same analize moraju biti podvrgnuti brojnim tehnikama pripreme uzoraka. Zavisno od vrste uzoraka i vrste identifikacijske tehnike koja se koristi priprema uzoraka mora zadovoljiti neke ili sve nabrojane zahtjeve:

- a) Povećanje osjetljivosti kroz odstranjivanje kemijskih interferencija povezanih sa maticom uzoraka.
- b) Povećanje osjetljivosti kroz koncentriranje i/ili derivatizaciju analita.
- c) Povećanje hlapivosti analita derivatizacijom.

Priprema uzorka provodi se i zbog uklanjanja primjesa u analitu koje mogu štetiti osjetljivosti dijelova instrumenata kao što su GC kolone, HPLC pumpe i/ili kolone i/ili drugih dijelova na spektrometru masa. Najpoznatije tehnike pripreme uzoraka koje se koriste u analitičkoj praksi poput tehnika za čišćenje analita poput filtracije, centrifugiranja i korištenje ultrazvuka koriste se i kod uzoraka koji sadrže bojne otrove, njihove prekursore ili razgradne produkte. Kao i korištenje ekstrakcija ili odjeljivanje spojeva između dvije faze poput ekstrakcije tekuće-tekuće i ekstrakcije na čvrstoj fazi. Uz klasične tehnike ekstrakcije sve više se koriste moderne metode pripreme uzorka [2, 17-19, 167-176].

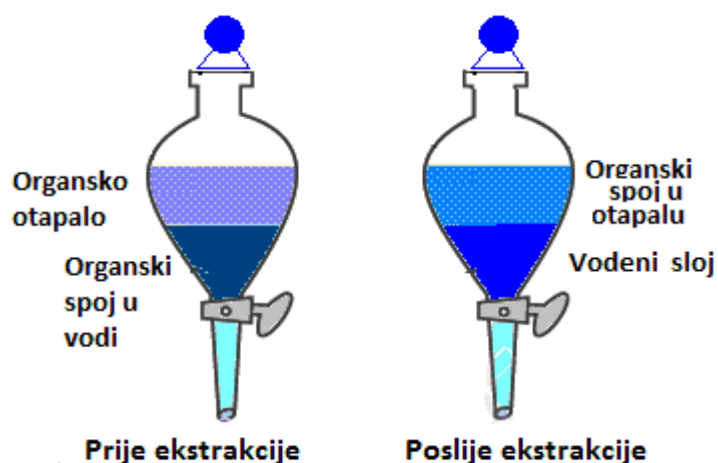
Ekstrakcija tekuće-tekuće (engl. *Liquid-Liquid Extraction*, LLE) primarno se koristila za ekstrakciju analita iz vodene matice u organsko otapalo koje se ne miješa s vodom. Učinkovitost ekstrakcije može se definirati kao odnos raspodjele analita između dvije faze, tj. organske faze i vodene faze, a temelji se na Nernst-ovom zakonu distribucije:

$$K_{x(1,2)} = \frac{[X]_1}{[X]_2} \quad (7)$$

Gdje je $K_{x(1,2)}$ koeficijent odjeljivanja supstance „X“ između faze 1 i 2, $[X]_1$, $[X]_2$ su pojedinačne koncentracije supstance „X“ u fazi 1 i 2. Odabir otapala koji će poslužiti kao otapalo za određeni kemijski spoj ovisi o matici uzorka i analitima, u prvom redu polarnosti analita i otapala. Kod uzoraka koji sadrže bojne otrove (živčane i kožne) koriste se većinom otapala diklormetan i *n*-heksan.

LLE se može koristiti za obogaćivanje uzorka analitom uz koncentracijske faktore veće od 10. Nastajanje emulzije, posebno kada su u pitanju klorirane otopine, veliki je problem. U praksi se određeni volumen vodene otopine ekstrahira s malim volumenom organskog otapala (obično u omjeru 10:1). Te se dvije faze snažno miješaju, a zatim se organski sloj odvaja

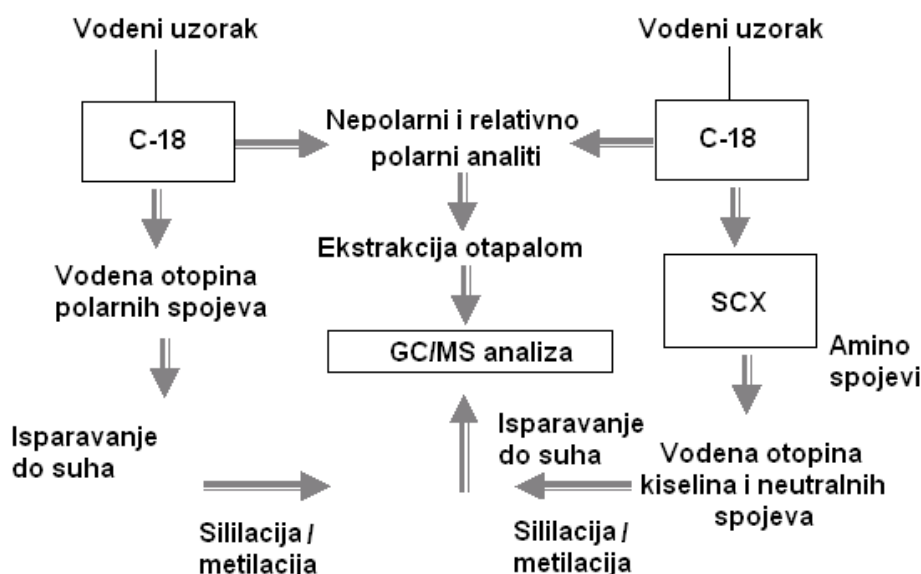
(Slika 26.) U zavisnosti od učinkovitosti ekstrakcije može biti potrebna dodatna ekstrakcija vodenog uzorka s novim volumenom organskog otapala. Konačni ekstrakt se uparava u struji dušika do određenog volumena i analizira. LLE može rezultirati pročišćavanjem uzoraka selektivnom ekstrakcijom analita iz matica. Otapalom se može ekstrahirati analit iz vodenog uzorka, ali će se pritom vjerojatno ekstrahirati i drugi sastojci matice uzorka [2, 17-18, 174-176].



Slika 26. Ekstrakcija tekuće-tekuće [177]

Ekstrakcija analita čvrstom fazom (engl. *Solid-phase Extraction*, SPE) provodi se propuštanjem otopine uzorka kroz stupac prikladnog sorbensa. U povoljnim uvjetima analit će se sorbirati na sorbentu i selektivno ekstrahirati iz otopine. SPE (**Slika 27.**) se koristi kao alternativa LLE za ekstrakciju spojeva iz vodenih uzoraka. Čvrsti sorbens obično je modificirani silikagel koji je pakiran u ekstrakcijske kolonice. Ova metoda ekstrakcije koristi se za obogaćivanje uzorka analitom uz koncentracijske faktore od 10 do 100 ili za čišćenje uzorka zadržavanjem ciljanog analita na sorbentu uz istovremeno uklanjanje interferencija iz matice. Tipična otapala koja se koriste u SPE su: *n*-heksan, diklormetan, *izo*-propanol i aceton. Nastajanje emulzije nije problem kao u slučaju LLE. Postoji mogućnost ireverzibilne sorpcije ili razgradnje analita na čvrstom sorbentu. Zbog toga je potrebno napraviti detaljna istraživanja s ciljanim analitima prije korištenja određenog sorbensa. Kao i kod LLE ekstrakcijski proces nije u potpunosti specifičan. Može se očekivati da će se osim analita i jedan dio drugih sastojaka matice zadržati na sorbentu i kasnije desorbirati zajedno s analitom [2, 17-19, 173].

Mikroekstrakcija čvrstom fazom (engl. *Solid-Phase Microextraction*, SPME) je noviji tip SPE pripreme uzoraka. Analiti se iz vodenih uzoraka sorbiraju na polimerna vlakna prevučena određenim sorbensom. Sorbensi koji se koriste u SPME su nepolarni ili umjereno polarni. Tipični sorbensi su: poliakrilat, poli(dimetilsiloksan), poli(dimetilsiloksan)/divinilbenzen i Carbowax/divinilbenzen. Analiti se s vlakna termički desorbiraju putem injektora u plinskokromatografsku kolonu na povišenoj temperaturi (oko 250 °C). Ova metoda je primijenjena za analizu živčanih bojnih otrova u vodi [17-18, 140, 171-173].



Slika 27. Ekstrakcija čvrstom fazom za uzorke bojnih otrova [175]

Ekstrakcija iz čvrstih uzoraka (engl. *Liquid-Solid Extraction*, LSE) je fizikalna ekstrakcijska tehnika koja se koristi za ekstrakciju analita iz čvrstih matica poput tla, adsorbenata ili umjetnih materijala [17-18]. Organska otapala se obično koriste kao ekstrakcijska otapala iako je bila uspješno korištena i voda. Ovaj tip ekstrakcije više se koristi za uklanjanje interferencija uzoraka nego za koncentriranje. Ekstrakcija se provodi na način da se stavi uzorak čvrstog materijala unutar posude koja sadrži odgovarajuće otapalo ili smjesu otapala. Uobičajena je upotreba klasične Soxhlet ekstrakcije čiji je glavni nedostatak dugo trajanje postupka ekstrakcije. Korištenjem ultrazvuka moguće je postići bolju učinkovitost ekstrakcije uz kraće trajanje samog postupka. Važan je izbor odgovarajućeg otapala koje će omogućiti visoku učinkovitost ekstrakcije ciljanih analita pri čemu interferencije zaostaju u uzorku. Moguće je provoditi sekvencijalne ekstrakcije s različitim otopinama ili s istom otopinom, ali

s različitim pH kako bi se selektivno uklonio analit iz matice. Ako je analit adsorbiran na materijalu koji je napravio čovjek poput boje, odjeće ili filtera za aerosole treba biti pažljiv u odabiru otopine koja neće reagirati sa materijalom ili ga otopiti [17-18].

2.6.2. Plinska kromatografija

Za identifikaciju bojnih otrova i srodnih spojeva koriste se razne instrumentalne metode, ali glavne su kromatografske metode. Plinska kromatografija (engl. *Gas Chromatography*, GC) najčešće je korištena tehnika za odjeljivanje bojnih otrova jer su bojni otrovi većinom tekućine koje je relativno lako prevesti u plinsku fazu [1-2, 17-19, 162]. Kod najznačajnije dvije skupine bojnih otrova, živčanih i kožnih, radi se o organskim nepolarnim molekulama sintetskog porijekla te se obično koriste kapilarne kromatografske kolone standardne duljine 30 m, a promjera 0,25 mm. U međunarodnoj zajednici prihvaćen je standard analize bojnih otrova gdje se koristi vezani sustav plinske kromatografije i spektrometrije masa (GC-MS) [1-2, 17-19, 161-166]. Za ovu tehniku postoji najviše relevantnih podataka, baza podataka spektara masa je vrlo velika te se relativno lako mogu dobiti referentni podaci koji podupiru rezultate analize. Ionizacija analita većinom se provodi putem ionizacije elektronima (engl. *Electron Ionization*, EI) iako se koristi i metoda kemijske ionizacije (engl. *Chemical Ionization*, CI) većinom metanom [2, 17-19]. Ako postoji složena matica uzorka koriste se moderne metode pripreme uzorka kako bi se odvojilo pozadinske smetnje zbog utjecaja ugljikovodika koji se mogu nalaziti u matici uzorka, zbog odvajanja polarnih vrsta bojnih otrova, većinom spojeva koji sadrže arsen poput luizita. Klasični bojni otrovi nisu problematični za analizu korištenjem ove metode. Problem su polarni bojni otrovi, pozadinske smetnje uglavnom zbog utjecaja ugljikovodika te ako nemamo bojne otrove u uzorku nego su u pitanju razgradni produkti. Razgradni produkti kod živčanih bojnih otrova su teško hlapive tekućine, direktno ih je teško ili gotovo nemoguće analizirati vezanim sustavom plinske kromatografije i spektrometrije masa. U tom slučaju koriste se metode pripreme uzoraka, odvajanja organske faze, čišćenje filtracijom i centrifugiranjem te prevođenje u hlapive produkte derivatizacijom gdje se obično koriste dva reagensa, *N,O*-di(trimetilsilil)trifluoroacetamid (BSTFA) i *N-terc*-butildimetilsilil-*N*-metiltrifluoro acetoamid (MTBSTFA), koji prevode razgradne produkte bojnih otrova u hlapive silil-derivate koji se mogu analizirati na GC-MS-u [17-19, 159, 162]. Derivatiziranje iako daje relativno dobre

rezultate može dovesti do uništenja ispitivanih spojeva, stvaranja smetnji ili bolje reći spojeva koji nas ne upućuju na spoj koji tražimo ili nas upućuju na spojeve koji nisu relevantni u našoj analizi i često nas dovode do krivih zaključaka. Ako je dobivena takva vrsta uzorka može se koristiti druga metoda analize, na primjer vezani sustav tekućinske kromatografije i spektrometrije masa. U tom slučaju nije nam potreban korak derivatizacije u pripremi uzorka. Plinska kromatografija koristi se i sa drugim detektorima poput plameno ionizacijskog detektora (engl. *Flame Ionization Detector*, FID) kao općeg detektora te detektora koji su osjetljivi na pojedine kemijske elemente poput dušično-fosfornog detektora (engl. *Nitrogen-Phosphorus detector*, NPD) koji je osjetljiv na spojeve koji sadrže dušik i fosfor, zatim sumporno-fosfornog detektora (engl. *Sulfur-Phosphorus Detector*, SPD) koji je osjetljiviji na spojeve koji sadrže sumpor i fosfor te atomski elektronski detektor (engl. *Atomic Emission Detector*, AED) koji je osjetljiv na spojeve koji sadrže halogene elemente. Kako najvažniji bojni otrovi sadrže većinom elemente poput fosfora, dušika, klora i sumpora jasno je da korištenje takvih detektora daje prvu informaciju koja usmjerava daljnje analize. Ako uzorak sadrži spojeve koji u sebi sadrže fosfor pretpostavit će se da u uzorku možda postoje živčani bojni otrovi te će se analiza usmjeriti na tu vrstu bojnih otrova. Ako rezultati ukazuju da uzorci sadrže spojeve sa sumporom i halogenim elementima, a nema spojeva s fosforom analiza će biti usmjerena prema analitici kožnih bojnih otrova [2, 17-19, 162].

Plinska kromatografija (engl. *Gas Chromatography*) je tehnika koja je prilagođena za separaciju plinova ili hlapivih spojeva te je zbog toga primjenjiva za analizu većine kemijskih bojnih otrova. GC se široko primjenjuje u analizi kemijskih bojnih otrova jer omogućuje djelotvorno određivanje hlapivih spojeva, relativno je jednostavna za rukovanje i omogućuje visoku specifičnost i selektivnost analize. Prvi korak u toj tehnici je unošenje uzorka u kromatografsku kolonu na kojoj dolazi do separacije. Tekući uzorci se obično injektiraju pomoću *on-column* injektora što znači direktno injektiranje na kolonu pomoću vrlo tanke igle ili putem *split/splitless* injektora gdje se pomoću igle uzorak prvo preko septuma brzo unosi u ulazni ventil te tekući uzorak isparava i plinovita plazma uzorka bude sadržana unutar staklene košuljice koja se naziva *liner*, zatim plin nosioc nosi takav plinoviti uzorak kroz *liner* u kolonu u koju dopiye oko 5 % uzorka što zavisi o regulaciji *split* toka (*split*), a kod *splitless* je regulacija *split* toka zatvorena te sav uzorak dolazi na kolonu. Plinski uzorci se obično injektiraju putem plinskih cijevi za injektiranje, *headspace* injektiranja (gdje se direktno analiziraju hlapive tvari iz krutog uzorka korištenjem zagrijavanja krutog uzorka na visoku temperaturu te dolazi do hlapnjenja organskih spojeva koji se direktno odvede na kolonu) ili

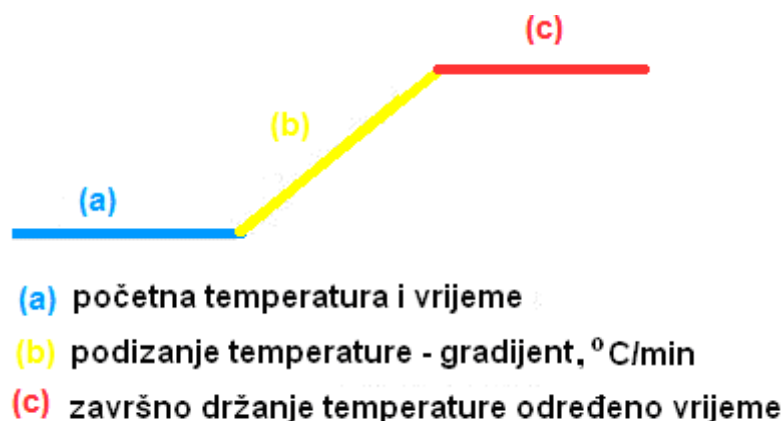
termalne desorpcije. Kod najznačajnije dvije skupine bojnih otrova, živčanih i kožnih, radi se o organskim nepolarnim molekulama sintetskog porijekla te se obično koriste kapilarne kromatografske kolone standardne duljine 30 (60) m, a promjera 0,25 mm. U međunarodnoj zajednici prihvaćen je standard analize bojnih otrova gdje se koristi vezani sustav plinske kromatografije i spektrometrije masa.

U plinskoj kromatografiji mogu biti dva načina rada u zavisnosti od temperature kolone, ako je ona stalna tijekom analize riječ je o izotermnoj analizi, a ako se temperatura mijenja tijekom analize onda je to temperaturno programirana analiza odnosno gradijentna analiza (**Slika 28.**).

Glavnina analiza se provodi u programiranim temperaturnim uvjetima, gdje se temperature u kolonama povećavaju tijekom vremena. Nekoliko faktora treba biti uzeto u obzir kada se radi o programiranju temperature kao što su:

- Promjene u topivosti otopljenih tvari,
- Promjene u hlapivosti otopljenih tvari,
- Stabilnosti otopljenih tvari,
- Promjene u protoku,
- Stabilnosti nepokretne faze.

Temperature moraju ostati u području koje je određeno za svaku pojedinu kolonu ($T_{\min}/T_{\max}$), a do ostalih faktora dolazi se eksperimentalno, što se naziva razvoj metode za analizu različitih kemijskih spojeva. Temperaturnim programiranjem osiguravamo bolje odjeljivanje spojeva na koloni. Obično početna temperatura bude veća od točke hlapljenja korištenog otapala kako ne bi došlo do zasićenja kolone otapalom i ne traje više od 1-2 minute, temperaturni gradijent služi za selektivno odjeljivanje spojeva na koloni te se on postavlja u skladu sa značajkama kemijskih spojeva koji se nalaze u uzorku (temperatura vrelišta, hlapivost), ako se ne zna koji su spojevi u smjesi u uzorku prvo se radi opći temperaturni program za analizu organskih spojeva te se on doraduje ako postoji potreba. Na kraju nekoliko minuta zadržavamo temperaturu na gornjoj granici kako bi se očistila kolona od zadržanih dijelova uzorka.

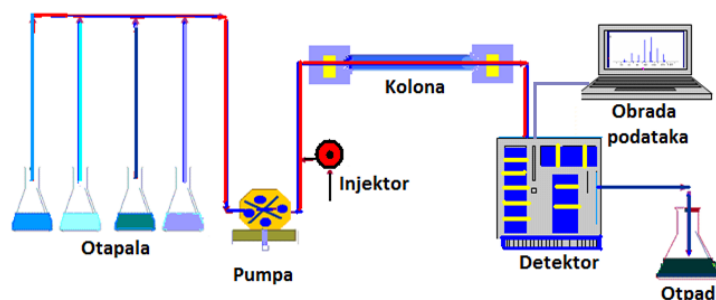


Slika 28. Prikaz temperaturnog programiranja u plinskoj kromatografiji [177]

Kako uzorak prolazi kroz kolonu provodi se odjeljivanje između plina nosioca i nepokretne faze. Svaka komponenta uzorka ima različito vrijeme zadržavanja u tekućoj nepokretnoj fazi. Vrijeme za koje komponenta putuje kroz kolonu u relaciji je sa vremenom u kojem je u tekućoj fazi i poznato je kao vrijeme zadržavanja (t_R , min). Vrijeme zadržavanja komponente na specifičnoj koloni je značajka komponente koja je jednaka za određeni spoj kod istih radnih uvjeta što nam omogućuje ponovljivost analize. U praksi se podaci o vremenu zadržavanja pojedinog bojnog otrova na plinskoj kromatografskoj koloni teško mogu točno ponoviti u različitim laboratorijima iz razloga što se analiza provodi u različitim radnim uvjetima i različitim instrumentima. Te teškoće se mogu umanjiti korištenjem jednog od brojnih indeksa zadržavanja koji vrijeme zadržavanja analita na plinskoj kromatografskoj koloni izražava u odnosu na vremena zadržavanja spojeva standardnog niza npr. *n*-alkana. U Kovat-nom sistemu (izotermička analiza) i Macreynold-ovom sistemu (temperaturno programirana analiza) vrijeme zadržavanja analita je u zavisnosti sa serijama *n*-alkana dok drugi sistemi koriste standarde koji sadrže fosfor ili sumpor. Zbog toga je moguće da više od jednog spoja ima isto vrijeme zadržavanja i indikacije zadržavanja za dati analit moraju se odrediti na različitim kolonama, svaka sa različitom polarnošću nepokretne faze (npr. DB-1, DB-5, DB1701) što će povećati sigurnost potvrde identifikacije analita. U OPCW metodologiji rada analize bojnih otrova koristi se standardna smjesa 16 spojeva od kojih je 8 dugolančanih ugljikovodika (s parnim brojem ugljikovih atoma) od C_8 do C_{22} i 8 spojeva koji su kemijski slični s nekim skupinama bojnih otrova te se koriste spojevi: trimetil-fosfat, 2,6-dimetil-fenol, 5-kloro-2-metilanilin, tri-*n*-butil fosfat, dibenzotiofen, malation i metil-stearat. U svim analizama nepoznatog uzorka koristi se unutarnji standard heksaklorbenzen [2, 17-19, 161-166, 177-178].

2.6.3. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) prikladna je za odjeljivanje termički stabilnih ili slabo hlapivih spojeva koje se ne mogu jednostavno analizirati putem GC-a. Prvi korak u toj tehnici je ubacivanje uzorka u kromatografsku kolonu gdje dolazi do odjeljivanja. Ubacivanje uzorka u HPLC se provodi putem odgovarajućih injektora koji sadrže uzorkovne petlje (**Slika 29.**). Uzorak se injektira putem istiskivanja cilindra u tekuću pokretnu fazu i odjeljivanje se provodi zbog različitog vremena zadržavanja na nepokretnoj fazi. Razgradni produkti živčanih bojnih otrova su stabilne, teško hlapive fosfonske kiseline koje se vrlo teško mogu analizirati na plinskoj kromatografiji bez prethodnog provođenja u hlapive spojeve postupcima poput stvaranja silil derivata upotrebom *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA). Uz HPLC tehniku koriste se detektori poput detektora s nizom dioda (engl. *Diode Array Detector*, DAD) kojim se provodi 2D mapiranje apsorpcije kao funkcije valne duljine, a može poslužiti i za identifikaciju spoja, RI detektora (engl. *Refractive Index*, RI) ili refraktometra koji mjeri refrakcijski indeks eluensa koji se mijenja kad se detektira kemijski spoj, univerzalan je i najmanje osjetljiv i koristi se kod visokih koncentracija analita kod kojih drugi detektori nisu odgovarajući, zatim postoji MD detektor (engl. *Mass Detector*, MD) gdje se eluens kontinuirano injektira u ionski izvor spektrometra masa te se taj sustav i naziva vezani sustav tekućinske kromatografije i spektrometrije masa (engl. *Liquid Chromatography–Mass Spectrometry*, LC-MS) koji uz vrlo visoku osjetljivost daje trenutnu informaciju o molekulskom ionu analiziranog spoja. LC-MS vezani sustav ima vrlo visoku osjetljivost i posebno je pogodan za direktne analize vodenih otopina bojnih otrova, prekursora i razgradnih produkata. Najveća primjenjivost je kod analize teško hlapivih alkilfosfonskih kiselina koje su razgradni produkti živčanih bojnih otrova. U okolišu nakon nekog vremena vjerojatniji je uzorak koji sadrži alkilfosfonske kiseline nego početni živčani bojni otrov jer dolazi do brze hidrolitičke razgradnje, osim u slučaju VX-a kad je razgradnja znatno sporija [2, 24-26, 114, 157-158, 160, 164, 177-179].



Slika 29. Shematski prikaz HPLC uređaja

Odjeljivanje bojnih otrova ili njihovih razgradnih produkata provodi se u uvjetima izokratne ili gradijentne (stupnjevite) eluacije uz odjeljivanje na koloni (C_8 ili C_{18} kolona). Odjeljivanje se temelji na različitim fizikalnim interakcijama komponenti uzorka s tekućom pokretnom fazom i nepokretnom fazom. Vrijeme za koje komponenta putuje kroz kolonu poznato je kao vrijeme zadržavanja za specifičnu kolonu i specifična je značajka svake komponente.

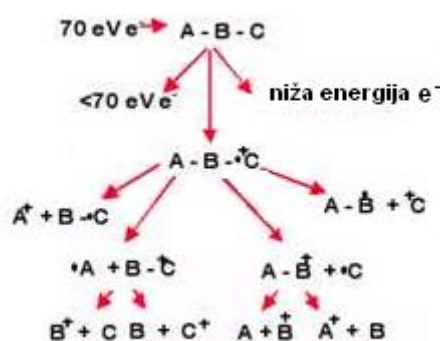
Kod HPLC tehnika često se detekcija provodi UV/Vid detektorom. Živčani i kožni bojni otrovi obično nemaju jake kromofore, stoga je selektivnost i osjetljivost te vrste detektora za te vrste spojeva slaba. U posljednje vrijeme plamena fotometrija i termoionski detektori se koriste za selektivnu identifikaciju mikrokolonskom tekućinskom kromatografijom. Iako selektivni detektori daju informaciju o prisutnosti ili izostanku traženih analita, oni ne osiguravaju informaciju o strukturi spoja. Spektrometri masa i infracrveni spektri pružaju tu vrstu informacije [24-26, 177].

2.6.4. Spektrometrija masa

Spektrometrija masa je tehnika detekcije koja se najviše koristi za identifikaciju kemijskih bojnih otrova, njihovih prekusora, razgradnih produkata i srodnih spojeva, osobito u sustavu s plinskom kromatografijom. Spektrometrija masa je identifikacijska tehnika u kojoj se molekule uzorka ioniziraju (**Slika 30.**), ionizirane molekule i bilo koji fragment s manjom masom koji se može formirati tijekom analize odvajaju se na osnovi omjera naboja njihovih masa. Struktura osnovne molekule se dobije interpretacijom osnovnih podataka ili komparacijom dobivenih podataka s referentnim podacima. U ovoj tehnici se mjeri odnos mase i naboja (m/z) nabijenih čestica koje se dobiju ionizacijom molekula. Spektrometrija masa koristi se za određivanje masa čestica, sastava tvari kao i za određivanje kemijske

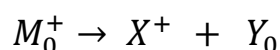
strukture organskih molekula. Ionski izvor (**Slika 31.**) može prevesti plinsku fazu molekula uzorka u ione ili pokrenuti ione koji postoje u otopini u plinsku fazu. Analizator masa sortira ione prema njihovim masama primjenom elektromagnetskog polja. Detektor mjeri vrijednosti indikacije količine prisutnih iona i temeljem tog daje podatke za izračunavanje količine prisutnosti svakog iona u spektru.

Organski spoj u uzorku uslijed povišene temperature (temperaturni program na plinskoj pećnici) prevede se u plinsku fazu i kad prolazi kroz ionizacijsku komoru bombardira se strujom elektrona. Ti elektroni imaju dovoljno energije (obično 70 eV) da kad se sudare s organskom molekulom prevedu se u pozitivno nabijeni ion, koji se obično naziva molekulski ili roditeljski ion (**Slika 30.**).

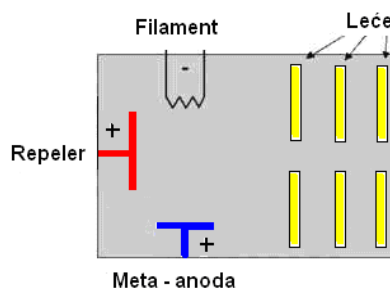


Slika 30. Ionizacija organske molekule pomoću elektrona [177]

Prikazuje se simbolično s M^+ . Kako je molekulski ion energetski nestabilan, neki od njih će se rascijepati na manje dijelove. U najjednostavnijem slučaju molekulski ion će se rascijepiti na pozitivno nabijeni ion i na nenabijeni slobodni radikal:

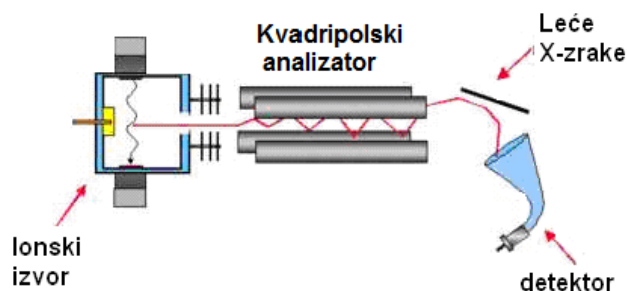


Samo nabijeni ioni se ubrzavaju, skreću na detektor gdje se detektiraju, svaki pozitivni ion će proizvesti liniju u spektru masa čiji će intenzitet biti u zavisnosti od količine svakog iona.



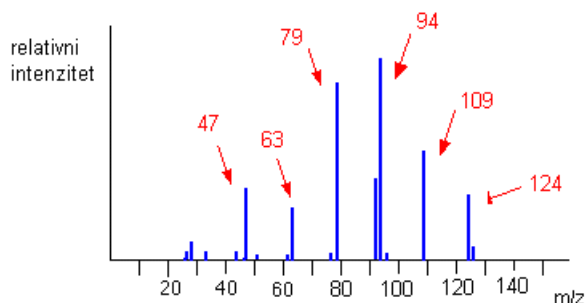
Slika 31. Izvor elektronskih sudara [177]

Izvor elektronskih sudara (**Slika 31.**) sastoji se od žarne niti koji je izvor elektrona energije od 70 eV, a većinom je načinjen od renija. Anoda mete zajedno s *filamentom* producira elektrone, a *repeler* je pozitivna elektroda koja tjera pozitivne ione van iz ionskog izvora. Leće su serija negativno nabijenih elektroda s rastućom elektronegativnošću, a koriste se za ubrzanje iona konstantnom kinetičkom energijom.



Slika 32. Prikaz kvadripolnog sistema spektrometra masa [177]

Elektroni u kvadripolu (**Slika 32.**) ulaze u područje s četiri pola čiji potencijal varira što omogućuje da elektroni različitih masa dolaze do detektora. Takav tip analizatora je najčešći kod vezanog sustava plinske kromatografije i spektrometrije masa. Veliki broj spektara je dostupan za usporedbu sa spektrom nepoznatog spoja. Kod svakog seta uvjeta u kvadripolu samo ioni specifičnih m/z mogu uspješno putovati kroz cijeli filter, ostali budu izbačeni kroz šipke. Unutarnja površina detektora je napravljena od elektro emisijskog materijala. Kad površina tog materijala bude pogođena od iona izbacuju se elektroni. Zbog povećanja električnog potencijala elektroni se ubrzavaju te kad pogađaju druge dijelove površine emisijskog materijala izbacuje se sve više elektrona. To značajno povećava signal ili odziv detektora. Sistem za obradu podataka je srce cijelog sistema. On prikuplja i obrađuje sve podatke, analizira i identificira spektre masa.



Slika 33. Spektar masa DMMP ($C_3H_9O_3P$, $M = 124$ g/mol)

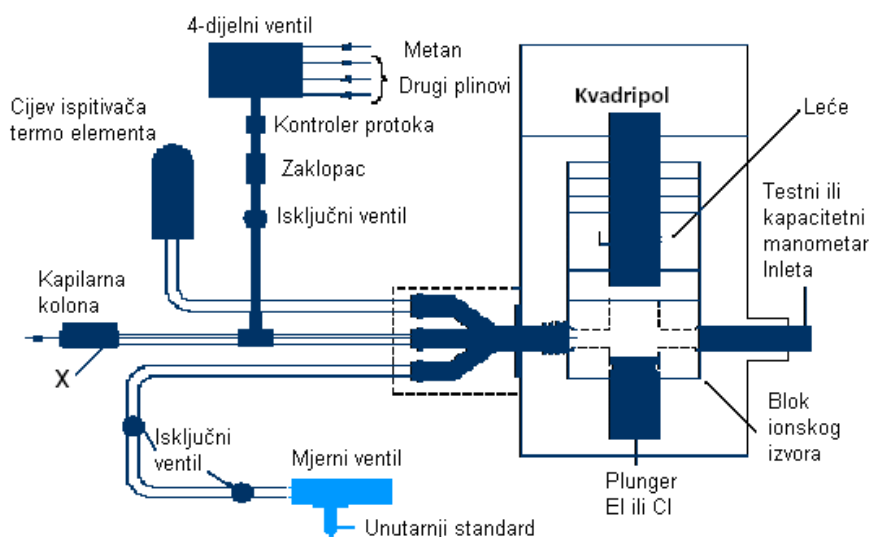
Na **Slici 33** prikazan je spektar masa za DMMP. Najviši pik u spektru se naziva bazični ili osnovni pik i njegov intenzitet se uzima kao 100 %, a svi ostali pikovi mjere se u relativnom odnosu na osnovni pik koji je ovom slučaju 94 (93) m/z (fragment od $C_3H_9O_3$), ali je i vrlo blizu pik 79 m/z (fragment od O_3P) što nam govori da su ti ioni najčešći u spektru te postoji više načina fragmentacije kojima dolazi do formiranja tih iona te su oni najstabilnije forme u spektru masa DMMP (**Slika 33.**). Vidljiv je i mali pik za ion od 125 m/z , a poznato je da je molekulska masa DMMP 124, što bi moglo biti čudno. M^{+1} ion dolazi od izotopa ugljika ^{13}C koji je stabilan izotop i njegova pojavnost je oko 1,1 % od ukupne količine ugljika. Intenzitet pika od M^{+1} iona u odnosu na intenzitet molekulskog pika je obično oko 2 % ako postoje dva ugljikova atoma u molekuli. Mjerenjem odnosa M^{+1} i M^+ pika možemo odrediti broj ugljikovih atoma u molekuli, odnos kod 3 ugljikova atoma je približno 3 %. Ako je klor ili brom u molekuli dolazi do pojave M^{+2} pika, a ako postoje 2 klora u molekuli dolazi do pojave M^{+4} pika. Što je vrlo važno kad ispituje nepoznati uzorak, a sumnjamo na prisutnost bojnih otrova. Ako su ti ioni u našem spektru onda se može sumnjati na bojne otrove koji sadrže klor ili brom, kod broma je intenzitet M^{+2} iona gotovo jednak intenzitetu M^+ iona jer je odnos izotopa 79 i 81 gotovo podjednak. Pomoću ovih informacija (fragmenti iona, broj ugljikovih atoma, prisutnost klora ili broma) kao i molekulskog iona možemo približno odrediti formulu analiziranog spoja ako je nemamo u bazi podataka. Međutim, mora se znati da je intenzitet molekulskih iona često slab ili ga uopće nema zbog toga što u nekim slučajevima dolazi do potpune fragmentacije M^+ iona.

Glavnina dostupnih relevantnih podataka o bojnim otrovima dobivena je analizom fragmenata spojeva koji su nastali ionizacijom elektronima (engl. *Electron Ionization*, EI). Za dio organofosfornih spojeva kao i dugolančanih kožnih bojnih otrova ne dobije se odgovarajuća informacija detektiranjem njihovih fragmenata nastalih ionizacijom elektronima. Kako bi se dobili odgovarajući podaci za te spojeve koristi se tehnika kemijske ionizacije (engl. *Chemical Ionization*, CI) analita. Kemijska ionizacija je manje „agresivna“ tehnika, potrebna je manja energija ionizacije te je puno veća mogućnost dobivanja informacije o molekulskom ionu. Za kemijsku ionizaciju u analizi organofosfornih bojnih otrova koriste se plinovi metan, izo-butan i etilen. Nedavno je potvrđena djelotvornost korištenja amonijaka za kemijsku ionizaciju. Ionizacija amonijakom daje podatke o molekulskom ionu, a pokazuje i visok stupanj specifičnosti za komponente uzoraka koji se ne mogu dobro ionizirati kemijskom ionizacijom drugim plinovima. Naravno, uz navedene vrste ionizacije u MS ionskom izvoru postoji još više drugih vrsta ionizacije poput ionizacija poljem, ionizacija elektro

raspršivanjem, ionizacija termo raspršivanjem, ionizacija kod atmosferskog pritiska, bombardiranje brzim atomima, itd.

U tandemskoj višestrukoj spektrometriji masa analizatori se kombiniraju unutar pojedinačnog instrumenta. Postoje četiri modela rada: pregled produkta iona, pregled prethodnika, praćenje smanjenja konstante neutralnosti i reakcije iona. Kombinacija dvaju ili više analizatora može rezultirati u boljem odjeljivanju ili boljoj strukturnoj informaciji i/ili većoj selektivnosti nego kod pojedinačnog analizatora.

Za identifikaciju bojnih otrova, njihovih prekursora i razgradnih produkata koristimo vezani sustav plinske kromatografije i spektrometrije masa (**Slika 34.**). Svaki od te dvije sastavnice upotpunjuje sustav. Plinska kromatografija je odgovorna za visoko rezolucijsko odjeljivanje spojeva, ali ih ne može identificirati, a to čini spektrometrija masa koja opet ne bi mogla odijeliti spojeve iz smjese bez plinske kromatografije.



Slika 34. Shematski prikaz vezanog sustava plinske kromatografije i spektrometrije masa [177]

Kako bi se osiguralo kvalitativno određivanje organskog spoja na ovakvom sustavu moraju biti zadovoljeni kriteriji:

- Spektar masa analiziranog spoja i spektar masa standarda moraju se podudarati kroz cijelo područje spektra masa.

- Vrijeme zadržavanja analiziranog spoja i standarda ne smije se razlikovati za više od 1 do 2 s.

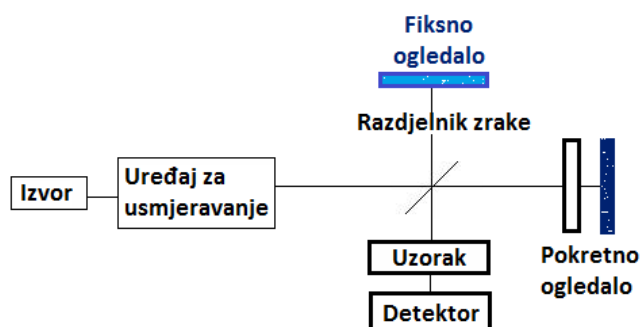
Spojeve se ne može u potpunosti identificirati ako identifikacija nije prihvatljiva zbog nekog razloga poput saznanja da nađeni spoje nije ili ne bi trebao biti u uzorku [2, 17-19, 39, 154, 161-169, 177-179].

2.6.5. Infracrvena spektrometrija

Bojne otrove možemo analizirati i spektrometrijskim metodama poput infracrvene, Ramanove, spektrometrije ultraljubičastog i vidljivog zračenja (UV-VID) te nuklearne magnetske rezonancije (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR). Organizacija za zabranu kemijskog oružja prihvaća rezultate kao relevantne ako se koristi tehnika plinske kromatografije vezane na spektrometar masa, Fourierova transformacija infracrvene spektrometrije (engl. *Fourier transform infrared spectrometry*, FTIR) te nuklearna magnetska rezonancija. Za FTIR i NMR također postoje referentni spektri bojnih otrova i relevantnih spojeva poput prekursora i razgradnih produkata bojnih otrova, imitanata i zamjenskih spojeva. Često se koristi vezani sustav plinske kromatografije i Fourierova transformacija infracrvene spektrometrije (GC-FTIR) [2, 17-18, 132, 142-147, 174, 177].

Infracrvena spektrometrija je jedna od najčešćih spektrometrijskih tehnika koje se koriste u analizi organskih i anorganskih spojeva. Jednostavno rečeno mjeri se apsorpcija različitih IR frekvencija u uzorku pozicioniranih na putanji IR zrake. Glavni cilj IR spektrometrije je definiranje kemijskih funkcionalnih skupina u uzorku. Različite funkcionalne skupine apsorbiraju karakteristične frekvencije IR zračenja. Pošto je apsorpcija IR zračenja svojstvo tvari i nije vezano uz agregatno stanje tvari to znači da se na ovaj način mogu analizirati čvrsti, tekući i plinoviti uzorci. IR zračenje obuhvaća dio elektromagnetskog spektra valnog broja od 13 000 do 10 cm^{-1} te valne duljine od 0,78 do 1000 μm . Vezan je na crveni kraj vidljivog spektra na visokim frekvencijama i na mikrovalno područje na niskim frekvencijama. Pozicija IR apsorpcije se obično prezentira valnim brojem ($\tilde{\nu}$) i valnom duljinom (λ). Najviše se koristi valni broj koji se definira kao broj valova u jedinici duljine i direktno je proporcionalan frekvenciji kao i energiji IR apsorpcije. Transmitacija (T) je odnos snage zračenja koju emitira uzorak (I) u odnosu na snagu ulaznog zračenja u uzorak (I_0). Apsorbancija (A) je logaritam s bazom 10 recipročne vrijednosti transmitacije (T). Te vrijednosti nam daju bolji kontrast intenziteta jakih i slabih veza u molekuli. Podaci koji su

prikupljeni za određene spojeve nalaze se u bazi podataka jer svaki spoj ima jedinstven IR spektar. Tijekom analize se uspoređuju dobiveni podaci (IR spektar) s podacima (različitim IR spektrima) u bazi podataka te ako postoji poklapanje ili bolje reći podudaranje radi se o istom kemijskom spoju. Na **Slici 35** prikazana je shema IR spektrometra.



Slika 35. Shema IR uređaja [144]

Infracrvena spektrometrija je identifikacijska tehnika u kojoj molekule uzorka apsorbiraju zračenje (obično u rasponu od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1}). Nedvojbeno identifikacija spojeva na temelju IR-spektara teža je od identifikacije na temelju spektara masa. Identifikacija kemijskih bojnih otrova temelji se na usporedbi IR-spektra analita s IR-spektrom referentnog standarda.

Povezivanjem plinske kromatografije s infracrvenom spektrometrijom i spektrometrijom masa dobivaju se dragocjeni podaci za identifikaciju nepoznatih tvari. U komercijalnim bazama spektara masa manjkaju podaci o fosforotioatima, te se dodatne informacije o tim spojevima mogu osigurati uz detekciju infracrvenom spektrometrijom. Tako se mogu dobiti presudne informacije kod razlučivanja enantiomera spojeva. Međutim, baze podataka s IR-spektrima također su ograničene.

GC-IR-MS koristi se kod sinteze spojeva koji su srodni bojnim otrovima poput organofosfornih pesticida što se kasnije proširilo na analizu kvalitete sinteze fosforotioata i fosforoamidotioata.

Fourierova infracrvena transformacijska spektrometrija kao i Ramanova spektrometrija su jedne od najčešćih analitičkih tehnika koje se koriste za detekciju i identifikaciju kemijskih bojnih agensa kao i njihovih zamjenskih spojeva u različitim agregatnim stanjima. Obje tehnike su nedestruktivne, ne zahtijevaju pripremu uzoraka, koja često može biti prilično zahtjevna, prije analize i daju korisnu strukturnu informaciju [24-27, 143, 155-161].

Interakcija između zamjenskih spojeva za kemijske bojne otrove, između dimetil metilfosfonata (DMMP) i 2-kloroetiletil sulfida (2-CEES) s različitim sorbensima uključujući aluminijev oksid (Al_2O_3) [30, 93], magnezijev oksid (MgO) [30, 93, 97], željezov oksid (Fe_2O_3) [97], silicijev oksid (SiO_2) [133], cinkov oksid (ZnO) [43], kalcijev oksid (CaO) [30], titanijev oksid (TiO_2) [30, 118] ili titanijev oksid s primjesama cirkonija [117], ugljične nanocijevi [123], mineralne gline ili zeoliti [37, 142] su dobro opisani u mnogim studijama. Pokazalo se da FTIR pokazuje odličan potencijal za detekciju kao i za određivanje adsorpcijskog mehanizma na površini matice. Sorpcijski mehanizam može se odrediti iz pomaka istezanja vibracija $\text{P}=\text{O}$ skupine relativno u odnosu na njenu poziciju u čistoj tekućini ($\sim 1240\text{ cm}^{-1}$). Jaki crveni pomak od $\nu(\text{P}=\text{O})$ prema nižem valnom broju ukazuje na kemisorpcijsku interakciju između kisele pozicije površine sorbensa i atoma kisika fosforilne skupine te se očekuje da većina metalnih oksida i mineralnih glina pokazuje kemisorpcijsko djelovanje prema DMMP. Mali pomak od $\nu(\text{P}=\text{O})$ oko vrijednosti roditeljskog DMMP vjerojatno je uzrokovan zbog slabe fizikalne sorpcije DMMP na površini sorbensa preko $-\text{OH}$ skupina. Međutim, Mitchell i ostali primijetili su da taj vibracijski mod je pomaknut prema višem valnom broju od 1255 cm^{-1} gdje se DMMP veže na Fe_2O_3 [93]. Autori također pretpostavljaju da je jaki pomak posljedica nukleofilnog napada površine sorbensa na DMMP i vezivanja ostatka molekule na površinu sorbensa preko metoksi kisika [30, 93, 97, 117, 123].

Adsorpcija 2-CEES na različite površine obično producira IR apsorpcijske veze koje su tipične za vibracije metilenske skupine [37, 132].

U ovom istraživanju vibracijske tehnike su korištene za detekciju DMMP, 2-CEES i malationa sorbiranih na aktivni ugljen, prirodni i sintetski zeolit, metalne okside i njihove smjese. Ako GC-MS analiza ukazuje na vrlo dobra sorpcijska svojstva očekuje se rutinska detekcija sorbiranih spojeva [17-18].

2.6.6. Ramanova spektrometrija

Ramanova spektrometrija uključuje molekulske vibracije i vibracije kristalne rešetke i zbog toga je osjetljiva na sastav, kemijske veze, kemijsku okolinu, faze i kristalne strukture tako da uzorci mogu biti u bilo kojoj formi: plina, tekućine, otopine, kristalne ili amorfne krutine. Ramanov fenomen je posljedica zračenja uzorka monokromatskom fotonskom zrakom (laser), od kojeg se većina apsorbira, reflektira ili reemitira od strane uzorka. Međutim malena

frakcija fotona međusobno djeluje s uzorkom. Tijekom tog međudjelovanja jedan dio energije se emitira do elementarnih čestica od kojih je tvar sastavljena (elektroni, ioni i slično). To uzrokuje promjenu u njihovom energetsom položaju iz osnovnog u „virtualno“ pobuđeno stanje. Ti položaji su energetski nestabilni i čestice teže povratku u osnovni energetski položaj jednim od slijedećih različitih procesa:

- ♦ *Rayleighovo raspršenje*: emisija fotona istih energija dozvoljava molekuli relaksaciju do svog osnovnog vibracijskog položaja (elastično raspršenje). Ta vrsta raspršenja ne daje informaciju o vibracijskim energetskim razinama u molekuli.
- ♦ *Stokesovo i anti-Stokesovo raspršenje* Ramanovih fotona (neelastično raspršenje): emisija fotona energije koja je ispod ili iznad Rayleighovih fotona, na taj način generira set frekvencijski pomaknutih Ramanovih fotona. Energetske razlike između Stokes i anti-Stokes Ramanovih fotona s obzirom na energetske pobude daju informaciju o molekulskim vibracijama.

Ti fotoni se prikupljaju detektorom i pretvaraju se u električni signal koji odgovara Ramanovom spektru. Obično, Stokesove veze koje su intenzivnije od anti-Stokesovih veza nazivaju se Ramanovim spektrom uzorka. Rayleighove veze se filtriraju prije dolaska do detektora.

Ramanova spektrometrija koju je otkrio Raman dvadesetih godina prošlog stoljeća nije bila osobito interesantna desetljećima zbog nedostatka monokromatskog izvora i odgovarajućih detektora. Ramanova spektrometrija se ponovno budi otkrićem lasera i elektroničkog detektora visoke osjetljivosti s fotoosjetljivim elementima za detekciju UV/VID/IR zračenja (engl. *Charge Coupled Device*, CCD) [2, 17-18].

Tipični Ramanov spektrometar je načinjen od 5 osnovnih elementa:

- Izvor pobude (većinom laser): Laser se koristi za stvaranje Ramanovog spektra zbog tog jer on daje koherentnu zraku monokromatskog svjetla. To stvara dovoljni intenzitet za proizvodnju korisnog iznosa Ramanovog raspršenja.
- Pobuđivanje uzorka svjetlosnom zrakom i sistem za sakupljanje raspršenog svjetla (sonda). Ta sonda je uređaj koji sakuplja fotone, filtrira izlazno Rayleighovo raspršenje kao i bilo koji pozadinski signal iz vlakna optičkih kabela i šalje raspršenu svjetlost na spektrograf. Mnoge sonde su fokusirane i šalju sporednu lasersku zraku.

- Nosač uzorka.
- Spektrograf: Kad Ramanovi raspršeni fotoni uđu u spektrograf oni prolaze kroz transmisijsku rešetku gdje se odvajaju prema valnoj duljini i zatim prolaze kroz detektor.
- Detekcijski sistem (optički višefunkcijski analizator, PMT, ili nekoliko vezanih uređaja, CCD): snimaju intenzitet Ramanovog signala na svakoj valnoj duljini. Ti podaci predstavljaju Ramanov spektar.

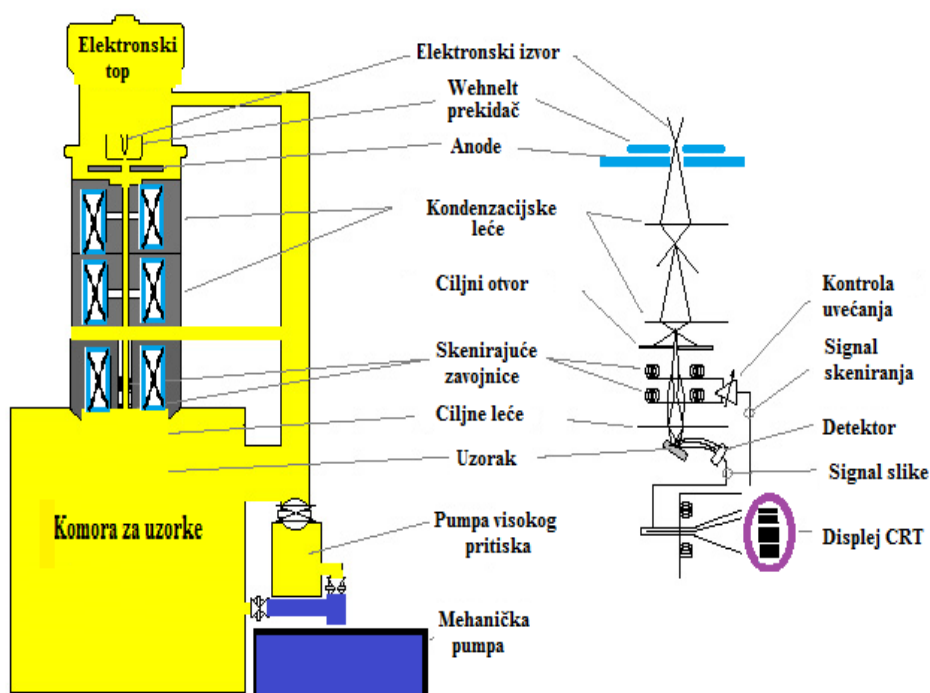
Primjena Ramanove spektrometrije na analizu kemijskih bojnih otrova i relacijskih spojeva više se koristi u svrhu detekcije nego identifikacije ili u svrhu istraživanja u laboratoriju. FTIR i Raman spektrometrijske tehnike su komplementarne tehnike i u novije vrijeme sve se više koriste u svrhu istraživanja sorpcije toksičnih spojeva i razjašnjenja mehanizama kemijske razgradnje određenih spojeva na različitim vrstama sorbensa. Kako nam te dvije tehnike daju informaciju o vezama u molekuli na taj način dobijemo sliku novih veza koje su nastale ili o razgradnji molekule na više manjih kemijskih spojeva. Drugim analitičkim tehnikama često je znatno zahtjevnije dobiti tu vrstu informacije [17-18, 142, 145, 149].

2.6.7. Pretražni elektronski mikroskop

Pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) stvara detaljnu i realističnu trodimenzionalnu sliku površine promatranog objekta zbog čega se vrlo često koristi u raznim granama znanosti: kemiji, biologiji, geologiji, medicini, znanosti o materijalima itd. Osnovne karakteristike SEM-a su: velika rezolucija – sposobnost da se vide vrlo mali oblici; dubina polja (eng. *depth of field*) – dubinska oštrina polja; te mikroanaliza – mogućnost analize sastava uzorka. Za razliku od svjetla u optičkom mikroskopu, elektronski snop u SEM-u ne stvara realnu sliku uzorka. Umjesto toga, SEM stvara virtualnu sliku od signala koje emitira uzorak tako da skenira elektronski snop liniju po liniju kroz raster na površini uzorka. Raster je pravokutni skup ravnih linija. U bilo kojem trenutku elektronski snop osvjetljava samo jednu točku u rasteru. Kako se snop pomiče od točke do točke, signal koji nastaje razlikuje se u jačini što ukazuje na razlike na površini uzorka. Dakle, slika ne nastaje istovremeno kao što je to slučaj kod optičkog mikroskopa već postepeno, točku po točku. Skenirajući elektronski mikroskopi počeli su se pojavljivati u komercijalnoj upotrebi sredinom 60-ih godina XX. stoljeća. Zbog svojih prednosti ispred ostalih mikroskopa, vrlo brzo su postali nezamjenjiv alat u širokom opsegu znanstvenih i tehnoloških istraživanja. Iako su proizvođači SEM-a nastavili poboljšavati tehnologiju i napravili značajne pomake u

rezultatima i korištenju, u osnovi SEM je ostao nepromijenjen dugi niz godina. Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbija) elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa proporcionalna je s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka. Pobuđeni elektroni iz uzorka skupljaju se i mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudo trodimenzionalna slika uzorka.

Uređaj (**Slika 36.**) radi na način da elektronskim snopom skenira liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka. Oblik predloška skeniranja definira površinu koja će biti prikazana na slici. U svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke, signali koji se stvaraju variraju snagom, reflektirajući na taj način različitosti u uzorku [29, 49, 65, 73, 81, 85, 94, 98, 103-104, 108, 117, 121, 149, 154-155, 180-182].



Slika 36. Shematski prikaz SEM uređaja [180]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. POPIS KORIŠTENIH KEMIČALIJA

Popis kemikalija korištenih u analizi i karakterizaciji uzoraka dani su u **Tablici 3**.

Tablica 3. Popis korištenih kemikalija

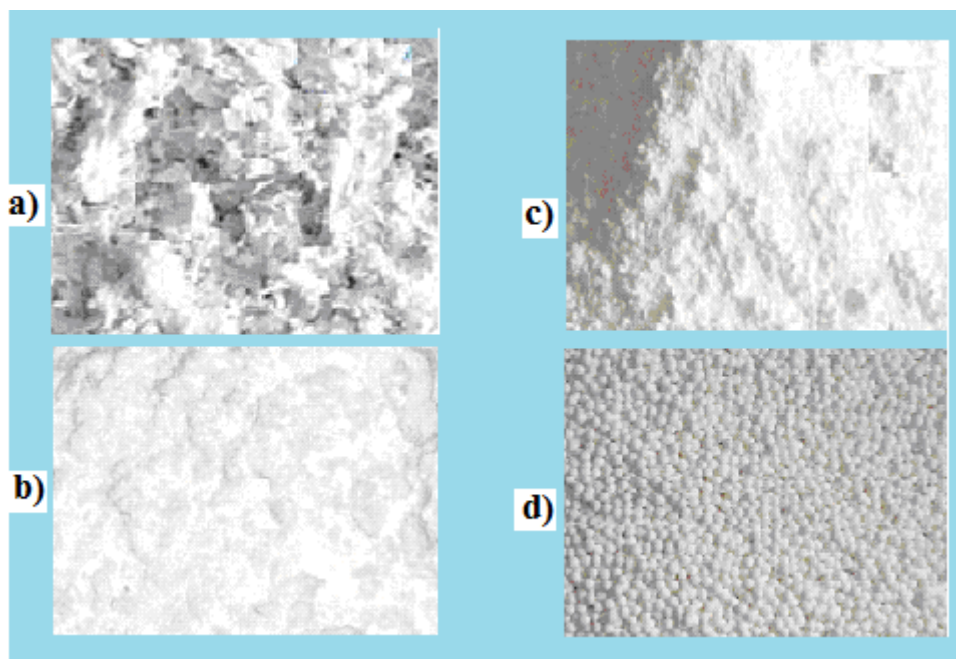
Naziv	Kemijska formula	Stupanj čistoće	Proizvođač
MCC[®]	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($y=2-50$ i $z=1,5-6$)	Pro analysis	Institut „Ruđer Bošković“
Klinoptilolit	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_3[(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})]24\text{H}_2\text{O}$	Tehnički	Lokacija Donje Jesenje
n-Heksan	C_6H_{14}	Pro chromatography	J. T. Baker
Dimetil metilfosfonat	$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$	97 %	Acros Organics
2-Kloroetiletil sulfid	$\text{C}_4\text{H}_9\text{ClS}$	97 %	Acros Organics
Malation	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$	98,7 %	Sigma-Aldrich
Cinkov oksid	ZnO	acs reagent	Acros Organics
Titanijev oksid	TiO_2	98 %	Acros Organics
Aluminijev oksid	Al_2O_3	Pro chromatography	Carlo Erba Reagenti
Magnezijev oksid	MgO	ekstra čist	Fisher
Aktivni ugljen	C	Pro analysis	Kemika, Zagreb
Voda dvostruko destilirana	H_2O	Pro chromatography	Carlo Erba Reagenti

acs reagent -Oznaka ACS reagent ukazuje na usklađenost sa specifikacijama koje se nalaze u najnovijem (2014.) izdanju kemijskih reagensa koje je objavilo Američko kemijsko društvo (American Chemical Society).

Fizikalna svojstva korištenih sorbensa dana su u **Tablici 4**, uzeta iz literature ili dobivena mjerenjem na pretražnom elektronskom mikroskopu ili su određena vizualnim putem. Redni broj sorbensa u svim daljnjim rezultatima istovjetan je kao i redosljed sorbensa prikazan u **Tablici 4**. Svi korišteni sorbensi su većinom fine praškaste strukture, bijele boje dok je aluminijev oksid zrnate strukture, magnezijev oksid je pahuljaste strukture, a klinoptilolit zbog primjesa je blago zelenkaste boje. Na **Slici 37**. prikazana je fotografija korištenih čistih metalnih oksida.

Tablica 4. Fizikalna svojstva sorbensa

Redni broj	Sorbens	Gustoća, g/cm ³	Specifična površina m ² /g	Dijametar pora, 10 ⁻⁸ cm	Volumen pora, cm ³ /g	Veličina čestica, μm	Izgled
1.	Klinoptilolit	2,39	12,055	118,525	0,813	21	Prah, blago zelenkast
2.	Klinoptilolit + MCC Na	2,218	8,3	-	-		Prah, gotovo bijel
3.	MCC Na	2,045	4,5	-	-	3,45	Bijeli prah
4.	MCC Ca	2,083	5,1	-	-	3	Bijeli prah
5.	MgO	3,58	364	9,8	0,9	4	Bijele vlaknaste, pahuljaste čestice
6.	MgO + MCC Na	2,813	390	-	-	-	Prah blago pahuljast
7.	Al ₂ O ₃	3,98	756	55	0,65	145	Bijele granule
8.	Al ₂ O ₃ + MCC Na	3,013	184	-	-	-	Bijeli, grublji prah
9.	TiO ₂	4,23	43,52	56	0,152	0,5	Bijeli prah
10.	TiO ₂ + MCC Na	3,138	24,7	-	-	-	Bijeli prah
11.	ZnO	5,606	7,7	30	0,998	0,3	Bijeli prah
12.	ZnO + MCC Na	3,826	6,1	-	-	-	Bijeli prah
13.	MgO + Al ₂ O ₃	3,78	560	9 - 55	0,65-0,95	4 -150	Bijeli, pahuljasto-granulasti prah
14.	Aktivni ugljen	2,05	1150	34500	1,5	1250	Crna zrna

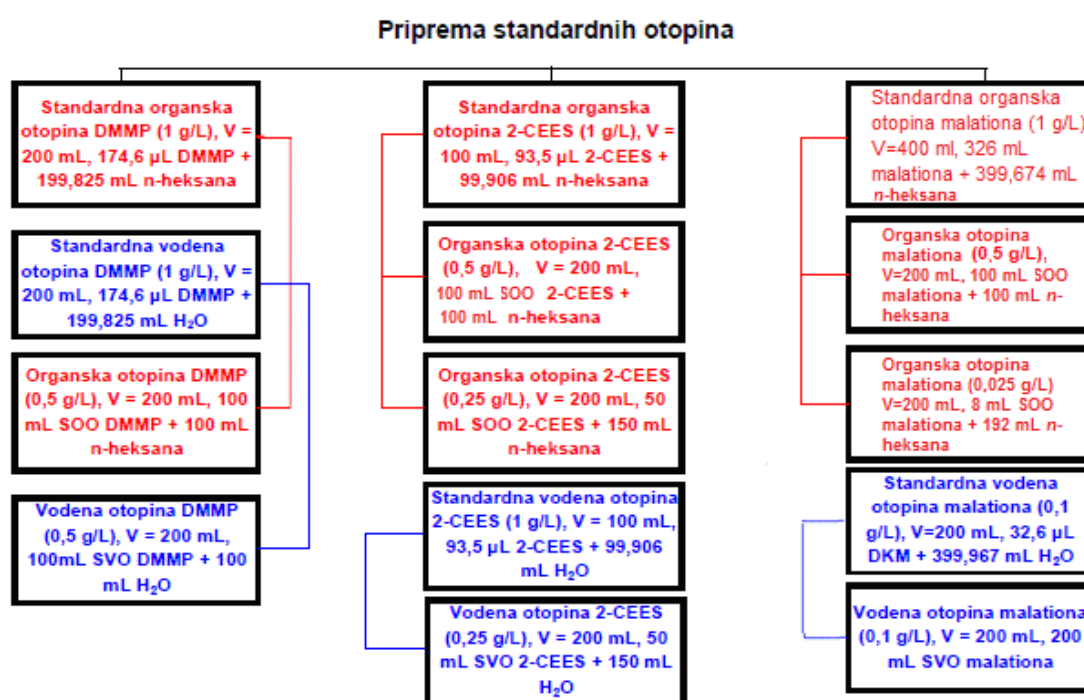


Slika 37. Oksidi a) magnezija, b) cinka, c) titanija i d) aluminija

3.2. PRIPREMA UZORAKA ZA ANALIZU

Prvo su pripremljene standardne otopine imitanata bojnih otrova poznatih masenih koncentracija, DMMP (1 g/L), 2-CEES (1 g/L) i malationa (1 / 0,1 g/L) u heksanu i u vodi (**Slika 38.**), na način da je odvagana određena masa pojedinog standarda i otopljena u odgovarajućem volumenu heksana odnosno vode u odmjernim tikvicama. Iz standardne otopine rađena su potrebna razrjeđenja na isti način kao i kod pripreme standardne otopine. Zatim je uzorak propušan kroz kolonu (volumen od 3 mL) punjenu s 500 mg sorbensa uz uporabu vakuuma (- 40 kPa). Nakon tog je dobiveni eluat filtriran i po potrebi centrifugiran. Prikupljeni eluat analiziran je na GC-MS sustavu Bruker ili Thermo Trace (za organske uzorke) ili na UHPLC Thermo Ultimate 3000 (za vodene uzorke) kako bi se odredila koncentracija traženog spoja u eluatu nakon prolaska kroz kolonu sa sorbensom. Volumen prodora za imitante bojnih otrova iz organske otopine ispitivan je za masene koncentracije ispitivanih spojeva od 0,5 g/L za DMMP i 0,25 g/L za 2-CEES te je očito da se radi o vrlo visokim koncentracijskim vrijednostima. Visoke koncentracije su odabrane iz razloga što je pretpostavka da bi ljudi u slučaju kontaminacije bili izloženi visokim koncentracijama bojnih

otrova koji bi bili otopljeni u neutralnom organskom otapalu poput heksana i diklormetana te bi sorbensi koji bi poslužili kao dekontaminacijska sredstva morali biti djelotvorni za visoke koncentracije bojnih otrova. Za malation korištena je znatno manja koncentracija 0,025 g/L u organskoj otopini *n*-heksana, iz razloga što je malation zamjenski spoj za VX, najotrovniji bojni otrov koji je više od 100 puta otrovniji od sarina ili još i više od sumpornog iperita. Zbog toga su i vrlo niske koncentracije vrlo bitne jer količine od 1 mg VX-a mogu biti smrtonosne kontaktnim putem preko kože. Nadalje htjelo se dokazati kako se sorbensi ponašaju kad su tretirani sa osjetno manjim koncentracijama toksičnog spoja otopljenog u organskom otapalu.



Slika 38. Dijagram pripreme standardnih otopina ispitivanih imitanata bojnih otrova

3.3. PREGLED KORIŠTENIH INSTRUMENATA I UREĐAJA

Prikaz korištene opreme dan je u **Tablici 5.** Na višekolonskom SPE ekstraktoru (**Slika 39.**) provođena je ekstrakcija uzoraka iz vodene i organske otopine imitanata bojnih otrova na istraživanim sorbensima.

Tablica 5. Popis korištenih instrumenata i ostale opreme

Naziv uređaja	Proizvođač	Model	Napomena
Plinski kromatograf – maseni spektrometar	Bruker	EM 640 S	Kolona DB-5 nepolarna 30 m premaz (5 % -fenil)-metilpolisiloksan ID 0,25 mm, Film 0, 25 µm, kvadripolni MS detektor
Plinski kromatograf – maseni spektrometar	Thermo Scientific	Trace 1300	Kolona Rastek nepolarna 30 m, Rtx [®] -5MS, premaz (5 % -fenil)- metilpolisiloksan ID 0,25 mm, Film 0, 25 µm, kvadripolni MS detektor
UHPLC	Thermo Scientific	Ultimate 3000	Kolona C18, 25 cm, obrnute faze, polarna, 6,5 % ugljika, veličina čestica 1,5 µm, nepokretna faza C18, površina 110 m ² /g, promjer 2,1mm DAD detektor
FTIR	Bruker	SENSOR 27	ATR, frekvencijsko područje od 4000 do 500 cm ⁻¹ s 10 skeniranja i spektralne rezolucije od 4 cm ⁻¹
FTIR	Perkin Elmer	Spectrum 1000 PC	
Visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop	TESCAN	VEGA 3 SBH Easy Probe	Povećanja u rasponu od 100 x do 5000 x, radni napon 10 kV
Analitička vaga	Mettler Toledo	AB 204	Točnost do 10 ⁻⁴ g
Sušionik	Instrumentaria		30-200 °C
Minicentrifuga	Lenz	SpectrafugeR	do 3000 ok./min
Mješalica	Scientific Industries	Vortex Genie 2	mini
Ultrazvučna kupelj	Bandelin	RK52	bez grijanja
pH-metar	Concort	P-107	0-14
Više kanalni vakuumski SPE ekstraktor	Thermo Scientific	8 kanala	do -50 kPa
Automatske pipete	Thermo Scientific, Eppendorf	2-20, 10 - 100,100- 1000	Fiksni i promjenjivi volumen
SPE kolona	Agilent	3 mL	PVC



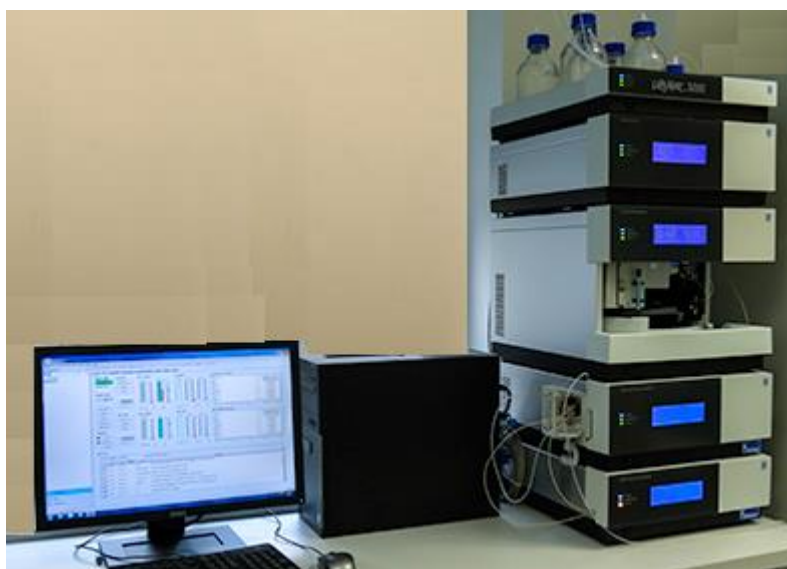
Slika 39. Višekolonski vakuumski SPE ekstraktor

Nakon propuštanja organske otopine kroz kolonu prikupljeni eluat je analiziran na plinskom kromatografu vezanom na spektar masa Bruker EM 640 S (**Slika 40.**). Vezani sustav plinske kromatografije i spektrometrije masa Bruker EM 640 S je prenosivi, modularni sistem koji se sastoji od plinskog kromatografa, detektora spektrometrije masa, injektora za tekuće uzorke s ručnim injektiranjem koji radi u split/splitless modu, sistema za plin nosioc (helij), perifernog elektronskog modula koji upravlja radom cijelog sistema te industrijskog računala. Zbog niske osjetljivosti vezanog sustava plinske kromatografije i spektrometrije masa Bruker EM 640 S, ovim sustavom moguće je analizirati uzorke s visokim koncentracijama analita. Za analizu podataka koji su dobiveni na ovom uređaju korišten je računalni program AMDIS.



Slika 40. GC-MS Bruker EM 640 S

Vodene otopine imitanata bojnih otrova analizirane su na sustavu tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti provedena je na uređaju Thermo Scientific UltiMate 3000 UHPLC (**Slika 41.**) koji se sastoji od 4 dijela, automatskog uzorkivača koji omogućuje automatizirano injektiranje uzorka u kolonu, pumpnog sistema koji omogućuje brzo odjeljivanje kroz kvatarni (četverostruki) pumpni sistem, standardnog termostatisiranog kolonskog sistema i 4 kanalnog detektora s nizom dioda (DAD). Cijelim sustavom upravlja odvojeno računalo te se na njemu provodi obrada podataka na računalnom programu Cromeleon 5.1.



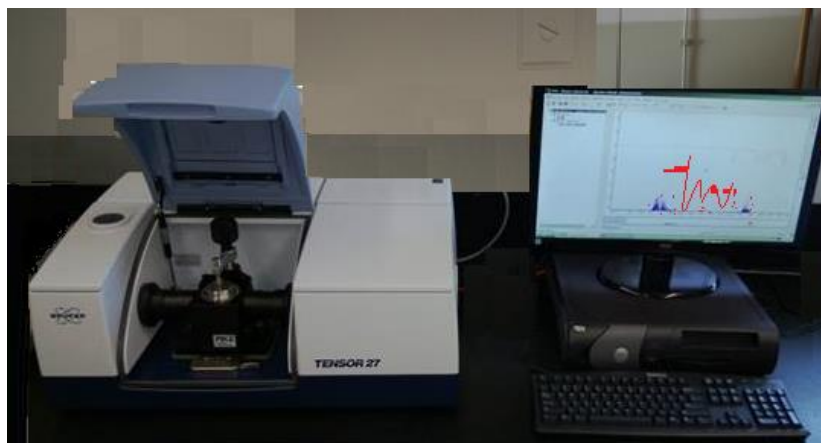
Slika 41. Thermo Scientific UltiMate 3000 UHPLC

Karakterizacija strukture istraživanih sorbensa provedena je upotrebom pretražne elektronske mikroskopije. Korišten je pretražni elektronski mikroskop SEM VEGA 3 SBH Easy Probe, proizvođač Tescan (**Slika 42.**) koji je kompaktan pretražni elektronski mikroskop (SEM) integriran s disperzivnim rendgenskim mikroanalizatorom (EDX) proizvođača Bruker.



Slika 42. SEM – TESCAN VEGA 3 SBH Easy Probe

Istraživanje sorpcijskih mehanizama za svaki istraživani imitant bojnih otrova na svakom korištenom sorbensu proveden je pomoću Fourierove infracrvene transformacijske spektrometrije. Istraživanje FTIR spektrometrijom provedeno je na dva uređaja, za DMMP i 2-CEES na Bruker FTIR Tenzor II (**Slika 43.**), a za malation na Perkin Elmer Spectrum 1000 PC (**Slika 44.**). Tenzor II koristi moderni diodni laser, pruža novu elektronsku funkciju stabilizacije IR izvora. Oba uređaja imaju funkciju ATR uzorkovanja. Prigušenje totalne refleksije (ATR) je danas najkorišteniji FTIR alat za uzorkovanje. ATR omogućava kvalitativnu ili kvantitativnu analizu uzoraka s vrlo malom ili nikakvom pripremom uzorka, što značajno ubrzava analizu uzoraka. Glavna karakteristika ATR uzorkovanja je u tome što se uzima vrlo tanki sloj uzorka na uzorkovnu ploču instrumenta i dobija se dubina penetracije IC zrake u uzorku. To je u suprotnosti od tradicionalnog FTIR uzorkovanja gdje se uzorak prvo mora razrijediti s IR transparentnom soli, pritisnut u pelet ili prešati u tanki film.



Slika 43. Bruker TENSOR 27 FTIR ATR



Slika 44. Perkin Elmer Spectrum 1000 PC

Analiza eluata organske otopine malationa nakon propuštanja kroz kolone punjene s istraživanim sorbensima provedena je vezanim sustavom plinske kromatografije Thermo Scientific Trace 1300 (**Slika 45.**). Sustav se sastoji od plinskog kromatografa koji omogućuje rad u temperaturnom području od 30 do 300 °C, kvadripolnog detektora spektrometra masa, sistema za automatsko injektiranje uzoraka koji omogućuje automatsko ubacivanje do 155 različitih uzoraka, sistema za dovod plina nosioca (helij), turbo pumpe za omogućavanje vakuumskog režima rada te računala s računalnim programom Xcalibur koji upravlja radom sustava i obradom podataka. Kod ovog, znatno osjetljivijeg instrumenta od Bruker EM 640 S, radilo se na njegovom gornjem koncentracijskom području linearnog odziva detektora u odnosu na koncentraciju malationa od 0,025 g/L (problem zasićenja kolone uzorkom).

Istraživanje na još nižem koncentracijskom području ne bi bilo realno jer tako niske koncentracije ne predstavljaju veliku prijetnju zdravlju ljudi kod kraćeg izlaganja, dok bi istraživanje zahtijevalo jako puno vremena za provođenje brojnih analiza te ne bi bilo isplativo.



Slika 45. GC-MS Thermo Scientific Trace 1300

3.4. METODE RADA

3.4.1. Vakuumska ekstrakcija analita na čvrstoj fazi

Za određivanje djelotvornosti i volumena prodora na istraživanim sorbensima u sorpciji imitanata bojnih otrova analita (DMMP, 2-CESS i malationa) provodila se ekstrakcija na čvrstoj fazi. Izvagano je 500 mg svakog ispitivanog sorbensa (**Tablica 4.**) na analitičkoj vagi te je s tim napunjeno 14 kolonica *Agilent* volumena 3 mL. Kolonice SPE su punjene na način da je prvo stavljena na dno kolonice frit, pa se kolonica puni s 500 mg odvagane sorbensa na koji, kada se poravna, stavlja se druga frit. Nakon prolaska kroz kolonu prikupljen je eluat te je mjereno koliko je uzorka ostalo vezano na koloni, na način da je uspoređena masa uzorka od 1 mL s masom eluata. Kolonice su stavljene na višekolonski vakuumski SPE ekstraktor na

kojemu je namješten vakuum od -40 kPa koji je omogućavao protok organskih otopina ispitivanih imitanata bojnih otrova od 1 mL/min. Protok kod vodenih otopina bio je zbog veće viskoznosti vode od *n*-heksana sporiji više od 2 puta. Za ispitivanje djelotvornosti sorbensa načinjena je organska otopina DMMP, 2-CEES i malationa u masenoj koncentraciji od 0,5 g/L, te vodena otopina DMMP i 2-CEES u masenoj koncentraciji od 1 g/L te vodena otopina malationa masene koncentracije 0,1 g/L. Za istraživanje volumena prodora na istraživanim sorbensima korištena je jedino organska otopina u *n*-heksanu masenih koncentracija DMMP (0,5 g/L), 2-CEES (0,25 g/L) i malationa (0,025 g/L). Nakon prolaska kroz kolonu prikupljeni analit je ispitivan na plinskoj kromatografiji vezanoj sa spektrometrijom masa ako se radilo o organskim otopinama, a ako se radilo o vodenim otopinama prikupljeni analit ispitivan je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti.

3.4.2. Plinska kromatografija vezana sa spektrometrijom masa

U preliminarnim ispitivanjima ispitano je ponašanje organskih otopina DMMP i 2-CEES na kromatografskoj koloni DB-5 koja je korištena na instrumentu EM 640 S te ponašanje organske otopine malationa na kromatografskoj koloni Rastek Rtx[®] na instrumentu Thermo Trace 1300 (**Tablica 5.**). Kod oba uređaja korišteni su detektori spektrometrije masa s jednostrukim kvadripolnim analizatorom. Utvrđena su vremena zadržavanja na kromatografskoj koloni, vrijeme trajanja analize, granica detekcije te granica određivanja za svaki ispitivani spoj (**Tablica 6.**). Na instrumentu EM 640 S uzorci DMMP-a i 2-CEES-a ručno su unošeni u instrument, dok je kod uređaja Thermo Trace 1300 korišten automatski uzorkivač za automatsko unošenje uzoraka malationa u uređaj. Optimizacija sustava provedena je odabirom temperaturnog programa za zagrijavanje kromatografske kolone kako bi se dobio optimalni rezultat uz što kraće vrijeme analize. Za kvantitativno određivanje imitanata bojnih otrova provedena je validacija kromatografskog određivanja za svaki spoj posebno. Analiza kromatograma na uređaju EM 640 S (Bruker) provedena je pomoću računalnog programa AMDIS, a analiza kromatograma na uređaju Thermo Trace 1300 (Thermo Scientific) provedena je pomoću računalnog programa *Xcalibur*. Ponovljivost određivanja na korištenim instrumentima odredila se ispitivanjima 4 dana za redom za svaki spoj na četiri različite koncentracijske vrijednosti unutar linearnog odziva instrumenta. Nakon tog ispitivanja je djelotvornost i volumen prodora sorbensa u sorpciji organske otopine imitanata bojnih otrova.

3.4.3. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

U preliminarnim ispitivanjima ispitano je ponašanje vodenih otopina DMMP, 2-CEES i malationa na uređaju Thermo Ultimate 3000 na kromatografskoj koloni C18 (**Tablica 5.**). Dokazivanje ispitivanih imitanata bojnih otrova kao i razvoj metoda provodio se detektorom s nizom dioda (DAD). Uzorci imitanata bojnih otrova automatski su unošeni u kromatografski sustava korištenjem *autosamoplera*. Utvrđena su vremena zadržavanja na kromatografskoj koloni, vrijeme trajanja analize, granica detekcije te granica određivanja za svaki ispitivani spoj (**Tablica 6.**). Kod optimizacije kromatografskog sustava za određivanje tri imitanta bojnih otrova (DMMP, 2-CEES i malation), na C18 koloni (Thermo) (**Tablica 5.**) na temelju preliminarnih ispitivanja izabran je sustav pokretne faze koji se sastojao od 80 % (A) vode i 20 % (B) od metanola uz protok 1,0 mL/min. Za kvantitativno određivanje imitanata bojnih otrova provedena je validacija kromatografskog određivanja za svaki spoj posebno. Upravljanje kromatografskim sustavom te namještanje uvjeta rada i optimizacija kromatografske analize provedena je korištenjem programskog paketa *Cromeleon* 5.1. Ponovljivost određivanja na korištenim instrumentima odredila se ispitivanjima 4 dana za redom za svaki spoj na četiri različite koncentracijske vrijednosti unutar linearnog odziva instrumenta. Nakon tog ispitivanja je djelotvornost sorbensa u sorpciji vodene otopine imitanata bojnih otrova.

3.4.4. FTIR analiza

FTIR spektri istraživanih sorbensa tretiranih s DMMP i 2-CEES snimljeni su s PC-FTIR spektrometrom Tensor 27 (Bruker), a FTIR spektri istraživanih sorbensa tretiranih s organskom otopinom malationa snimljeni su s FTIR spektrometrom Spectrum 1000 (Perkin Elmer) koristeći tehniku uzorkovanja prigušenja totalne refleksije (ATR). Prije analize nije bila potrebna priprema uzoraka. Spektri su snimljeni u frekvencijskom području od 4000-500 cm^{-1} s 10 skeniranja i spektralne rezolucije od 4 cm^{-1} . Kako bi se postiglo mjerenje reproducibilnosti, svaki uzorak je mjeren tri puta. Spektralno manipuliranje, kao što su korekcije bazne linije, supstrakcija i automatsko određivanje vršnih valnih brojeva su provedena na uređaju Tensor 27 (Bruker) pomoću programskog paketa OPUS 7.0, a na uređaju Spectrum 1000 (Perkin Elmer) pomoću programskog paketa Spectrum.

3.4.5. Ramanova analiza

Ramanov spektar čistog standarda DMMP, 2-CEES i malationa i spektri sorbensa koji su bili tretirani navedenim spojevima bili su pobuđeni zračenjem na 785 i 532 nm. Prije analize nije bila potrebna priprema uzoraka. Analiza je provedena na uređaju RAMAN s mikroskopom Sentera od proizvođača Bruker. Za preciznije rezultate provedena je automatska kalibracija osi valne duljine pomoću Brukerove *SureCAL™* tehnologije koja osigurava kalibraciju osi valne duljine u bilo kojem trenutku analize. Korišteno je jednostruko skeniranje i spektralna rezolucija od 4 cm^{-1} . Sukladno literaturi, najintenzivniji Ramanov pomak za DMMP se očekuje kod 720, 1420 i 2900 cm^{-1} , te i druge veze nisu primjećene u spektrima ni jednog tretiranog sorbensa. Može biti nekoliko različitih razloga za to. Naime, spektralna analiza sorbensa poput $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO i njihove smjese bila je onemogućena zbog jake fluorescencije. TiO_2 i njegova smjesa s MCC Na na primjer, pokazivala je intenzivne veze u području interesa, dok su Ramanovi spektri ostalih sorbensa imali znatne smetnje u području interesa gdje su očekivane veze u analitu.

3.4.6. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom

Karakterizacija strukture istraživanih sorbensa provedena je upotrebom pretražne elektronske mikroskopije pomoću uređaja (SEM) –VEGA 3 SBH Easy Probe proizvođača TESCAN koji je integriran s disperzivnim rendgenskim mikroanalizatorom (EDX), proizvođača Bruker. Prije analize na uređaju svaki uzorak istraživanih sorbensa je prethodno naparen zlatom i paladijem. Analiza se provodila pod naponom ubrzanja elektrona od 10 kV. Uvećanja su rađena u 3 moda, $100\times$, $1000\times$ i $5000\times$ uvećanje.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Kao što je navedeno u teorijskom djelu postoje različite metode analize imitanata bojnih otrova pa je prije analize djelotvornosti sorbensa i analize volumena prodora iz organske otopine trebalo razviti metode analize odnosno praćenja svakog od pojedinih imitanata bojnih otrova i to na plinskom kromatografu vezanom na spektrometar masa (GC-MS) za određivanje imitanata bojnih otrova u organskoj fazi, te na tekućinskom kromatografu ultra visoke djelotvornosti vezanom na detektor s nizom dioda (UHPLC-DAD) za određivanje imitanata bojnih otrova u vodenoj fazi.

Razvoj i validacija metode analize istraživanih imitanata bojnih otrova temeljila se na literaturnim podacima i dosadašnjem iskustvu analize bojnih otrova i njima srodnih spojeva vezanim sustavom plinske kromatografije i spektrometrije masa. Kako je ova tehnika krucijalna tehnika u analizi bojnih otrova postoji čitav niz referenci kao i baza podataka koje sadrže spektre masa bojnih otrova, njihovih razgradnih produkata, prekursora te imitanata bojnih otrova. Korištene su baze podataka NIST te OCAD te temeljem literaturnih podataka o vremenima zadržavanja za istraživane imitante bojnih otrova, temperaturnom programu, protoku plina nosioca, granicama detekcije za korištene uređaje te iskustva iz prijašnjih sličnih analiza moglo je započeti početno programiranje uvjeta analize na GC-MS uređaju. Analiza eluata iz organske otopine uzorka DMMP i 2-CEES provedena je na uređaju Bruker EM 640S iz razloga što je taj uređaj omogućio rad na relativno visokim koncentracijskom području za te spojeve (u rasponu od 0,1 do 1 g/L). Zbog manjeg sorpcijskog afiniteta prema vezanju 2-CEES svih korištenih sorbensa kao i zbog razloga što GC-MS Bruker 640 S ima znatno veću osjetljivost spram 2-CEES, nego prema DMMP kod volumena prodora masena koncentracija DMMP bila je 0,5 g/L u organskoj, a kod 2-CEES 0,25 g/L.

U svim smjesama sorbensa bio je isti maseni udio oba sorbensa (1:1) tj. po 250 mg svakog sorbensa. Željelo se istražiti da li su istraživani sorbensi djelotvorni u sorpciji istraživanih imitanata bojnih otrova pa s time i pravih bojnih otrova s kojima imaju slična fizikalno-kemijska svojstva. Naime vjerojatnost izlaganja visokim koncentracijama bojnih otrova u slučaju napada kemijskim oružjem ili kemijskog incidenta je velika te je potrebno znati da li su istraživani sorbensi djelotvorni u takvim slučajevima te da li se mogu koristiti kao praškasti dekontaminanti bojnih otrova. Iz literaturnih podataka te dosadašnjeg iskustva [17-19, 163] bilo je poznato da su za analizu živčanih i kožnih bojnih otrova na GC-MS uređaju najbolje kapilarne nepolarne kolone duljine 30 m unutarnjeg promjera 0,25 mm, odabrana je kolona DB-5 proizvođača Agilent. Programiranje temperatura na plinskom kromatografu započelo je općim programom za hlapive organske spojeve početak na 50 °C (1 min), od 50 do 150 °C

(gradijent 10 °C/min), od 150 °C do 280 °C (gradijent 20 °C/min) te konačno temperaturno zadržavanje (2 min), što je zahtijevalo nešto više od 20 minuta za svaku pojedinačnu analizu. Nakon što je uočeno da se DMMP (**Slika 47.**) i 2-CEES (**Slika 48.**) vrlo brzo pojavljuju na kromatogramu mijenjali su se uvjeti analize te su dobiveni optimalni uvjeti analize (**Tablica 6.**) za ta dva spoja. Vrijeme analize skraćeno je na 6,5 min što je omogućilo provedbu 6 pojedinačnih analiza u 1 satu, što je uz ručno injektiranje uzorka u uređaj omogućilo provedbu potrebnog velikog broja analiza u ispitivanju volumena prodora sorpcije za svaki imitant bojnih otrova na svih 14 istraživanih sorbensa. Nakon razvoja metode analize su se provodile rutinski.

Analiza eluata iz organske otopine malationa provedena je na vezanom sustavu plinske kromatografije Thermo Trace 1300 koji je puno osjetljiviji uređaj, nego što je Bruker EM 640S. Razlog je taj što je malation imitant bojnog otrova VX koji je više od 100 puta otrovniji od sarina i iperita te se htjelo istražiti da li su sorbensi djelotvorni u sorpciji malationa na nižim koncentracijskim područjima. Malation je složenije kemijske građe od DMMP-a i 2-CEES-a te je manje hlapiv te se znalo da će njegovo vrijeme zadržavanja na kromatografskoj koloni biti znatno dulje od zadržavanja prethodna dva imitanta. Programiranje parametara analize također je temeljeno na literaturnim podacima te prethodnom iskustvu u analizi bojnih otrova. Kromatografska kolona koja je odabrana je sličnih karakteristika kao i kod analize DMMP i 2-CEES. Odabrani su opći parametri uvjeta analize živčanih bojnih otrova (**Tablica 6.**) te je pojedinačno vrijeme analize trajalo oko 33 minute, a nije se moglo skratiti jer se malation pojavljuje na kromatogramu tek poslije 22 minute. Proveden je veliki broj pojedinačnih analiza za malation, automatskim injektiranjem uzoraka u kolonu na Thermo Trace 1300 kromatografu.

Potvrda razvijene metode provedena je određivanjem granice detekcije te granice kvantifikacije, područja linearnosti temeljem koje je izrađena kalibracijska krivulja, provjerena je ponovljivost mjerenjem uzoraka istraživanih spojeva na četiri različite koncentracije u području linearnosti s 4 ponavljanja analize na svakoj koncentracijskoj točki 4 dana zaredom. Za svaki istraživani spoj određeni su parametri koji omogućuju optimalnu provedbu analize sorpcije iz organske otopine (**Tablica 6.**), kao i iz vodene otopine (**Tablica 7.**). Validacija metode temeljena je na parametrima kao što su područje linearnosti odziva detektora u odnosu na koncentraciju pojedinog imitanta bojnih otrova u organskoj i vodenoj otopini, vremenu zadržavanja spoja na kromatogramu, obliku krivulje, vremenu trajanja analize, ponovljivosti analize te što manjoj mogućnosti zasićenja kromatografske kolone.

Tablica 6. Optimalni uvjeti GC-MS analize DMMP-a, 2-CEES-a i malationa na kromatografima

Organske otopine (otapalo n-heksan)	DMMP	2-CEES	Malation
Koncentracija kod analize volumena prodora, g/L	0,5 / (0,5)*	0,5 / (0,25)*	(0,5) / 0,025*
Instrument analize	Bruker EM 640 SS		Thermo trace 1300
Kolona na GC-MS-u	Kolona DB-5 nepolarna 30 mpremaz (5 %-fenil)-metilpolisiloksan ID 0,25 mm, Film 0, 25 µm, kvadripolni MS detektor		Kolona Rastek nepolarna 30 m, Rtx - 5MS, premaz (5 %-fenil)-metilpolisiloksan ID 0,25 mm, Film 0, 25 µm, kvadripolni MS detektor
Ionizacija	EI – 70 eV		
Vrijeme analize	6,5 min		33 min
Protok plina nosioca	Helij 30 mL/min		Helij 50 mL/min
Temperaturni program	70 °C (1 min) – 100 °C (gradijent 10 °C/min), 100 °C -150 °C (gradijent 20 °C/min) (1 min)		40 °C (1 min) – 280 °C (gradijent 10 °C/min) (1 min)
Područje skeniranja masa, Da	55 – 200	50 – 175	45 – 450
Volumen injektiranja	5 µL		1 µL
Granica detekcije, g/L	0,08	0,05	0,00005
Vrijeme zadržavanja na koloni - t_R , min	3,54	4,04	22,09
Granica određivanja, g/L	0,1	0,009	0,0001
Područje linearnosti, g/L	0,2 – 0,5	0,01 -0,4	0,0005 – 0,050
R^2	0,998	0,996	0,996
Jednadžba pravca	$y = (26,8 x - 5,127) \times 10^6$	$y = (758,9 x - 6,96) \times 10^5$	$y = (167,7 x + 4,19) \times 10^7$

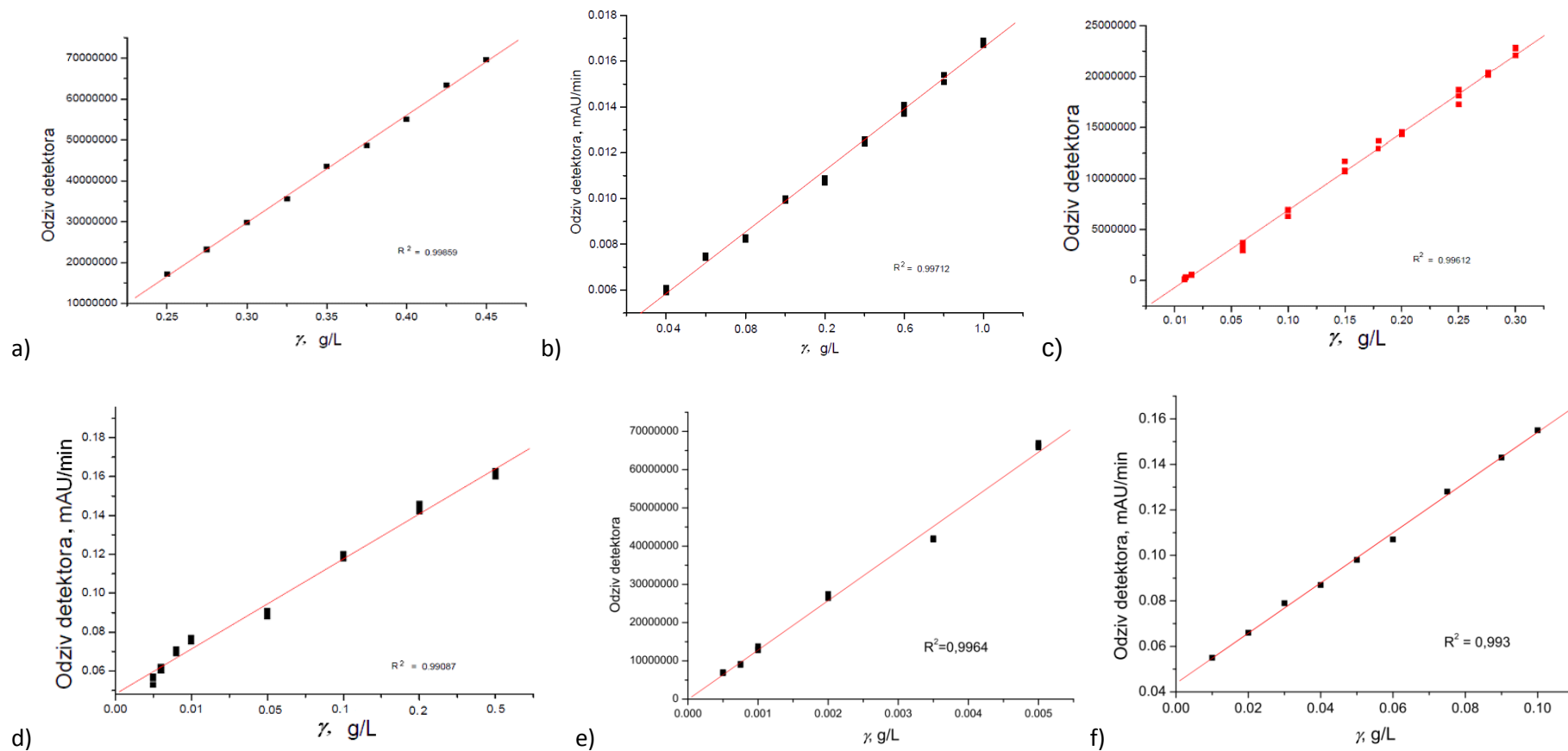
* - masena koncentracija za ispitivanje djelotvornosti sorbensa / masena koncentracija za ispitivanje volumena prodora

Tablica 7. Optimalni uvjeti UHPLC analize DMMP, 2-CEES i malationa na kromatogafu

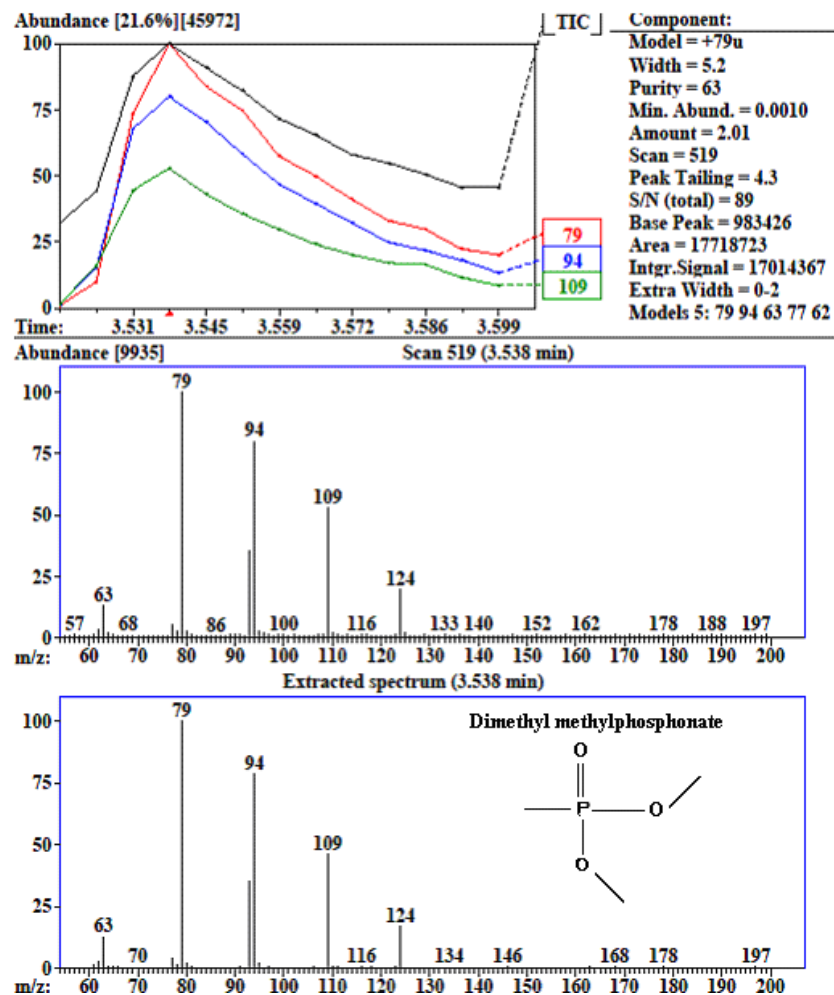
Vodene otopine (otapalo dvostruko destilirana voda)	DMMP	2-CEES	Malation
Koncentracija, g/L	1	1	0,1
Instrument analize	UHPLC Thermo Ultimate 3000		
Kolona na UHPLC	Kolona C18, 15 cm, obrnute faze, polarna, 6,5 % ugljika, veličina čestica 1,5 µm, nepokretna faza C18, površina 110 m ² /g, promjer 2,1mm		
Detektor	DAD na 227 nm		
Vrijeme analize, min	10		
Protok otapala, mL/min	1		
Temperatura kolone, °C	32		
Otapala	80 % voda i 20 % metanol		
Volumen injektiranja, µL	20		
Granica dokazivanja, g/L	0,005	0,007	0,006
Područje linearnosti, g/L	0,03 – 1	0,009–0,5	0,009-0,1
R ²	0,997	0,991	0,993
Jednadžba pravca	y = 0,0134 x + 0,00063	y = 0,21 x + 0,073	y = 1,06 x + 0,043

4.1. UMJERNI PRAVCI

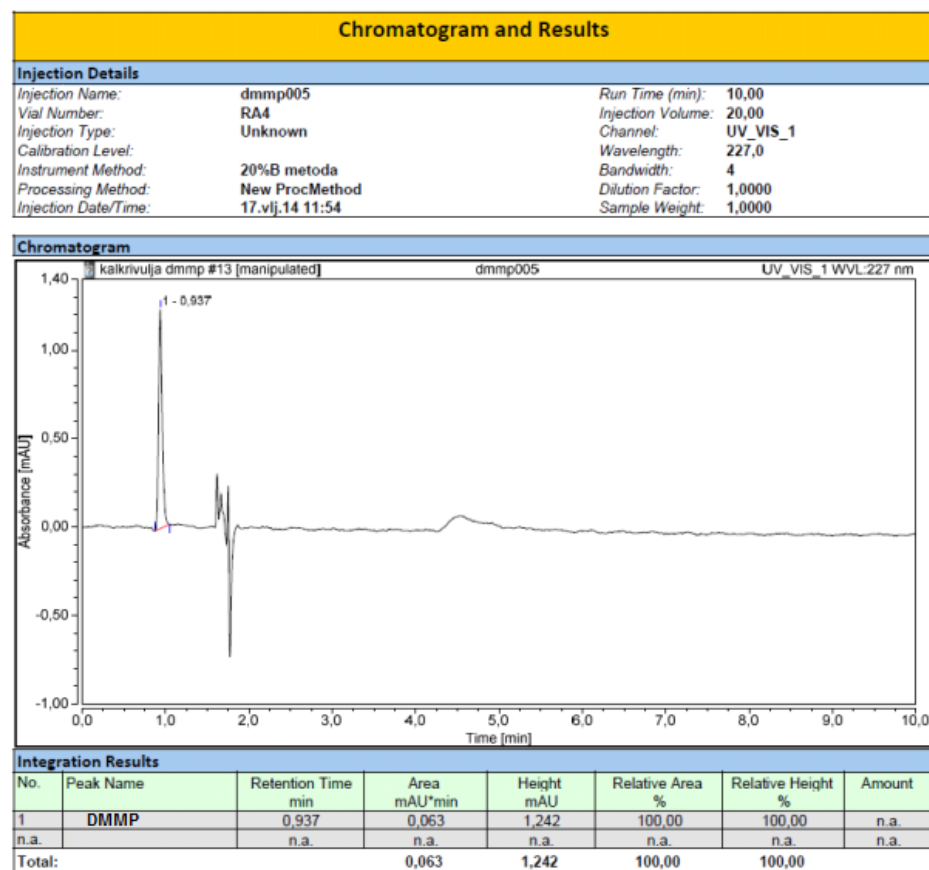
Prije provedbe istraživanja određeni su umjerni pravci (**Slika 46.**) za svaki imitant bojnih otrova na svakom instrumentu, korišteni su čisti standardi u koncentracijskom području koje je bilo predviđeno za provedbu istraživanja za određeni spoj. Za sva tri spoja uzeto je 9 koncentracijskih točaka te je provedena analiza u 3 mjerenja u svakoj koncentracijskoj točki, obrada podataka provođena je na računalnom programu AMDIS za GC-MS analizu na Bruker EM 640S, Chromeleon za UHPLC analizu vođenih otopina, te na računalnom programu Xcalibur za analizu organske otopine malationa na GC-MS uređaju Thermo Trace 1300 (**Slike 47., 48., 49.**).



Slika 46. Umjerna krivulja za a) DMMP na GC-MS Bruker 640S, b) DMMP na UHPLC Ultimate 3000, c) 2-CEES na GC-MS Bruker 640S, d) 2-CEES na UHPLC Ultimate 3000, e) malation na Thermo Trace 1300, f) malation na UHPLC Ultimate 3000

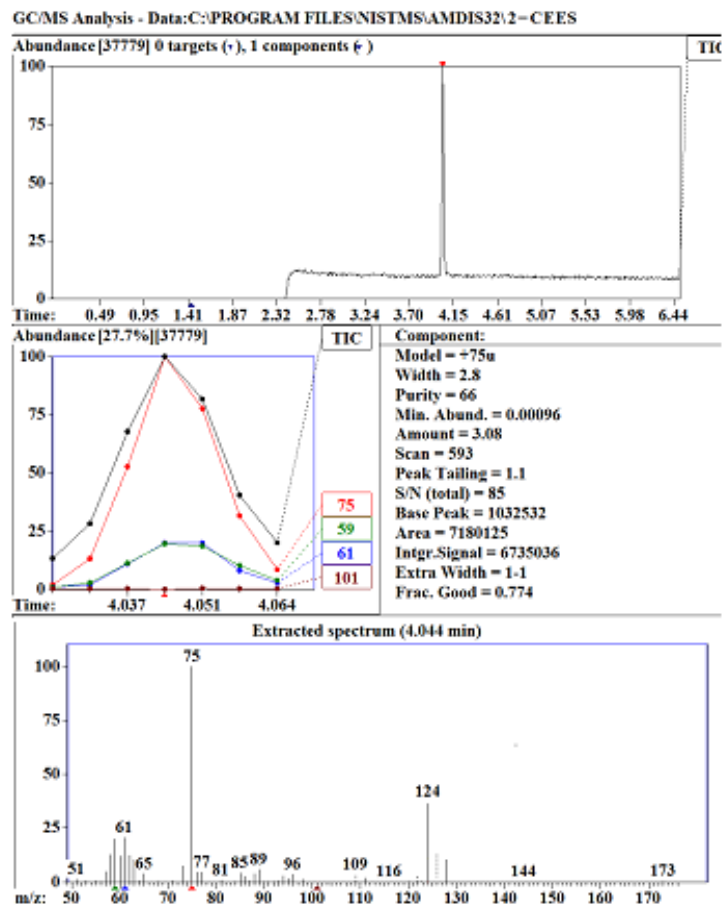


a)

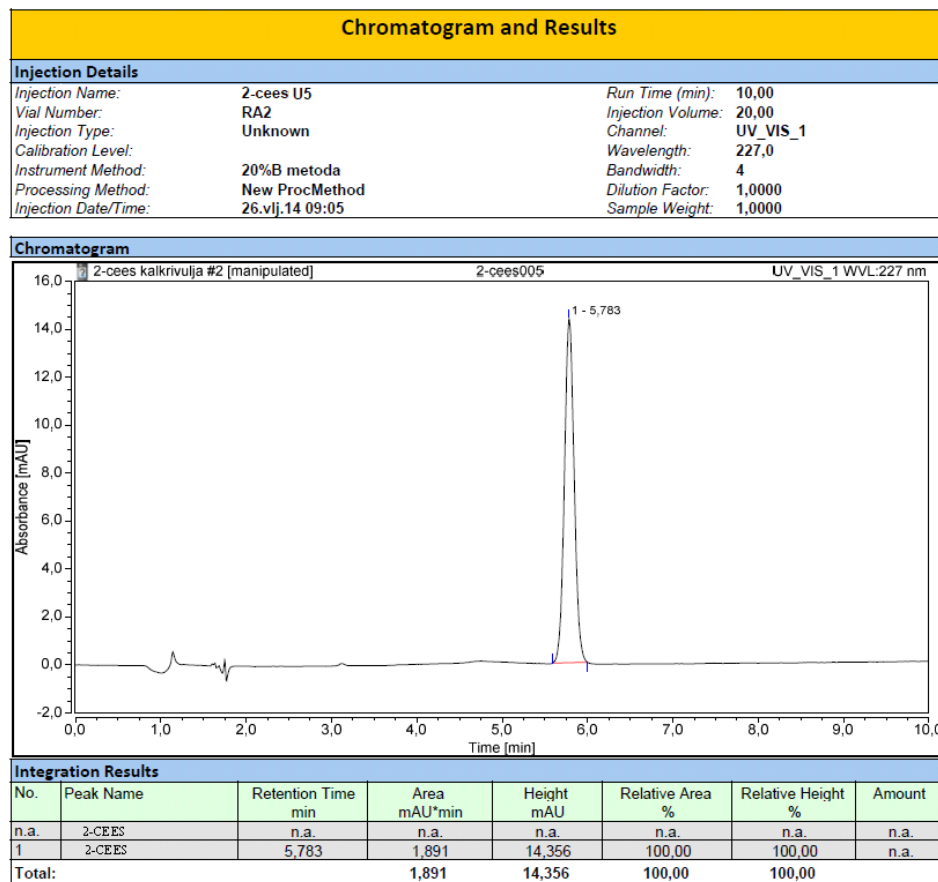


b)

Slika 47. a) Spektar masa DMMP na: Bruker EM 640 S na programu AMDIS, b) Kromatogram DMMP Thermo Scientific UltiMate 3000 na programu Cromeleon

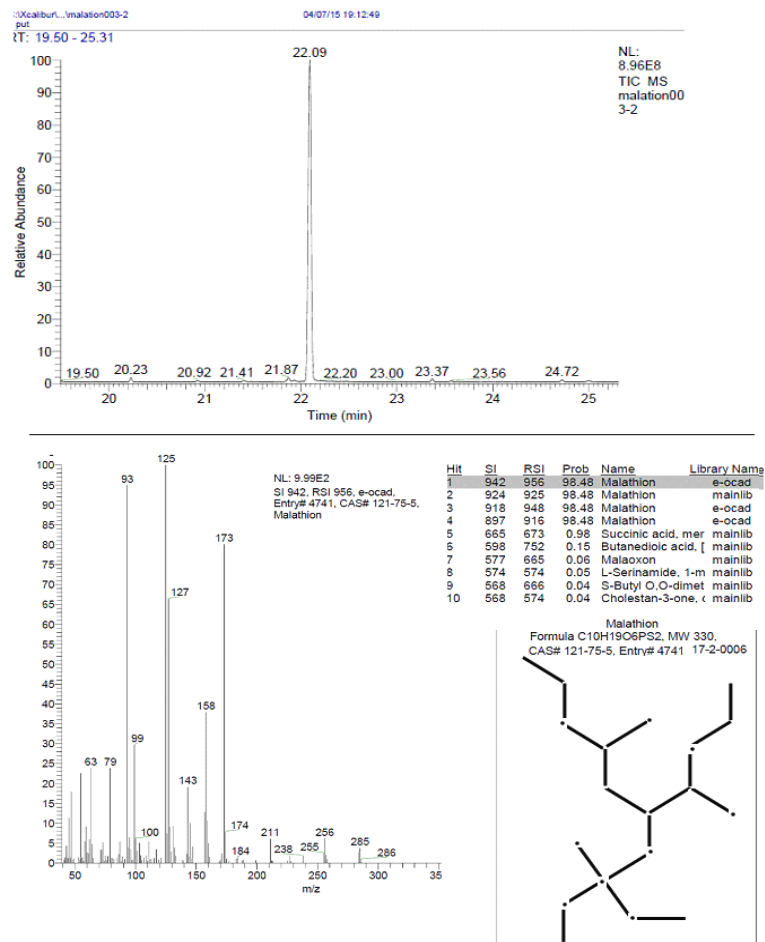


a)

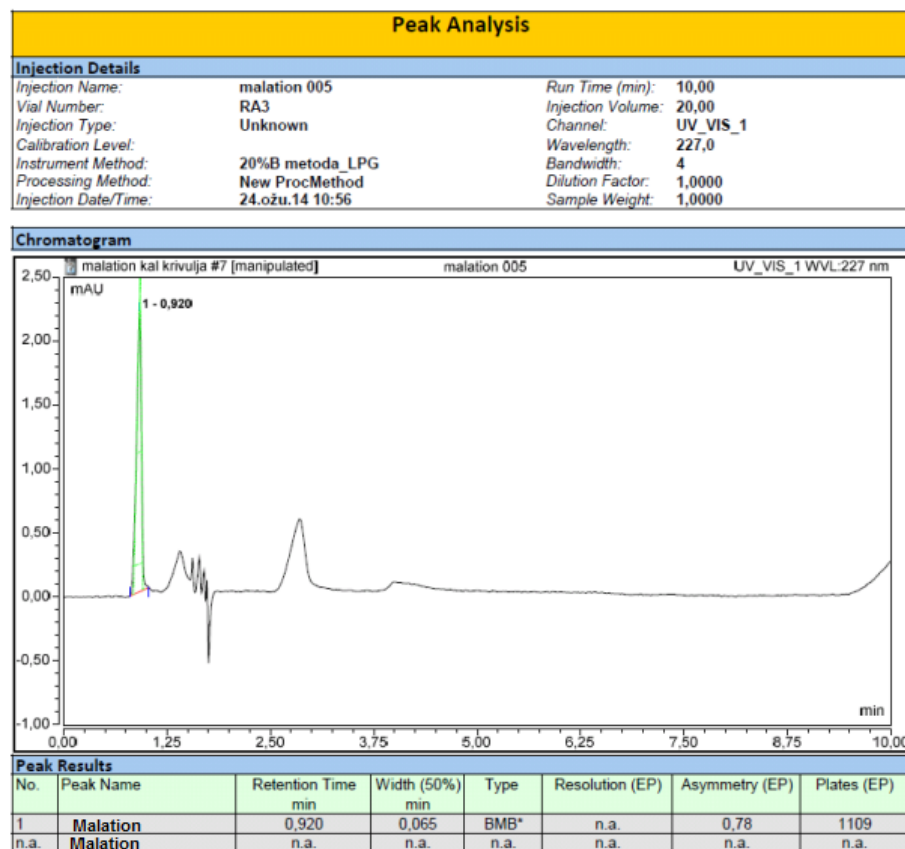


b)

Slika 48. a) Kromatogram i spektar masa 2-CEES na: Bruker EM 640 S na programu AMDIS, b) Kromatogram 2-CEES Thermo Scientific UltiMate 3000 na programu Cromeleon



a)



b)

Slika 49. a) Kromatogram i spektar masa malationa naThermo Trace 1300 na programu Xcalibur, b) Kromatogram malationa na Thermo Scientific UltiMate 3000 na programu Cromeleon

Na **Slikama 47, 48 i 49** prikazani su ukupni ionski kromatogrami (engl. *Total Ion Chromatogram*, TIC) dobiveni za svaki ispitivani imitant na GC-MS kromatografskom sustavu, koji prikazuje zbroj svih signala u odnosu na vrijeme. Ekstrahirani ionski kromatogrami (engl. *Extracted Ion Chromatogram*, EIC) koji prikazuju signal za jednu masu koju odabere korisnik, bez obzira je li ta masa najintenzivnija u spektru masa, nije prikazana na **Slikama 47, 48 i 49** iako su korišteni kod detekcije i kvantifikacije ispitivanih imitanata bojnih otrova. Ovdje treba naglasiti da su TIC i EIC identični jer se je provodila analiza jedne po jedne komponente. Iz dobivenih TIC i EIC kromatograma mogu se dobiti spektri masa koji su prikazani na navedenim slikama ispod pojedinih TIC kromatograma. Na **Slici 47** prikazana su dva spektra masa oba za ispitivani imitant DMMP, pri čemu je na drugom spektru masa predložena i molekulska struktura ispitivanog spoja iz baze podataka kromatografskog sustava. Na **Slikama 47, 48 i 49** uz navedene GC-TIC-MS kromatograme i spektre masa prikazani su i kromatogrami dobiveni na UHPLC-DAD kromatografskom sustavu snimani na valnoj duljini od 227 nm.

4.2. DJELOTVORNOST SORBENSA U SORPCIJI

Djelotvornost sorbensa u sorpciji sva tri istraživana imitanta bojnih otrova računata je prema relaciji:

$$d = \frac{\gamma_0 - \gamma_p}{\gamma_0} \quad (7)$$

gdje d označava djelotvornost sorbensa (kolone), γ_0 je početna koncentracija analita u uzorku, a γ_p je koncentracija spoja u eluatu nakon prolaska kroz kolonu sa sorbensom.

Rezultati djelotvornosti sorbensa u sorpciji DMMP-a, 2-CEES-a i malationa iz organske otopine prikazani su u **Tablici 8** te na **Slikama 50 i 51** te možemo reći da gotovo svi korišteni sorbensi pokazuju visoku djelotvornost u vezanju DMMP i malationa iz organske i vodene otopine, jedino sintetski zeoliti (MCC Na i Ca forme) pokazuju manju djelotvornost u vezanju DMMP. Ovim preliminarnim rezultatima pokazalo se da korišteni sorbensi mogu poslužiti kao sorbensi za imitante živčanih (organofosfornih) bojnih otrova, ali nije dobiven odgovor koliko su u stvari sorbensi djelotvorni, koji je sorbens najbolji i koliki im je zapravo sorpcijski kapacitet.

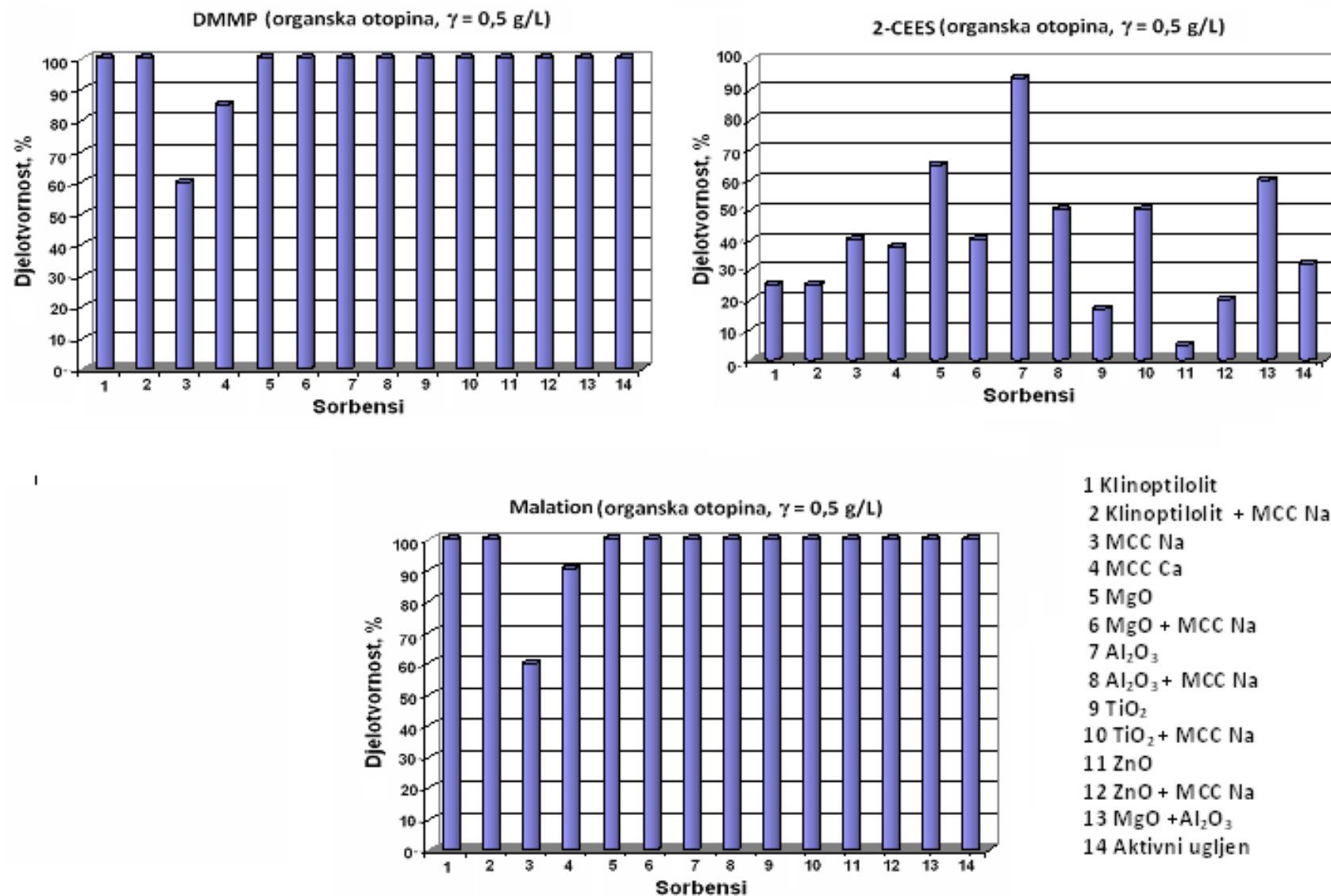
Kod 2-CEES rezultati su drugačiji pa možemo reći da svi ispitivani sorbensi pokazuju znatno manju djelotvornost u sorpciji 2-CEES nego kod sorpcije DMMP. Jedino aluminijev oksid pokazuje značajnu djelotvornost u sorpciji 2-CEES, a djelotvornost u sorpciji 2-CEES pokazuju i magnezijev oksid, čisti i u smjesi s aluminijevim oksidom, kao i titanijev oksid u smjesi sa sintetskim zeolitom.

U **Tablici 9** i na **Slici 51** prikazana je djelotvornost sorbensa u sorpciji DMMP-a, 2-CEES-a i malationa iz vodene otopine. Djelotvornost sorpcije iz vodene otopine slična je za gotovo sve istraživane sorbense sorpciji iz organske otopine. Jedino kod propuštanja vodene otopine imitanata kroz kolonu punjenu s titanijevim oksidom nije došlo do prolaska vodene otopine kroz taj sorbens, nego se stvorila vodo-nepropusna barijera, bez obzira na to što je korišten vakuum za propuštanje otopine kroz kolonicu.

Tablica 8. Djelotvornost sorbensa u sorpciji imitanata bojnih otrova iz organske otopine ($\gamma_0 = 0,5$ g/L)

Sorbensi	Koncentracija DMMP u eluatu γ_p , g/L	Djelotvornost sorbensa, d , %	Koncentracija 2-CEES u eluatu γ_p , g/L	Djelotvornost sorbensa d , %	Koncentracija malationa u eluatu γ_p , g/L	Djelotvornost sorbensa, d , %
Klinoptilolit	< (GK*)	100 %	0,375	25 %	< (GK)	100 %
Klinoptilolit + MCC Na	< (GK)	100 %	0,375	25 %	< (GK)	100 %
MCC Na	0,2	60 %	0,3	40 %	0,025	95 %
MCC Ca	< 0,08	> 84 %	0,313	37,4 %	0,03	94 %
MgO	< (GK)	100 %	0,175	65 %	< (GK)	100 %
MgO + MCC Na	< (GK)	100 %	0,3	40 %	< (GK)	100 %
Al ₂ O ₃	< (GK)	100 %	0,03	94 %	< (GK)	100 %
Al ₂ O ₃ + MCC Na	< (GK)	100 %	0,25	50 %	< (GK)	100 %
TiO ₂	< (GK)	100 %	0,41	17 %	0,0006	99,8%
TiO ₂ + MCC Na	< (GK)	100 %	0,25	50 %	0,015	97 %
ZnO	< (GK)	100 %	0,475	5 %	0,009	98,2 %
ZnO + MCC Na	< (GK)	100 %	0,4	20 %	0,01	98 %
MgO + Al ₂ O ₃	< (GK)	100 %	0,2	60 %	< (GK)	100 %
Aktivni ugljen	< (GK)	100 %	0,34	32 %	< (GK)	100 %

GK* - granica kvantifikacije

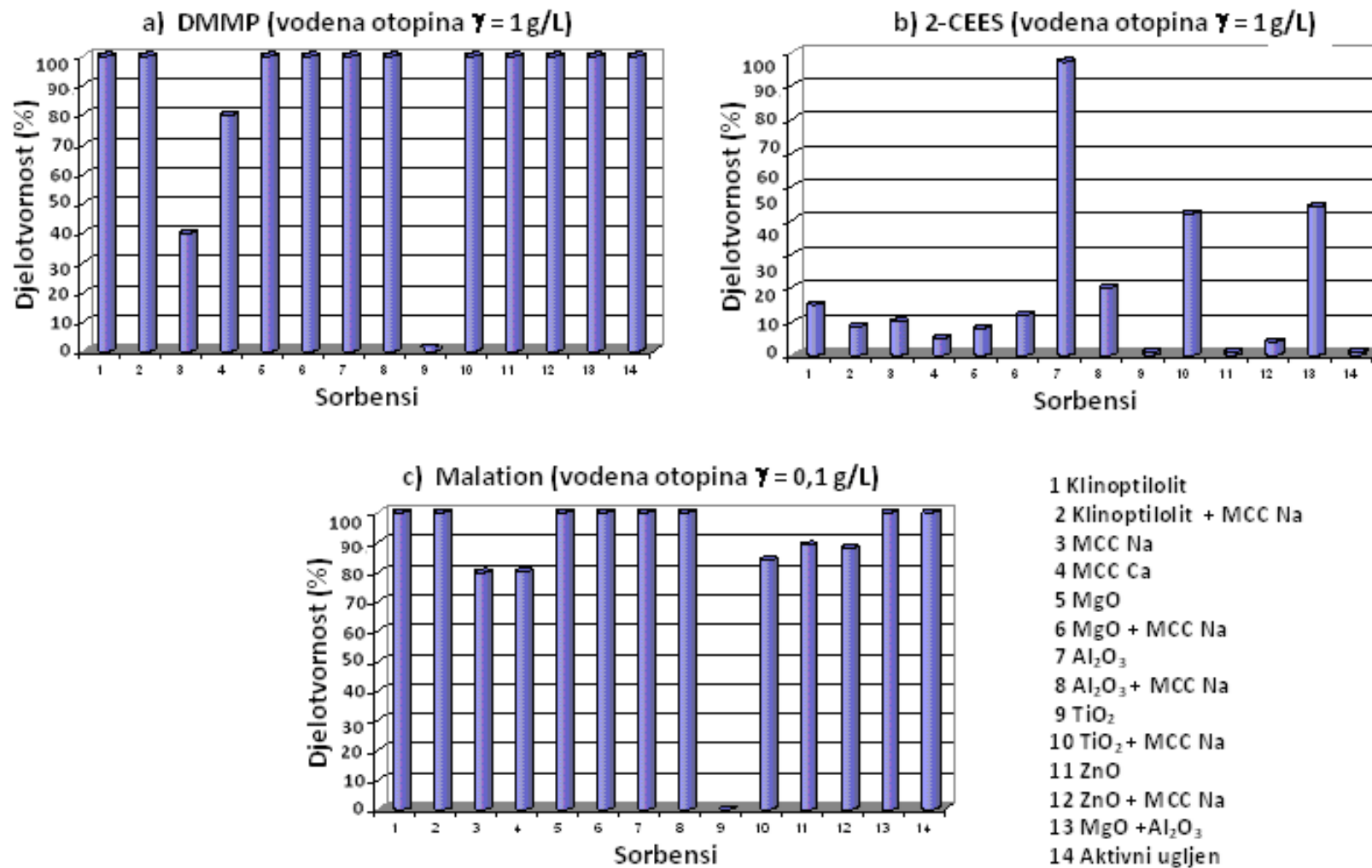


Slika 50. Djelotvornost sorbensa u sorpciji a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa iz organske otopine ($\gamma = 0,5$ g/L)

Tablica 9. Djelotvornost sorbensa u sorpciji imitanata bojnih otrova iz vodene otopine za DMMP i 2-CEES ($\gamma_0 = 1$ g/L) te malationa ($\gamma_0 = 0,1$ g/L)

Sorbensi	Koncentracija DMMP u eluatu γ_p , g/L	Djelotvornost sorbensa, d, %	Koncentracija 2-CEES u eluatu γ_p , g/L	Djelotvornost sorbensa d, %	Koncentracija malationa u eluatu γ_p , g/L	Djelotvornost sorbensa, d, %
Klinoptilolit	< (GK*)	100 %	0,85	15 %	< (GK)	100 %
Klinoptilolit + MCC Na	< (GK)	100 %	0,915	8,5 %	< (GK)	100 %
MCC Na	0,6	40 %	0,9	10 %	0,019	79,8 %
MCC Ca	0,2	80 %	0,95	5 %	0,020	80,1 %
MgO	< (GK)	100 %	0,92	8 %	< (GK)	100 %
MgO + MCC Na	< (GK)	100 %	0,88	12 %	< (GK)	100 %
Al ₂ O ₃	< (GK)	100 %	0,13	87 %	< (GK)	100 %
Al ₂ O ₃ + MCC Na	< (GK)	100 %	0,80	20 %	< (GK)	100 %
TiO ₂	0	×	0	×	0	×
TiO ₂ + MCC Na	< (GK)	100 %	0,58	42 %	0,016	84 %
ZnO	< (GK)	100 %	0,99	1 %	0,011	89 %
ZnO + MCC Na	< (GK)	100 %	0,96	4 %	0,012	88 %
MgO + Al ₂ O ₃	< (GK)	100 %	0,56	44 %	< (GK)	100 %
Aktivni ugljen	< (GK)	100 %	0,99	1 %	< (GK)	100 %

GK* - granica kvantifikacije



Slika 51. Djelotvornost sorbensa u sorpciji a) DMMP ($\gamma_0 = 1 \text{ g/L}$), b) 2-CEES ($\gamma_0 = 1 \text{ g/L}$) i c) malationa ($\gamma_0 = 0,1 \text{ g/L}$) iz vodene otopine

4.3. VOLUMEN PRODORA U ISPITIVANJU SORPCIJE DMMP, 2-CEES I MALATIONA NA RAZLIČITIM SORBENSIMA

Kako bi se dobili rezultati koji pokazuju koji je sorbens najbolji tj. ima najveći sorpcijski kapacitet u vezanju ispitivanih spojeva iz organske otopine određivan je volumen prodora za svaki sorbens i za svaki spoj. Na taj način dobiveni su rezultati koji pokazuju koliko je svaki korišteni sorbens djelotvoran u sorpciji sva tri imitanta bojnih otrova neposredno, a posredno koliko je svaki od korištenih sorbensa dobar u sorpciji pojedinih skupina bojnih otrova. Korištenjem eksperimentalnih podataka i rezultata dobivenih korištenjem relacija 3-6, te grafičkog prikaza rezultata pomoću krivulje volumena prodora dobiveni su rezultati koji pokazuju koliko je pojedini sorbens djelotvoran u vezanju određenog spoja te na temelju dobivenih rezultata utvrđeno je koji sorbensi imaju najbolji potencijal za jednu ili više različitih komercijalnih upotreba, poput upotreba kao praškastog dekontaminanta za bojne otrove, kao pročišćivača voda kontaminiranih ispitivanim spojevima ili sličnim visoko toksičnim spojevima poput bojnih otrova ili organofosfornih pesticida, karbamata itd., kao sredstvo za ekološko eliminiranje kontaminanta iz tla i drugih površina, kao materijal za impregnaciju zaštitnih sredstava poput zaštitnih kemijskih maski ili zaštitne odjeće [2].

Za malation je korištena znatno manja masena koncentracija (25 mg/L) u organskoj otopini *n*-heksana, nego u slučaju DMMP i 2-CEES zato jer je malation zamjenski spoj za VX, najotrovniji bojni otrov koji je više od 100 puta otrovniji od sarina ili još i više od sumpornog iperita. Zbog tog su i vrlo niske koncentracije vrlo bitne jer količine od 1 mg mogu biti smrtonosne kontaktnim putem preko kože. Nadalje nastojalo se dokazati kako se sorbensi ponašaju kada su tretirani s osjetno manjim koncentracijama toksičnog spoja (10 i 20 puta manjim od koncentracija 2-CEES-a i DMMP-a) otopljenog u organskom otapalu. Da li je djelotvornost sorbensa proporcionalna samo s količinom toksičnog spoja ili ona opada i s količinom otapala koji prolazi kroz sorbens. Istraženo je da li sorpcija malationa slijedi zakonitost kao i kod DMMP, iz razloga jer oba pripadaju organofosfornim spojevima pa bi se na taj način mogla povući relacija da sorbensi imaju sličnu djelotvornost na organofosforne spojeve, što bi kod organofosfornih spojeva značilo da su sorbensi podjednako djelotvorni na G i V grupu bojnih otrova. Htjelo se istražiti da li su sorbensi djelotvorniji na nižim koncentracijama, nego na višim, ali i provjeriti koliko. Za tu svrhu korišten je znatno osjetljiviji analitički instrument GC-MS Thermo Trace 1300. Djelotvornost sorbensa (volumen prodora) provjeravana je na masenoj koncentraciji od 0,025 g/L malationa u *n*-

heksanu na isti način kao i kod DMMP i 2-CEES. Postupak je bio složeniji zbog dugotrajnosti postupaka jer se radilo o znatno većem broju propuštanja uzoraka kroz sorbense, nego kod viših koncentracija. Kod niskih koncentracija potrebno je provesti puno više propuštanja zbog tog što znatno kasnije dolazi do volumena prodora kao i do uspostave ravnotežnog volumena, no, nije ih moguće unaprijed predvidjeti jer ne znamo koliki je utjecaj otapala na djelotvornost sorpcije. To zahtjeva provedbu puno više pojedinačnih analiza na vezanom sustavu plinske kromatografije i spektrometrije masa, a pošto pojedinačna analiza analita organske otopine malationa traje 33 minute jasno je da povećan broj analiza zahtjeva dodatno vrijeme i veća financijska sredstva. Istraživanja na još nižim koncentracijskim područjima ne bi imala praktičnu važnost jer tako niske koncentracije ne predstavljaju veću opasnost za zdravlje ljudi.

Rezultati (**Tablica 8. i 9. i Slike 50. i 51.**) ukazuju da su sorbensi djelotvorni kod sorpcije malationa kao i kod sorpcije DMMP tako da se može zaključiti da su ispitivani sorbensi djelotvorni u sorpciji organofosfornih spojeva te se može pretpostaviti da su djelotvorni i u sorpciji organofosfornih bojnih otrova skupine G i V. Rezultati za malation pokazuju sličnu zakonitost kao i kod sorpcije DMMP, ali ukazuju na to da se ne radi o proporcionalnoj sorpciji količine malationa, nego na sorpciju osim ukupne količine malationa utječe i broj propuštanja organske otopine malationa kroz ispitivani sorbens. Nakon nekog vremena dolazi do zasićenja sorbensa otapalom te njegova djelotvornost značajno pada. Što znači da se može više sorbirati DMMP-a, 2-CEES-a ili malationa na sorbens kad se radi o većoj koncentraciji spoja u organskoj otopini s manje propuštanja otopine kroz kolonu sa sorbensom, nego kod niže koncentracije spoja s puno više propuštanja kroz sorpcijsku kolonu. Napravljeno je istraživanje gdje je ispitivana sorpcija DMMP masene koncentracije 5 g/L na aluminijskom oksidu. Na 500 mg aluminijskog oksida uspjelo se sorbirati više od 50 mg DMMP što je znatno više nego kod masene koncentracije od 0,5 g/L (**Tablica 12.**).

U **Tablicama 10 i 11** prikazani su podaci o volumenu prodora za sorpciju istraživanih imitanta bojnih otrova na istraživanim sorbensima.

Tablica 10. Parametri određeni za DMMP ($\gamma_0 = 0,5$ g/L) i 2-CEES ($\gamma_0 = 0,25$ g/L) na različitim sorbensima u frontalnoj analizi

Sorbensi	Volumen prodora DMMP V_B , mL	Volumen prodora 2-CEES V_B , mL	Retencijski volumen DMMP V_R , mL	Retencijski volumen 2-CEES V_R , mL	Ravnotežni volumen DMMP V_E , mL	Ravnotežni volumen 2-CEES V_E , mL	σ_V DMMP, mL	σ_V 2CEES, mL	σ_V^R DMMP, mL	σ_V^R 2-CEES, mL	Broj teoretskih tavana DMMP, N	Broj teoretskih tavana 2-CEES, N
Klinoptilolit	$7,8 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,1$	$13 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,2$	1,2	0,2	1,3	1,8	$64 \pm 0,6$	$3 \pm 0,2$
Klino. + MCC Na	$5,3 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,4$	$10,5 \pm 0,8$	$4,8 \pm 0,3$	1,3	0,3	1,3	2,6	$31 \pm 0,5$	$3 \pm 0,2$
MCC Na	$0,6 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,2$	0,4	0,4	3,2	1,4	$1 \pm 0,3$	$3 \pm 0,2$
MCC Ca	$0,2 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,4$	$7,9 \pm 0,4$	0,3	0,9	2,1	2,1	$1 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,3$
MgO	$4,2 \pm 0,4$	$0,1 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,2$	$15,0 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,2$	2,8	1,7	2,7	3,1	$9 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$
MgO + MCC Na	$7,1 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$	$12,01 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,3$	1,1	0,5	2,7	3,2	$63 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$
Al ₂ O ₃	$20,0 \pm 0,4$	0,1	$28,4 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,3$	$38,3 \pm 0,5$	$15,1 \pm 0,3$	4,2	4,6	4,6	10,4	$39 \pm 0,4$	$0,61 \pm 0,1$
Al ₂ O ₃ + MCC Na	$14,2 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,2$	$20,2 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,2$	$26,1 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,5$	2,9	0,4	2,3	3,2	$42 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$
TiO ₂	$1,8 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,1$	$11,4 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,3$	2,3	0,2	2,2	1,8	$5 \pm 0,1$	$6 \pm 0,1$
TiO ₂ + MCC Na	$1,9 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,3$	$8,9 \pm 0,3$	1,2	0,4	1,5	1,5	$9 \pm 0,3$	$17,8 \pm 0,3$
ZnO	$1,4 \pm 0,2$	$0 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,2$	0,9	0,4	1	1,2	$9 \pm 0,2$	$1 \pm 0,1$
ZnO + MCC Na	$2,3 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,2$	1	0,2	1	1,2	$14 \pm 0,3$	$3 \pm 0,1$
MgO + Al ₂ O ₃	$21,6 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,2$	$25,6 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,2$	$29,9 \pm 0,5$	$12,5 \pm 0,4$	2	0,2	2,2	6,4	$136 \pm 0,7$	$4,4 \pm 0,2$
Aktivni ugljen	$7,9 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	$13,7 \pm 0,2$	$1 \pm 0,2$	$22,25 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,3$	1,9	0,3	2,1	1,25	$8,8 \pm 0,3$	$3,89 \pm 0,3$

$\pm$ vrijednosti znače prosječnu vrijednost odstupanja od dobivene vrijednosti zbog ekstrapolacije vrijednosti grafičke krivulje volumena prodora

Tablica 11. Parametri određeni za malation ($\gamma_0 = 0,025$ g/L) na različitim sorbensima u frontalnoj analizi

Sorbensi	Volumen prodora V_B , mL	Retencijski volumen V_R , mL	Ravnotežni volumen V_E , mL	σ_v , mL	σ_v^R , mL	Broj teoretskih tavana, N
Klinoptilolit	$13,1 \pm 0,4$	$24,3 \pm 0,6$	$39,5 \pm 0,5$	5,5	5,9	$14,6 \pm 0,3$
Klinoptilolit + MCC Na	$3,1 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,4$	$18,1 \pm 0,6$	2,7	4,4	$6 \pm 0,3$
MCC Na	$3,8 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,3$	0,8	0,8	$39 \pm 0,6$
MCC Ca	$2,9 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,4$	1,1	1,3	$17 \pm 0,3$
MgO	$16,2 \pm 0,4$	$28,3 \pm 0,4$	$43,5 \pm 0,5$	5,9	5,5	$18 \pm 0,3$
MgO + MCC Na	$11 \pm 0,5$	$33,1 \pm 0,5$	$70 \pm 0,6$	11,1	12,3	$18,2 \pm 0,4$
Al ₂ O ₃	$90,1 \pm 0,4$	$103,5 \pm 0,4$	$132,5 \pm 0,5$	6,6	8,5	$177 \pm 0,9$
Al ₂ O ₃ + MCC Na	$47,7 \pm 0,5$	$53 \pm 0,5$	$62,1 \pm 0,5$	2,4	4	$257 \pm 1,5$
TiO ₂	$8,1 \pm 0,3$	$12,3 \pm 0,3$	$17 \pm 0,4$	1,5	1,4	$59 \pm 0,5$
TiO ₂ + MCC Na	$4,5 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,3$	$9,8 \pm 0,5$	1	1	$38 \pm 0,3$
ZnO	$2,9 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,3$	$15,2 \pm 0,4$	2,3	2,5	$7,5 \pm 0,5$
ZnO + MCC Na	$1,8 \pm 0,2$	$7 \pm 0,4$	$15 \pm 0,4$	2,6	3,4	$4,5 \pm 0,3$
MgO + Al ₂ O ₃	$48,5 \pm 0,5$	$66,1 \pm 0,5$	$81,5 \pm 0,5$	9,1	10	$45,6 \pm 0,6$
Aktivni ugljen	$57,3 \pm 0,4$	$67,5 \pm 0,4$	$95 \pm 0,5$	10,8	11,1	$32,8 \pm 0,5$

$\pm$ vrijednosti znače prosječnu vrijednost odstupanja od dobivene vrijednosti zbog ekstrapolacije vrijednosti grafičke krivulje volumena prodora

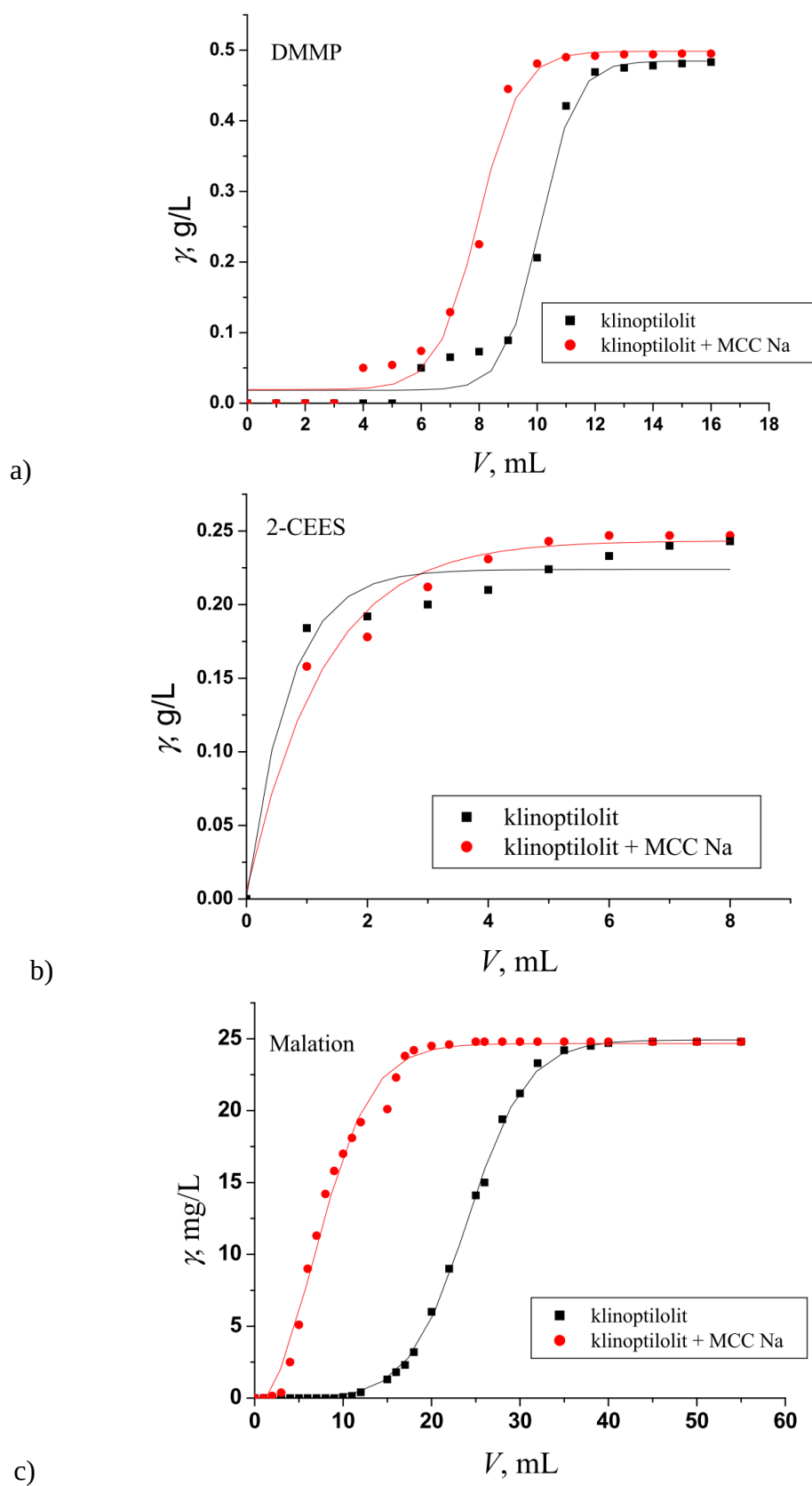
Čisti prirodni klinoptilolit [71-77] pokazuje vrlo dobra sorpcijska svojstva (**Slika 52. i Tablica 10.**) u vezanju DMMP kod visokog koncentracijskog područja te se sigurno može upotrebljavati kao sorbens za DMMP i srodne kemijske spojeve uključujući i izuzetno otrovne organofosforne bojne

otrove G-skupine poput sarina. Kada je u smjesi sa sintetskim zeolitom MCC Na njegova sorpcijska svojstva u vezanju DMMP su nešto slabija, ali to nije smanjenje koje bi isključilo tu smjesu kao mogući sorbens za DMMP i srodne spojeve. Sorpcijska svojstva smjese prirodnog i sintetskog zeolita slabija su za oko 30 % u vezanju DMMP od čistog klinoptilolita.

Prirodni zeolit klinoptilolit kao i njegova smjesa sa sintetskim zeolitom MCC Na pokazuju znatno slabija sorpcijska svojstva u vezanju 2-CEES (**Slika 52. i Tablica 10.**), nego u vezanju DMMP. Neznatno su bolja sorpcijska svojstva smjese prirodnog i sintetskog zeolita, nego čistog prirodnog zeolita u vezanju 2-CEES, ali to ne dovodi u pitanje pretpostavku da prirodni zeolit i njegova smjesa sa sintetskim zeolitom nisu dobri sorbensi za vezanje 2-CEES i srodnih spojeva. Ti sorbensi ne bi pružili dovoljan stupanj zaštite kad bi se koristili kao praškasti dekontaminanti, bez obzira što vežu na sebe određenu količinu otopine bilo da se radi o organskoj ili vodenoj otopini. Na primjer 500 mg ova dva sorbensa vežu na sebe oko 250 µL vodene i organske otopine DMMP i 2-CEES što odmah smanjuje izloženost toksičnim spojevima [2].

Prirodni zeolit klinoptilolit pokazuje izvrsna sorpcijska svojstva u sorpciji malationa (**Slika 52. i Tablica 11.**) te se svakako može koristiti u dekontaminacijske svrhe za tu grupu organskih spojeva. Kako je taj zeolit pokazao i vrlo dobra sorpcijska svojstva u sorpciji DMMP-a možemo ustvrditi da se klinoptilolit može koristiti kao vrlo učinkovito praškasto dekontaminacijsko sredstvo za organofosforne spojeve uključujući i najotrovnije od njih živčane bojne otrove. Smjesa prirodnog i sintetskog zeolita je znatno slabijih sorpcijskih svojstava u sorpciji malationa, ali je i takva smjesa djelomično upotrebljiva, iako je znatno logičnije korištenje čistog klinoptilolita jer su i ostale njegove značajke poput primjenjivosti vrlo dobre te nema potrebe za miješanje sa pripravcima koji imaju znatno slabija sorpcijska svojstva u sorpciji organofosfornih spojeva.

Može se zaključiti na temelju podataka iz **Tablica 10 i 11** da je klinoptilolit vrlo dobar sorbens za DMMP i malation, a prilično loš za sorpciju 2-CEES te ovaj prirodni zeolit nije moguće koristiti samostalno kao praškasti dekontaminant bojnih otrova, može se koristiti kao sorbens i dekontaminant toksičnih organofosfornih spojeva poput živčanih bojnih otrova i organofosfornih pesticida te drugih toksičnih organskih spojeva koji sadrže fosfor. Njegova smjesa sa sintetskim zeolitom malo mu smanjuje sorpcijska svojstva spram DMMP i malationa, ali ne značajno, te mu ponešto poboljšava svojstva u sorpciji 2-CEES, ali opet ne značajno. Vjerojatno bi pokazao puno bolja svojstva u smjesi s metalnim oksidima poput aluminijevog i magnezijevog oksida.

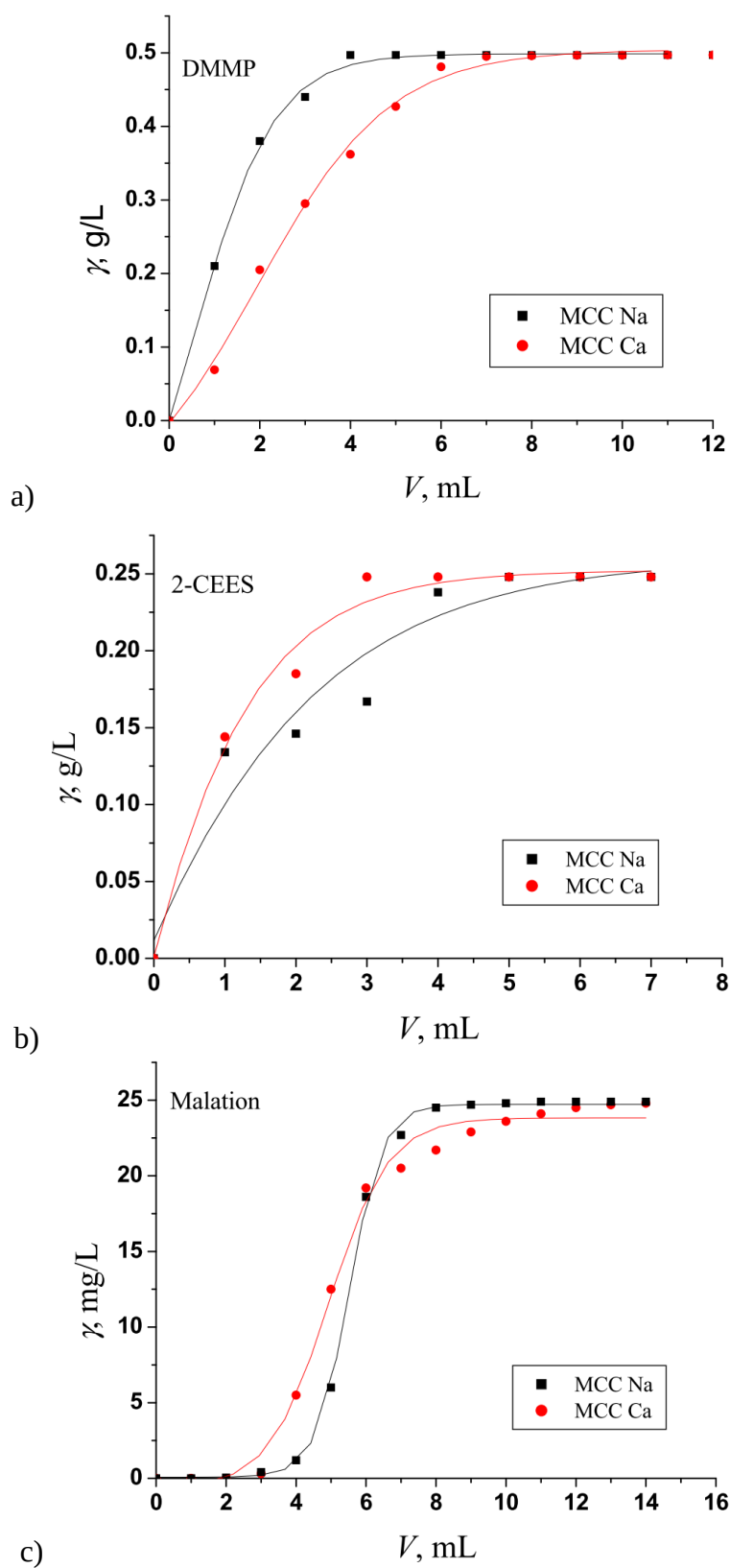


Slika 52. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na klinoptilolitu i klinoptilolitu + MCC Na

Sintetski zeoliti (MCC Na i Ca forme) [78] pokazali su najslabija sorpcijska svojstva prema vezanju DMMP u odnosu na ostale ispitivane sorbense (**Slika 53. i Tablica 10.**), ali kako su gotovo svi ispitivani sorbensi pokazali vrlo visoki afinitet u vezanju DMMP, sorpcijska svojstva sintetskih zeolita nisu zanemariva. Njihova ostala svojstva poput primjenjivosti u različitim vrstama upotrebe, ekološke prihvatljivosti i cijene zadovoljavaju kriterije koji se postavljaju pred moderne dekontaminante. U smjesi s drugim, jačim sorbensima mogu biti upotrebljeni kako bi se sva tražena svojstva optimizirala.

Kod sorpcije 2-CEES-a sintetski zeoliti MCC Na i MCC Ca imaju prosječne rezultate sorpcije kod istraživanih sorbensa jedino što je u ovom slučaju MCC Na bolji sorbens od MCC Ca (**Slika 53. i Tablica 10.**).

Kod sorpcije malationa u slučaju sintetskog zeolita su (**Tablica 11. i Slika 53.**) vrlo slične vrijednosti volumena prodora za Na i Ca formu osim što je MCC Na forma neznatno bolji sorbens malationa od Ca forme, što je obrnuti rezultat od rezultata sorpcije DMMP-a na istim sorbensima. Ovi rezultati potvrđuju da taj sintetski zeolit nije dovoljno dobar sorbens za organofosforne spojeve i organoklorirane sulfide pa tako ni za živčane i kožne kemijske bojne otrove. Ovi sorbensi mogu se koristiti u dekontaminacijske svrhe samo u smjesama s drugim praškastim dekontaminantima koji imaju znatno bolja sorpcijska svojstva, ali nemaju tako dobru primjenjivost kao što to ima MCC u obje forme.

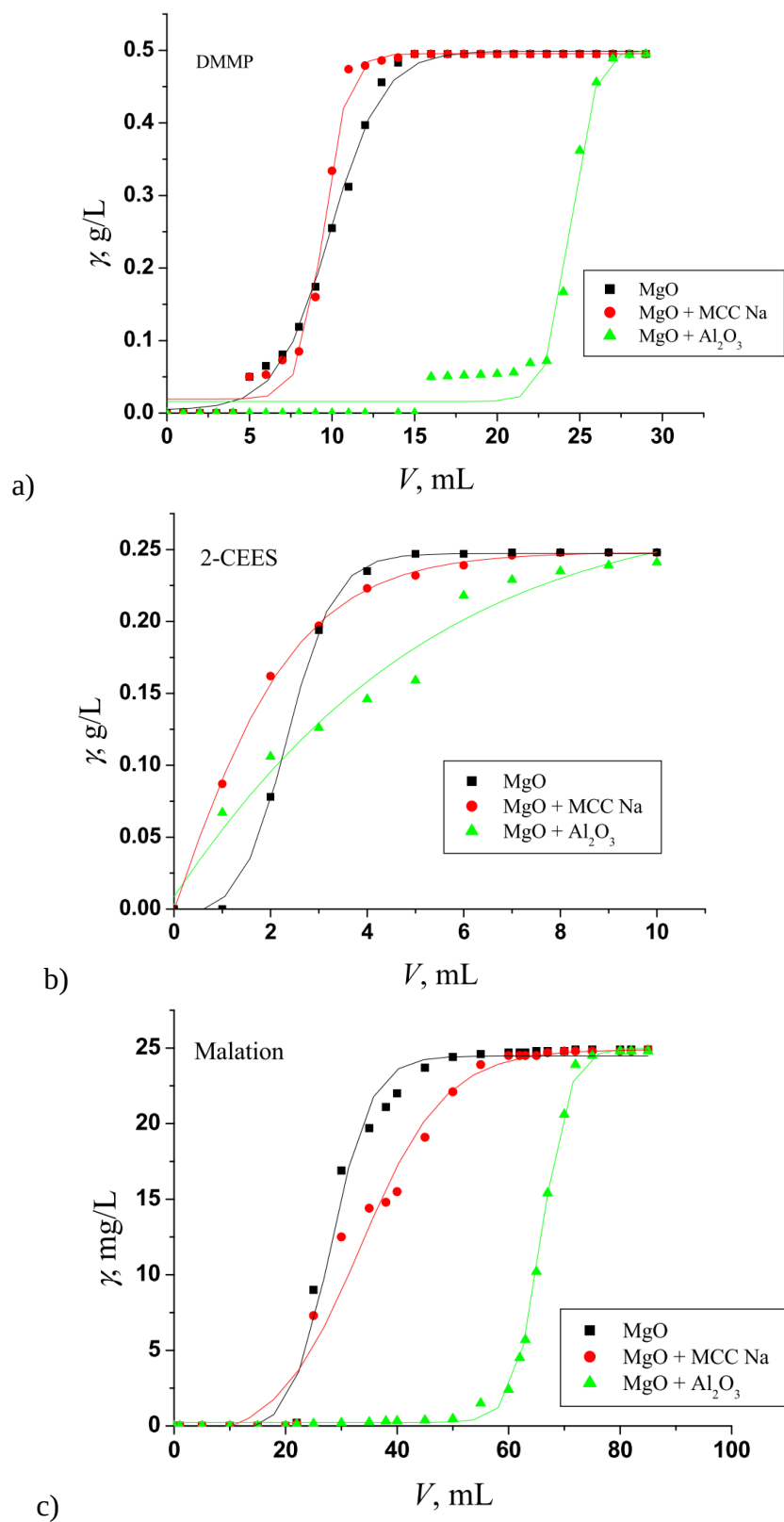


Slika 53. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na sintetskim zeolitima MCC Na i MCC Ca

Temeljem podataka iz **Tablice 10 i Slike 54** možemo zaključiti da je magnezijev oksid [30, 48, 68, 91, 97], čist, kao i u smjesama sa sintetskim zeolitom te aluminijskim oksidom odličan sorbens za sorpciju DMMP i srodnih spojeva. Čisti magnezijev oksid pokazuje neznatno bolja sorpcijska svojstva nego njegova smjesa sa sintetskim zeolitom. Vidljivo je iz rezultata u **Tablici 10** i na **Slikama 53 i 54** da je čisti magnezijev oksid daleko bolji sorbens u sorpciji DMMP, nego čisti sintetski zeolit. Smjesa magnezijevog i aluminijskog oksida pokazuje izvrsna sorpcijska svojstva u sorpciji DMMP.

Magnezijev oksid, čist i u smjesi, pokazuje prosječna svojstva sorpcije 2-CEES (**Tablica 10. i Slika 54.**). Magnezijev oksid ima jedno značajno svojstvo što veže značajnu količinu otopine (organske i vodene) imitanata bojnih otrova, bez obzira na vrstu otopljenog spoja i vrstu otapala te na taj način može poslužiti kao dobro dekontaminacijsko sredstvo. Na primjer, 500 mg MgO veže na sebe preko 1 mL organske otopine, a kako znamo da se praškasti dekontaminanti koriste u značajnom suvišku u odnosu na tekuće kontaminante to svojstvo magnezijevog oksida je vrlo bitno.

Magnezijev oksid izvrstan je sorbens za sorpciju malationa, bilo da se radi o čistom magnezijevom oksidu ili njegovoj smjesi sa sintetskim zeolitom ili smjesi s aluminijskim oksidom (**Tablica 11. i Slika 54.**). Zanimljivo je što smjesa sa sintetskim zeolitom pokazuje čak i malo bolja sorpcijska svojstva nego čisti magnezijev oksid te se takva smjesa može uspješno koristiti u dekontaminacijske i sorpcijske svrhe za organofosforne spojeve uključujući organofosforne pesticide i organofosforne bojne otrove poput VX-a. Smjesa magnezijevog oksida i aluminijskog oksida pokazuje daleko bolja sorpcijska svojstva te se može zaključiti da je to smjesa koja ima najbolja dekontaminacijska svojstva uključujući sorpcijsku djelotvornost te primjenjivost te smjese kao praškastog dekontaminanta. Kad se osvrnemo na djelotvornost te smjese i u sorpciji DMMP i 2-CEES-a može se ustvrditi da je ta smjesa je jedan od najboljih sorbena i dekontaminanta za simulante kožnih i živčanih bojnih otrova, a time i pravih kožnih i živčanih bojnih otrova.

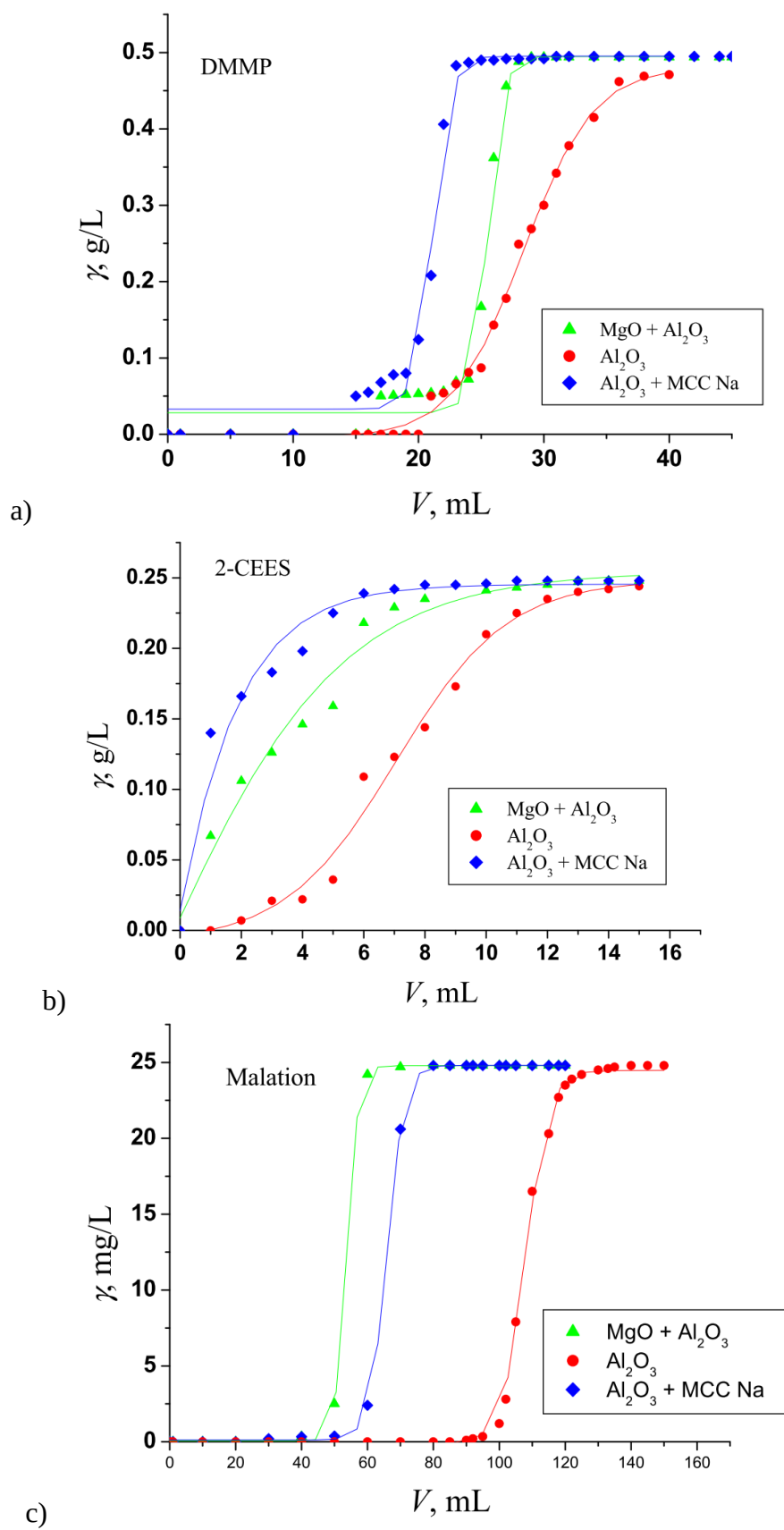


Slika 54. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na MgO, MgO + MCC Na i MgO + Al_2O_3

Aluminijev oksid [30, 68, 91-92, 97, 99-101] pokazao je najbolja sorpcijska svojstva u vezivanju sva tri ispitivana spoja, ali su ona u vezanju DMMP i malationa znatno izraženija, nego kad je u pitanju vezanje 2-CEES, što zapravo slijedi istu zakonitost kao i kod većine ostalih korištenih sorbensa (**Slika 55. i Tablica 10.**). Aluminijev oksid pokazao je izrazito veliku sorpcijsku moć u vezanju DMMP iz organske otopine tako da 500 mg ovog sorbensa može na sebe vezati 10 mg DMMP bez da je došlo do volumena prodora.

Kod vezanja 2-CEES smjesa aluminijevog oksida i magnezijevog oksida je za 40 %, a smjesa aluminijevog oksida i sintetskog oksida za više od 60 % slabija nego što je to čisti aluminijev oksid (**Tablica 10. i Slika 55.**). Kao što je ranije već istaknuto aluminijev oksid u ovom obliku je teško primjenjiv kao praškasti dekontaminant, međutim njegove smjese s drugim metalnim oksidima te prirodnim ili sintetskim zeolitima mogle bi se primijeniti kao potencijalni dekontaminanti. Ove dvije smjese aluminijevog oksida znatno su primjenjivije od čistog aluminijevog oksida u svrhu praškastog dekontaminanta, a ne smanjuju drastično njegova sorpcijska svojstva. Naravno, za neke druge svrhe može se primjenjivati čisti aluminijev oksid, npr. za uklanjanje zagađivača iz okoliša ili vode, ali tada je potreban oprez zbog mogućnosti zagađenja vode aluminijem [183].

Aluminijev oksid i u slučaju sorpcije malationa (**Tablica 11. i Slika 55.**) kao i u slučaju sorpcije DMMP i 2-CEES pokazao je daleko najbolja sorpcijska svojstva od svih ispitivanih sorbensa što svakako znači da taj metalni oksid ima najbolju sposobnost sorpcije toksičnih organofosfornih spojeva te organokloriranih sulfida. Problem kod aluminijevog oksida je taj što je on izrazito zrnate strukture te relativno velike mase te kao takav sam nije prikladan za korištenje kao praškasti dekontaminant pa stoga imaju smisla njegove smjese s drugim metalnim oksidima i prirodnim i sintetskim zeolitima. Aluminijev oksid koji je pripremljen nano tehnologijom može se upotrebljavati kao praškasti dekontaminant, ali to više nije široko dostupan i relativno jeftin pripravak.

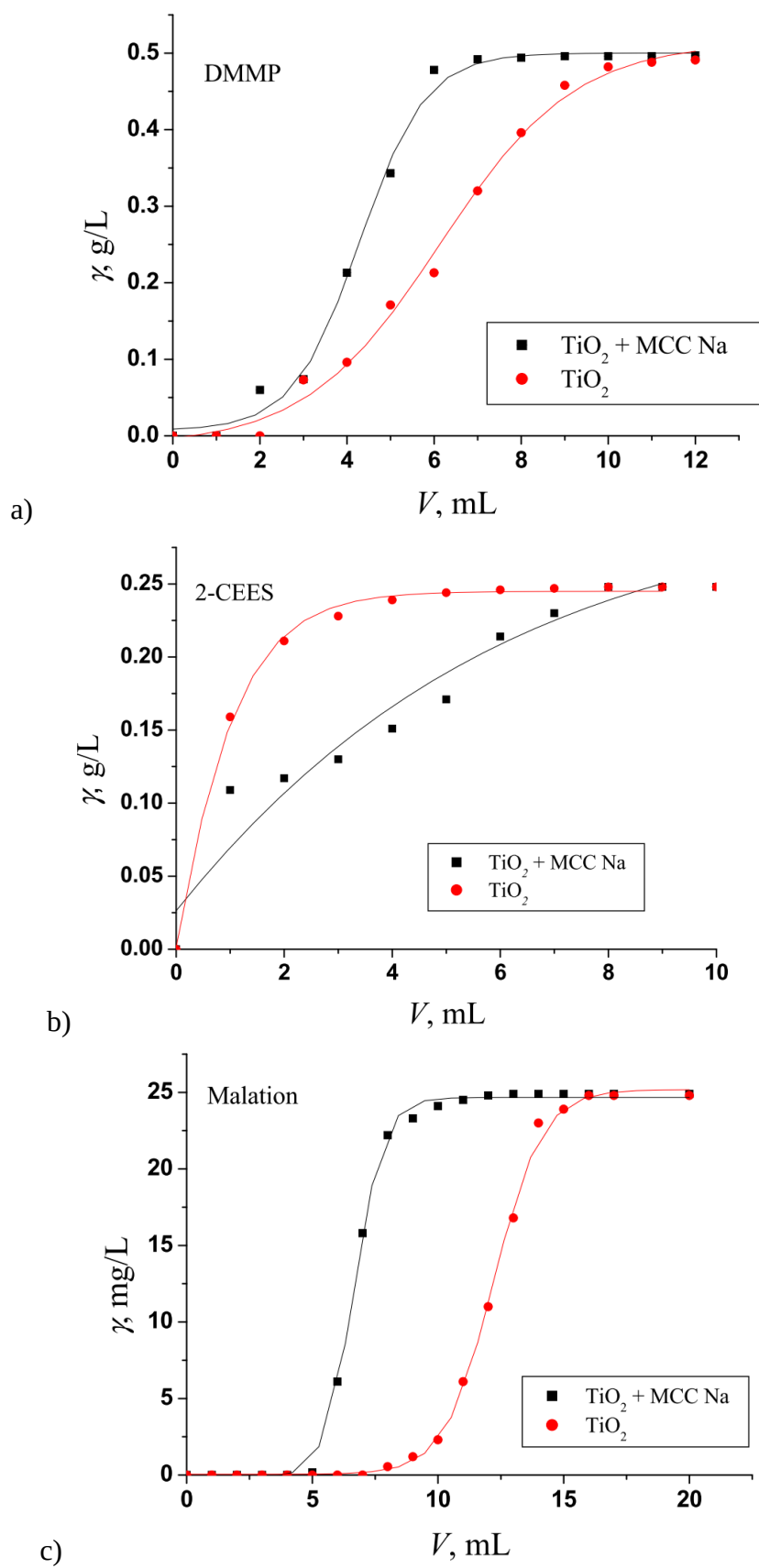


Slika 55. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$

Čisti titanijev oksid [6, 30, 91, 97, 100-101, 104, 107-120] pokazuje dobra sorpcijska svojstva u vezanju DMMP iz organske otopine (**Slika 56.** i **Tablica 10.**), ali u usporedbi sa svojstvima ostalih korištenih sorbensa njegova su sorpcijska svojstva u vezanju DMMP negdje u sredini vrijednosti. U smjesi sa sintetskim zeolitom MCC Na sorpcijska svojstva smjese nešto su slabija nego kod čistog sorbensa što je uglavnom pravilo kod većine korištenih smjesa, ali kao i kod većine drugih slučajeva sorpcijska svojstva smjese znatno su bolja od sorpcijskih svojstava čistog sintetskog zeolita.

Sorpcijska svojstva titanijevog oksida i njegove smjese sa sintetskim zeolitom znatno su slabija za vezanje 2-CEES, nego kod vezanja DMMP. Što je slično svojstvo kao i kod većine drugih korištenih sorbensa, ali ovdje postoji jedna značajna razlika u tome što su sorpcijska svojstva smjese titanijevog oksida i sintetskog zeolita bolja od sorpcijskih svojstava čistog titanijevog oksida u vezanju 2-CEES. Smjesa titanijevog oksida i sintetskog zeolita mogla bi doći u razmatranje kao dekontaminant za obje grupe ispitivanih spojeva, a u konačnici i za obje grupe bojnih otrova, živčanih i kožnih. Međutim, za takav zaključak istraživanja bi trebalo proširiti ispitivanjem sve varijante upotrebe, kreirati različite smjese i ispitivanja provesti i na pravim bojnim otrovima.

Titanijev oksid pokazuje prosječna sorpcijska svojstva u sorpciji malationa (**Tablica 11.** i **Slika 56.**), ali bolja od sintetskog zeolita i cinkovog oksida, no znatno slabija od klinoptilolita. Njegova smjesa sa sintetskim zeolitom duplo je slabija u sorpciji malationa od čistog titanijevog oksida te pošto ima dobru primjenjivost kao praškasti dekontaminant nema potrebe za miješanje sa pripravcima koji imaju slabija dekontaminancijska svojstva. Može se koristiti kao dekontaminant organofosfornih spojeva, ali postoje i drugi spojevi i pripravci koji imaju znatno bolja sorpcijska svojstva ili karakteristike, a nisu značajno skuplji poput klinoptilolita, smjese aluminijevog i magnezijevog oksida.



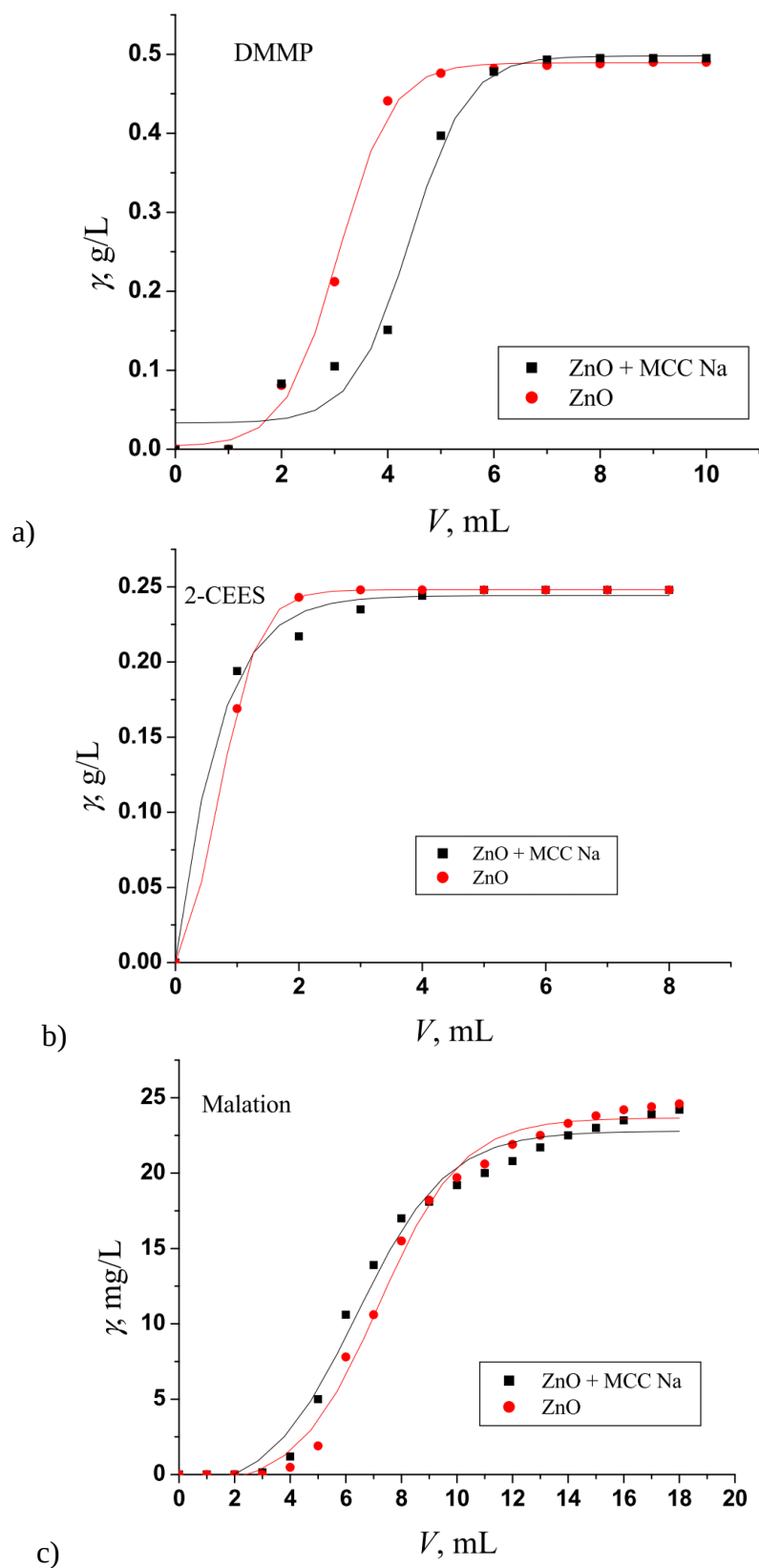
Slika 56. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na TiO_2 i $\text{TiO}_2 + \text{MCC Na}$

Na temelju rezultata iz **Tablice 10** i **Slike 57** može se utvrditi da su sorpcijska svojstva cinkovog oksida [30, 68, 91, 97, 102-106] i njegove smjese sa sintetskim zeolitom nešto slabija u vezanju DMMP, nego kod drugih korištenih metalnih oksida, ali su i dalje zadovoljavajuća. I u ovom slučaju dobiveni su zanimljivi rezultati jer su sorpcijska svojstva smjese cinkovog oksida i sintetskog zeolita bolja za nekih 30 %, nego kod čistog metalnog oksida. Što također ukazuje na to da je moguće napraviti smjesu dvaju ili više sorbensa koji mogu imati bolja sorpcijska svojstva prema nekom kemijskom spoju, nego što su sorpcijska svojstva komponenti. Inače sorpcijska svojstva ova dva sorbensa su prosječnih vrijednosti kod korištenih sorbensa ili čak pripadaju donjim vrijednostima kod sorpcije DMMP iz organske otopine (**Tablica 10.**).

Sorpcijska svojstva cinkovog oksida i njegove smjese sa sintetskim zeolitom MCC Na-forme su slabija u vezanju 2-CEES te ti sorbensi ne bi bili odgovarajući kao sorbensi za taj spoj ili srodne kemijske spojeve (**Tablica 10. i Slika 57.**) iz razloga što se volumen prodora događa gotovo trenutno te se vrlo brzo uspostavlja ravnotežni volumen, a time i zasićenje sorbensa 2-CEES-om. Općenito sorpcijska svojstva cinkovog oksida i njegove smjese sa sintetskim zeolitom za oba ispitivana spoja su prosječna ili ispod prosječna u odnosu na ostale ispitivane sorbense tako da je korištenje tog metalnog oksida u dekontaminacijske svrhe vrlo upitna bez obzira na podatke iz literature. Vjerojatno sorpcijska svojstva cinkovog oksida mogu biti poboljšana ako se koristi kao nano materijal, impregnira ili miješa sa nekim drugim spojevima ili sorbensima, ali pošto drugi sorbensi kod normalnih uvjeta (temperatura, pH-vrijednost, relativna vlažnost i veličine čestica) pokazuju znatno bolja svojstva, a nisu skuplji niti su im druga svojstva slabija vjerojatnija je njihova upotreba, nego upotreba cinkovog oksida u dekontaminacijske svrhe. Literatura ukazuje na značajna sorpcijska svojstva ZnO u sorpciji 2-CEES, što je potvrdilo istraživanje FTIR spektrometrijom, no, međutim plinsko kromatografska istraživanja i određivanje volumena prodora to nisu potvrdila.

Cinkov oksid ima slična sorpcijska svojstva prema sorpciji malationa iz organske otopine kao i sintetski zeolit, ali ipak nešto bolja (**Tablica 11. i Slika 57.**). Mogao bi se koristiti u dekontaminacijske svrhe, ali svakako bi bilo bolje u smjesi s nekim drugim sorbensom koji pokazuje bolja sorpcijska svojstva u sorpciji malationa, a time i organofosfornog bojnog otrova VX-a.

Cinkov oksid nije pokazao značajna sorpcijska svojstva ni prema jednom ispitivanom spoju temeljem ispitivanja volumena prodora. Iako se u dostupnoj znanstvenoj literaturi često spominje kao vrlo dobar sorbens za različite kontaminante uključujući imitante i prave bojne otrove u ovom istraživanju to se nije potvrdilo.

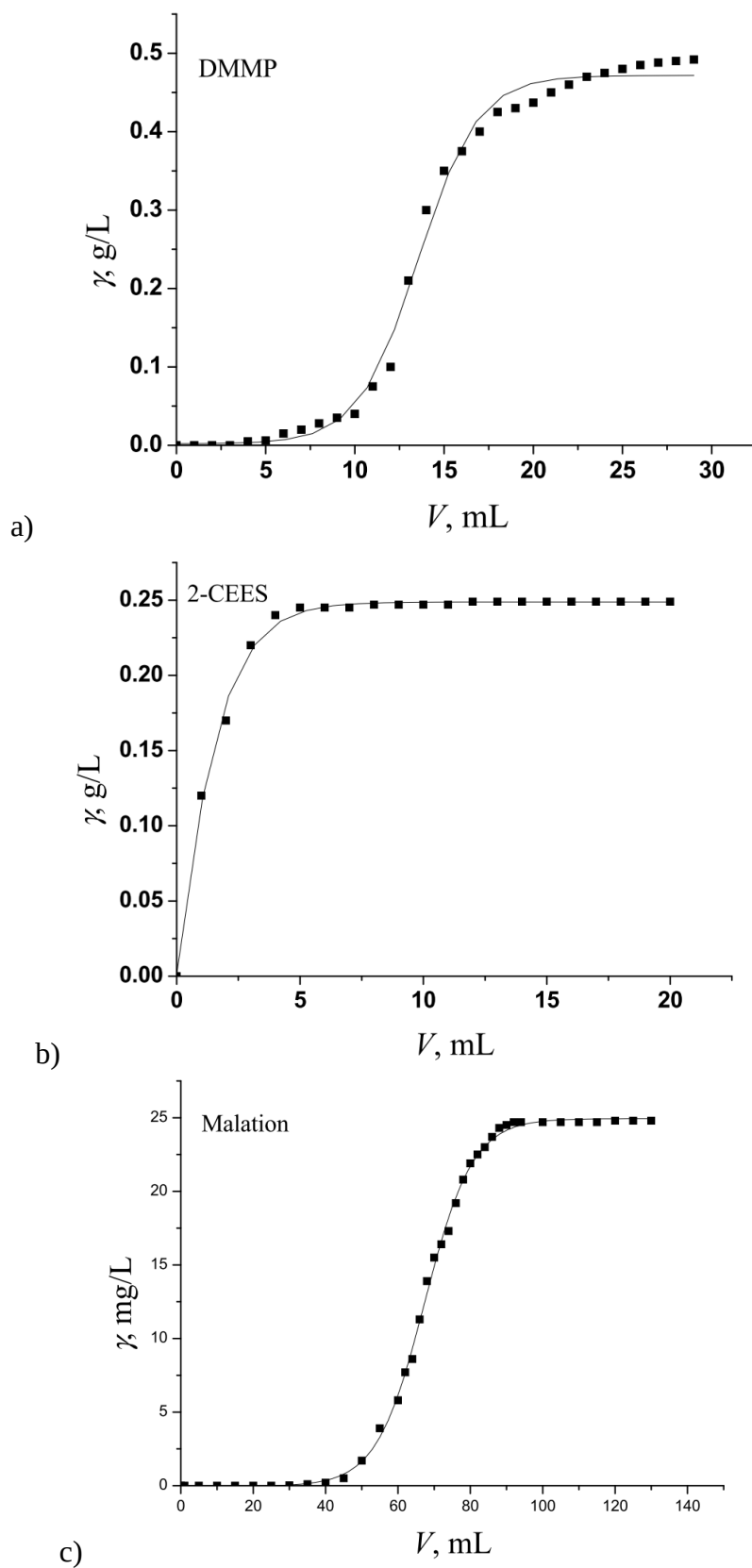


Slika 57. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na ZnO i ZnO + MCC Na

Kako bi se moglo potvrditi ispitivanje sorpcijskih svojstava prirodnih i sintetskih zeolita te metalnih oksida u sorpciji imitanata bojnih otrova trebalo je ispitati u kojem su odnosu njihova sorpcijska svojstva u odnosu na dosad najviše korišteni sorbens, a to je aktivni ugljen. Aktivni ugljen [2, 36, 122-125] ako se koristi kao praškasti pripravak u svrhu dekontaminacije ima nekih nedostataka koji ne dopuštaju njegovo korištenje u svim situacijama, poput tog da stvara veliki nered te prekriva kontaminaciju iako nije došlo do potpune sorpcije kapljičastih toksičnih tvari, zatim aktivni ugljen ima vrlo lagane čestice koje se raspršuju nekontrolirano na sve strane što je veliki problem na otvorenom terenu kad ima jačeg strujanja zraka. Aktivni ugljen je slabiji sorbens od čistog aluminijskog oksida i njegovih smjesa sa sintetskim zeolitom i magnezijevim oksidom te je bolji od ostalih ispitivanih sorbensa u vezanju DMMP (**Slika 58. i Tablica 10.**).

Kod sorpcije 2-CEES aktivni ugljen ne pokazuje značajna sorpcijska svojstva prema vezanju tog spoja te je jedan od najslabijih ispitivanih sorbensa za taj spoj. Iako neka svojstva aktivnog ugljena poput omjera mase čestica u odnosu na aktivnu površinu i sorpcijsku moć su vrlo dobra u odnosu na druge sorbense njegova primjenjivost je ograničena za upotrebu u zatvorenim spremnicima ili u impregniranim materijalima. Za ostale situacije potrebno je tražiti druga rješenja. Kako se iz priloženih podataka može vidjeti (**Tablica 10. i Slika 58.**) drugi ekološki prihvatljivi sorbensi pokazuju i bolja sorpcijska svojstva za pojedine toksične spojeve od aktivnog ugljena. Istraživanje o sorpcijskoj djelotvornosti ekološki prihvatljivih materijala koji su lako primjenjivi, dostupni i djelotvorni, a nisu aktivni ugljen je vrlo obećavajuće područje razvoja znanosti.

Sorpcijska svojstva aktivnog ugljena u sorpciji malationa (**Tablica 11. i Slika 58.**) su izvrsna, ali nisu najbolja kao što bi se očekivalo bez prethodnog istraživanja, ona su nešto bolja nego sorpcijska svojstva magnezijevog oksida, no primjenjivost aktivnog ugljena kao praškastog dekontaminanta je daleko najlošija od svih ispitivanih sorbensa. Kad uzmemo u obzir i sorpcijska svojstva aktivnog ugljena u sorpciji DMMP i 2-CEES možemo zaključiti da je aktivni ugljen izvrstan sorbens za organofosforne spojeve uključujući i najtoksičnije organofosforne spojeve poput živčanih bojnih otrova. Što se tiče organokloriranih sulfida poput 2-CEES-a i sumpornog iperita aktivni ugljen je izrazito loš sorbens za 2-CEES, vjerojatno nešto malo bolji u sorpciji sumpornog iperita, ali nedovoljno dobar za bilo kakvu komercijalnu upotrebu.



Slika 58. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na aktivnom ugljenu

Rezultati prikazani u **Tablicama 10 i 11** te na **Slikama 52-58** ukazuju da su gotovo svi korišteni sorbensi značajno bolji sorbensi u sorpciji DMMP od sorpcije 2-CEES-a, zbog kemijskih struktura tih molekula kao i jakosti kemijskih veza u molekulama. 2-CEES je planarnija molekula, dok je DMMP razgranatije strukture te zbog tog teže prolazi kroz pore unutar sorbensa. Isto tako aktivna mjesta u sorbensima lakše stupaju u kemijsku reakciju s aktivnim mjestima u molekuli DMMP nego s aktivnim mjestima u 2-CEES. Veza P=O ili P–O– lakše se veže na aktivna mjesta u sorbensima nego veza C–Cl ili C–S. Temeljem ovih rezultata možemo pretpostaviti da će vrijednosti za prave bojne otrove biti slične kao i za zamjenske spojeve te će se na korištene sorbense puno lakše vezati organofosforni bojni otrovi G skupine (osobito sarin i soman) nego sumporni iperiti. Samo nekoliko sorbensa ukazuje na značajnu sposobnost sorpcije 2-CEES, u prvom redu aluminijev oksid, zatim smjesa aluminijevog i magnezijevog oksida te smjesa titanijevog oksida i sintetskog zeolita MCC Na-forme. Zanimljiv je i rezultat taj što sintetski zeolit MCC Na-forme koji je pokazivao najslabija sorpcijska svojstva kod sorpcije DMMP pripada među bolje čiste sorbense u sorpciji 2-CEES (**Tablica 10. i Slika 53.**). Upotrebom smjesa dvaju različitih sorbensa pokazuje se da je moguće dizajnirati djelotvorni ekološki sorbens za sorpciju spojeva poput DMMP i 2-CEES bez velikog korištenja skupe i softicirane nano tehnologije.

Kod sorpcije malationa iz organske otopine (**Tablica 11. i Slike 52.-58.**) najbolje rezultate pokazao je aluminijev oksid pa aktivni ugljen te potom smjese aluminijevog oksida s magnezijevim oksidom i sintetskim zeolitom MCC Na, zatim slijede magnezijev oksid i njegova smjesa sa sintetskim zeolitom, klinoptilolit pa tako redom do naslabijih sorbensa, a to su sintetski zeoliti Na i Ca forme. Rezultati su slični kao i kod sorpcije DMMP tako da možemo reći da se na korištenim sorbensima sorpcija organofosfornih spojeva odvija po sličnim zakonitostima. Rezultati za sorpciju organofosfornih spojeva su većinom odlični te se većina korištenih sorbensa može koristiti kao praškasti dekontaminanti ili ekološki sorbensi visoko toksičnih organofosfornih spojeva poput organofosfornih bojnih otrova ili nešto manje toksičnih, ali značajnih kontaminanata poput organofosfornih pesticida.

Temeljem rezultata u **Tablicama 10 i 11** te istraživanjem djelotvornosti sorpcije vodene i organske otopine imitanata bojnih otrova napravljen je ukupan prikaz djelotvornosti korištenih sorbensa u sorpciji svih triju imitanata bojnih otrova te je rezultat prikazan **Tablicom 12.**

Tablica 12. Ukupna djelotvornost sorbensa u sorpciji imitanata bojnih otrova

Sorbensi	Ukupno sorbirano DMMP, m, mg / % od ukupne mase sorbensa	Ukupno sorbirano 2-CEES, m, mg / % od ukupne mase sorbensa	Ukupno sorbirano malationa m, mg / % od ukupne mase sorbensa	Sorbirano od 1 mL organske otopine, %	Sorbirano od 1 mL vodene otopine, %
Klinoptilolit	6,5/ 1,3	0,39 /0,08	0,655 / 0,13	15	10
Klinoptilolit + MCC Na	5,25 / 1,05	0,68 / 0,14	0,265 / 0,05	10	12
MCC Na	1,8 /0,36	0,6 / 0,136	0,145 / 0,03	18	16
MCC Ca	1,35 / 0,27	1,08 / 0,22	0,132 / 0,026	20	15,5
MgO	4,75 / 0,95	0,65 / 0,13	0,75 / 0,15	100	97
MgO + MCC Na	4,75 / 0,95	0,89 / 0,18	1,01 / 0, 2	80	55
Al₂O₃	14,58 /2,92	1,9 / 0,38	2,79/ 0, 56	8	8
Al₂O₃ + MCC Na	10/ 2,0	1,16 / 0,23	1,38 / 0,28	10	9
TiO₂	3,5 / 0,74	0,68 / 0,14	0,135 / 0,06	20	Stvorio se vodonepropusni sloj
TiO₂ + MCC Na	2,5 / 0,5	1,33 / 0,27	0,18 / 0,04	20	18
ZnO	1,7 / 0,34	0,35 / 0,07	0,22 / 0,044	25	22
ZnO + MCC Na	2,2 / 0,44	0,4 / 0,08	0,021 / 0,042	10	19
MgO +Al₂O₃	12,85 / 2,57	1,71 / 0,34	1,625 / 0,325	60	57
Aktivni ugljen	7,45 / 1,5	0,91 / 0,18	1,903 / 0,38	22	22

Temeljem rezultata prikazanima u **Tablici 12** vidljivo je da je najbolji korišteni sorbens aluminijev oksid u sorpciji svih triju korištenih imitanata bojnih otrova što je u skladu s proučenom literaturom, njegove smjese s drugim sorbensima (magnezijevim oksidom i sintetskim zeolitom) slijedeći su najbolji sorbensi. Na četvrtom mjestu je aktivni ugljen, a zatim slijedi magnezijev oksid i njegova

smjesa sa sintetskim zeolitom, slijedi ih titanijev oksid i njegova smjesa sa sintetskim zeolitom te nakon njih po djelotvornosti dolazi klinoptilolit i njegova smesa sa sintetskim zeolitom. Sintetski zeolit MCC Ca i smjesa cinkovog oksida i MCC Na dijele 11. i 12. mjesto po djelotvornosti sorpcije, a na kraju su cinkov oksid i MCC Na. Kao i u slučaju titanijevog oksida u dostupnoj literaturi postoje podaci za cinkov oksid s nano veličinom čestica gdje on pokazuje značajna sorpcijska, adsorpcijska i degradacijska svojstva koja nisu potvrđena ovim radom. Cinkov oksid temeljem podataka iz volumena prodora nije osobito pogodan kao sorbens imitanata bojnih otrova, a s time i pravih živčanih i kožnih bojnih otrova. Iako su sintetski zeoliti MCC Na i MCC Ca ukazivali na značajna sorpcijska svojstva spram bojnih otrova ovim radom ona nisu potvrđena. Ovi rezultati u isto vrijeme potvrđuju i donekle demantiraju literaturne podatke da se neki sorbensi mogu koristiti kao dekontaminanti bojnih otrova, u prvom redu se to odnosi na cinkov oksid. Iz rezultata je vidljivo da aktivni ugljen nije najbolji sorbens, kako nerijetko zna biti navedeno u pojedinoj znanstvenoj i stručnoj literaturi [2], u sorpciji imitanata i pravih bojnih otrova. Cinkov oksid pokazuje visoku djelotvornost jedino ako se radi o nano tehnologiji i smjesi s drugim spojevima koji kataliziraju sorpciju ili razgradnju imitanata i pravih bojnih otrova. Klinoptilolit je puno bolji sorbens za organofosforne spojeve (DMMP i malation) nego, što je za 2-CEES te ga se u svrhu sorpcije organofosfornih spojeva može koristiti. Titanijev oksid ima konstantne rezultate u sorpciji svi triju imitanata bojnih otrova, a njegova smjesa sa sintetskim zeolitom je vrlo dobar sorbens za sorpciju 2-CEES iz organske otopine. Potrebno je rezultate volumena prodora provjeriti i u sorpciji iz vodene otopine. Zanimljivi rezultati dobiveni su za titanijev oksid gdje i uz korištenje vakuuma nije postignut željeni protok vodene otopine imitanata bojnih otrova kroz kolonu sorbensa. Stoga se titanijev oksid može koristiti kao izvrstan impregnator za vodo nepropusnost u različitim materijalima.

Magnezijev oksid temeljem podataka iz **Tablica 10, 11 i 12** pokazao je dobra sorpcijska svojstva svih triju ispitivanih sorbensa, značajno bolja u sorpciji DMMP i malationa, nego u sorpciji 2-CEES. Ispitivane smjese MgO sa sintetskim zeolitom MCC Na i aluminijevim oksidom isto su se pokazale kao vrlo dobri sorbensi za sva tri istraživana imitanta bojnih otrova te se može zaključiti da se magnezijev oksid i njegove smjese sa MCC Na i Al_2O_3 mogu koristiti kao univerzalni sorbensi i dekontaminanti za istraživane imitante bojnih otrova, a aproksimativno i za prave bojne otrove poput živčanih bojnih otrova i kožnih bojnih otrova tipa sumpornih iperita. Smjese magnezijevog oksida imaju još i neka druga svojstva koja su bolja od čistog MgO poput primjenjivosti u terenskim uvjetima gdje vremenski uvjeti poput vjetrova ili nepažljivo rukovanje uvjetovano stresom mogu u

značajnoj mjeri smanjiti djelotvornost praškastog dekontaminanta. Osobito se to odnosi na praškaste materijale na osnovi čistog magnezijevog oksida kojemu su čestice vlaknaste, pahuljaste i vrlo lagane te se nekontrolirano raspršuju u prostoru ako postoji imalo strujanja zraka.

Aluminijev oksid je najbolji istraživani sorbens za sva tri imitanta bojnih otrova, značajno bolji u sorpciji DMMP i malationa, nego u sorpciji 2-CEES, ali njegova sorpcijska svojstva spram 2-CEES su značajno bolja nego kod svih drugih istraživanih spojeva. Međutim, kako je primjenjivost komercijalnog i jeftinog aluminijevog oksida zbog zrnate strukture slaba, korištenje njegovih smjesa s drugim materijalima koji neutraliziraju tu njegovu osobinu je nužnost. Njegove smjese s magnezijevim oksidom i sintetskim zeolitom MCC Na pokazale su se kao izvrsni sorbensi te imaju vrlo dobru primjenjivost kao praškasti dekontaminanti.

Titanijev oksid i njegova smjesa sa sintetskim zeolitom MCC Na su prosječni ili ispod prosječni sorbensi za sva tri istraživana spoja, jedino je smjesa titanijevog oksida i MCC Na značajno bolji sorbens u sorpciji 2-CEES nego ostali sorbensi osim čistog aluminijevog oksida. Kako se malo sorbensa pokazalo dobrim u sorpciji 2-CEES to je svojstvo značajno. Ipak komercijalni, dostupni i jeftini titanijev oksid bez korištenja nano tehnologije temeljem podataka iz **Tablica 10, 11, i 12** ne bi se mogao koristiti kao djelotvoran sorbens i dekontaminant istraživanih imitanata bojnih otrova, a s time i pravih bojnih otrova. Međutim, jedno svojstvo titanijevog oksida vrlo je zanimljivo i potencijalno, komercijalno značajno. Titanijev oksid punjen u koloni nije propustio vodu u otopinu bilo kojeg od tri istraživana spoja ni uz upotrebu vakuuma. Što znači da je stvorio vodonepropusni sloj što također može biti iskorišteno u svrhu zaštite od vodenih otopina toksičnih kemikalija.

Temeljem podataka iz **Tablica 10, 11 i 12** možemo zaključiti da cinkov oksid i njegova smjesa sa sintetskim zeolitom MCC Na ne bi se mogli koristiti kao univerzalni sorbensi i dekontaminanti za istraživane imitante bojnih otrova, a aproksimativno i za prave bojne otrove tipa živčanih bojnih otrova i kožnih bojnih otrova. U slučaju cinkovog oksida vjerojatno je potrebno korištenje nano tehnologije u kreiranju djelotvornih sorbensa imitanata i pravih bojnih otrova.

Aktivni ugljen je prema podacima iz **Tablica 10, 11 i 12** drugi najbolji sorbens za malation i četvrti za DMMP, a šesti za 2-CEES što dokazuje da je aktivni ugljen izvrstan sorbens i dekontaminant za organofosforne spojeve, prosječan za 2-CEES i srodne spojeve. Međutim, zbog drugih njegovih svojstava on nije pogodan za korištenje kao praškasti dekontaminant poput toga što stvara nered, boji i prikriva kontaminaciju, raspršuje se nekontrolirano u prostoru, i teško se ekološki zbrinjava kad je na njega vezan kontaminant.

Svojstvo magnezijevog oksida gdje 500 mg čistog magnezijevog oksida veže na sebe u potpunosti 1 mL organske i vodene otopine ispitivanih spojeva je vrlo važno. Kako je već navedeno da se praškasti dekontaminanti koriste u znatnom suvišku u odnosu na kapljičastu kontaminaciju s bojnim otrovima i ostalim toksičnim spojevima ovaj sorbens postaje izuzetno zanimljiv za tu svrhu. Smjesa magnezijevog i aluminijevog oksida ukazuje na izvrsna sorpcijska svojstva u vezanju istraživanih spojeva. Sloj od 500 mg tog sorbensa na sebe veže 0,6 mL organske i vodene otopine imitanata bojnih otrova te se pretpostavlja da bi isto pravilo vrijedilo i kod sorpcije pravih bojnih otrova. Kako je smjesa ova dva sorbensa ekološki prihvatljiva, primjenjiva je u više mogućih upotreba. Problematika njihove pojedinačne upotrebe riješena je njihovom smjesom koja ima zadovoljavajuća svojstva potrebna za praškaste dekontaminante. Njihova smjesa više nije dominantno zrnasta relativno teških čestica niti je vlaknasta s vrlo laganim česticama. Ovakva smjesa se dobro raspršuje i zadržava na površini poput ljudske kože ili drugim površinama poput tkanina, plastike, drva ili metala.

Na temelju podataka iz **Tablice 12** može se zaključiti da kad se kroz 500 mg čistog aluminijevog oksida propusti 40 mL organske otopine DMMP koncentracije 0,5 g/L (ukupne količine od 20 mg DMMP) na sorbensu ostane vezano oko 15 mg DMMP što je nekih 3 % mase suhog sorbensa i 75 % ukupne količine DMMP. Ako se radi procjena na nekih 100 g sorbensa tada bi u idealnoj situaciji aluminijev oksid mogao vezati na sebe 3 g DMMP što je odličan rezultat. Sličan rezultat mogao bi biti i za bojni otrov sarin što znači da ovaj oksid može poslužiti kao izvrstan praškasti dekontaminant za takvu vrstu toksičnih spojeva. Aluminijev oksid u smjesi s magnezijevim oksidom je za 10 %, a u smjesi sa sintetskim zeolitom za 30 % slabiji sorbens u vezanju DMMP, nego čisti aluminijev oksid.

Iako je sorpcijska moć aluminijevog oksida znatno manja spram vezanja 2-CEES ona je znatno veća, nego kod drugih sorbensa tako da čisti aluminijev oksid od 500 mg može na sebe vezati približno 1,5 mg 2-CEES ako kroz njega propustimo 15 mL organske otopine 2-CEES koncentracije od 0,25 g/L od ukupne količine 2-CEES od 3,75 mg koja se nalazila u ukupnom volumenu otopine ($15 \text{ mL} \times 0,25 \text{ mg/mL}$). Što znači da je u tom slučaju aluminijev oksid vezao na sebe 40 % od ukupne količine 2-CEES.

Smjese više materijala, zeolita ili metalnih oksida nisu samo dobre da bi se riješio neki od fizikalnih nedostataka sorbensa poput izgleda, mase i veličine čestica, smjese sorbensa mogu imati i poboljšana sorpcijska svojstva u odnosu na čiste sorbense. To je vidljivo iz podataka iz **Tablica 10 i 11** i **Slika**

54 i 55 da smjese s magnezijevim oksidom imaju poboljšana sorpcijska svojstva u odnosu na čisti magnezijev oksid. Smjesa titanijevog oksida sa sintetskim zeolitom bolji je sorbens u sorpciji 2-CEES nego čisti titanijev oksid. Moguće je optimizirati poželjna sorpcijska svojstva sorbensa dizajniranjem smjesa različitih čistih sorbensa u odgovarajućem omjeru.

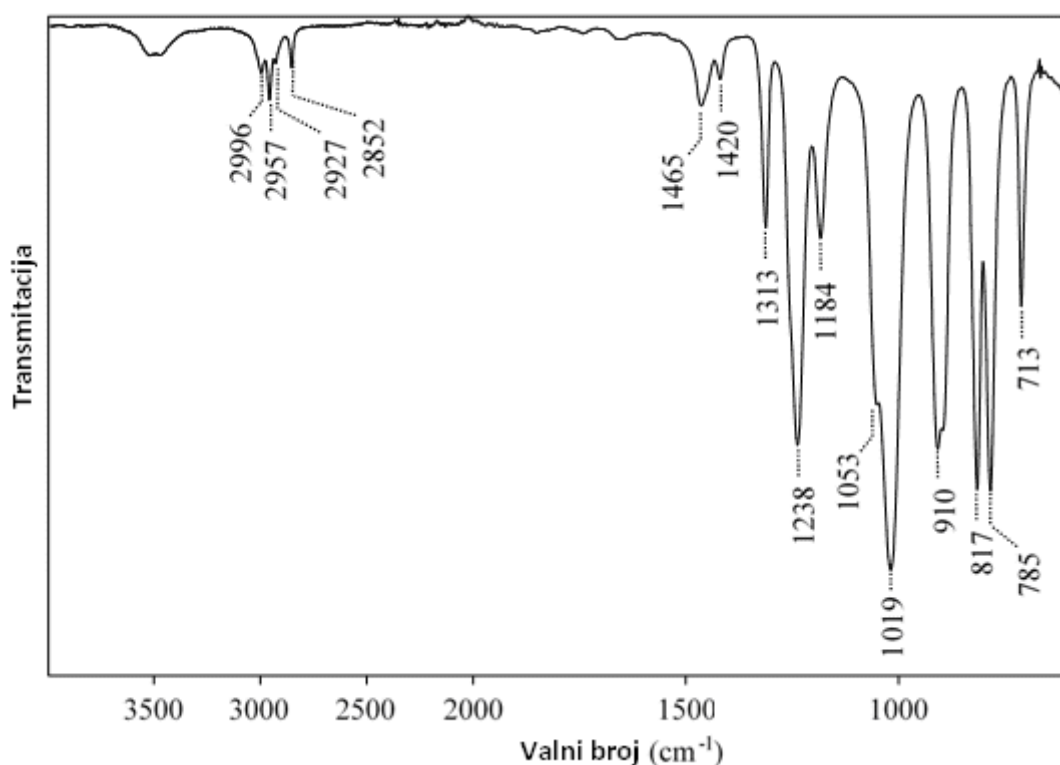
Materijale, poput korištenih sorbensa osim aktivnog ugljena koji je korišten više u svrhu usporedbe sorpcijskih vrijednosti nego u svrhu istraživanja dekontaminanta ili ekološkog sorbensa, možemo koristiti u različite svrhe te predmet njihove primjenjivosti pokriva mnoga područja ljudske djelatnosti poput kemijske industrije, ekologije, poljoprivrede, medicine, sigurnosti, vojne industrije, tekstilne industrije kao i mnoga druga područja. U upotrebi su u snagama sigurnosti, posebno u vojnim postrojbama novi pribori za osobnu i zajedničku dekontaminaciju koji sadrže ekološki prihvatljive materijale, ali su često takvi pripravci vrlo skupi te se često koristi sofisticirana tehnologija pripreme takvih materijala poput nanotehnologije i biokemije. Ako možemo koristiti materijale koji su ekološki prihvatljivi, dovoljno djelotvorni, primjenjivi u različitim situacijama te jeftini i dostupni na tržištu možemo riješiti neke od problema koji nastaju kod korištenja drugih materijala, poput ekološke i zdravstvene škodljivosti, posebnog režima skladištenja, kratkog roka upotrebe, potrebe za skupim ekološkim zbrinjavanjem nakon isteka roka upotrebe, skupoće i često relativno kompliciranog postupka korištenja što može biti veliki problem u uvjetima kontaminacije kad su vojnici ili civili pod negativnim utjecajem vrlo velikog stresa. Ispitivani materijali, osim aktivnog ugljena omogućuju, uz postupak dizajniranja, rješavanje gotovo svih navedenih problema te ako su dovoljno djelotvorni, a podaci pokazuju da ih većina jest za sorpciju DMMP i malationa, a neki sorbensi i za sorpciju 2-CEES, možemo zaključiti da je moguće dizajnirati novi, ekološki prihvatljiv dekontaminant za bojne otrove koji će imati dovoljnu djelotvornost u sorpciji kontaminanta uz prije navedene odlične osobine.

4.4. FTIR SPEKTROMETRIJA U SORPCIJI IMITANATA BOJNIH OTROVA

FTIR spektrometrija korištena je kako bi se otkrili mehanizmi sorpcije svih triju imitanata bojnih otrova na svim istraživanim sorbensima. Pošto se radi o malim koncentracijama, FTIR spektri sorbensa su puno intenzivniji te je vibracijski mod spektra imitanata bio prilično prekriven s jakim i širokim infracrvenim apsorpcijama sorbensa u području otiska prsta. Ipak su dobiveni značajni i zanimljivi rezultati koji uglavnom potvrđuju rezultate koji su dobiveni kromatografskom analizom.

4.4.1. FTIR spektrometrija u sorpciji DMMP

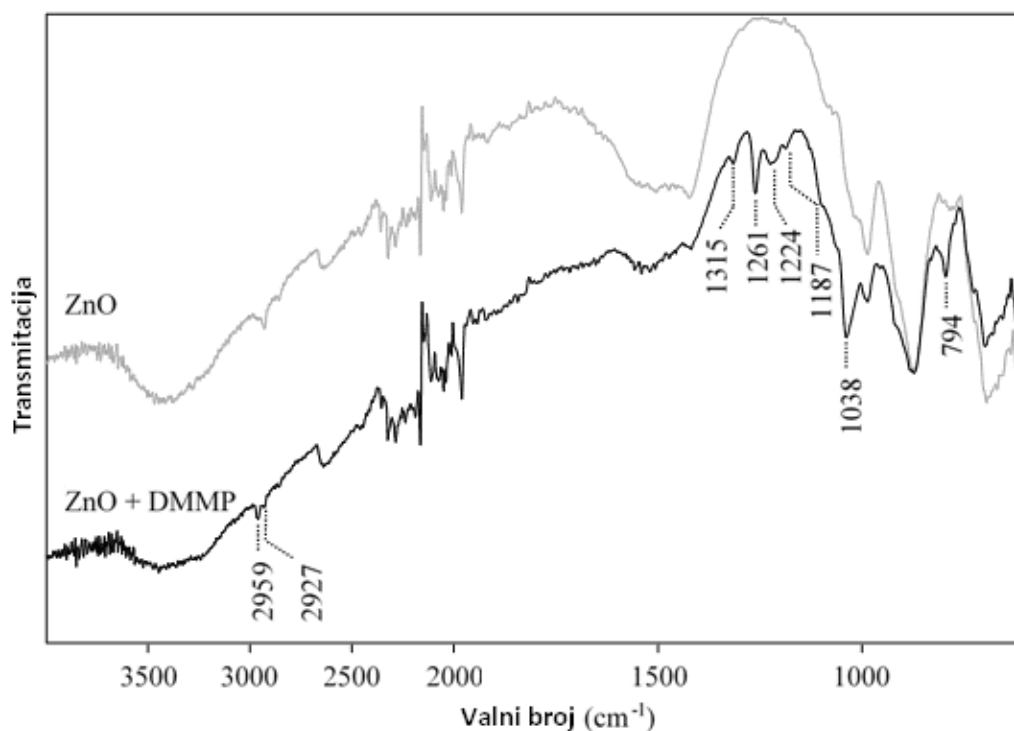
Infracrvena analiza čistog tekućeg standarda DMMP napravljena je kako bi se dobio referentni spektar koji je prikazan na **Slici 59**. Kako bi se dobila jasnija slika samo su glavni pikovi dati u **Tablici 13** i oni su u skladu sa citiranom literaturom [15, 30, 93, 117-118, 141-142, 146].



Slika 59. FTIR spektar čistog tekućeg DMMP

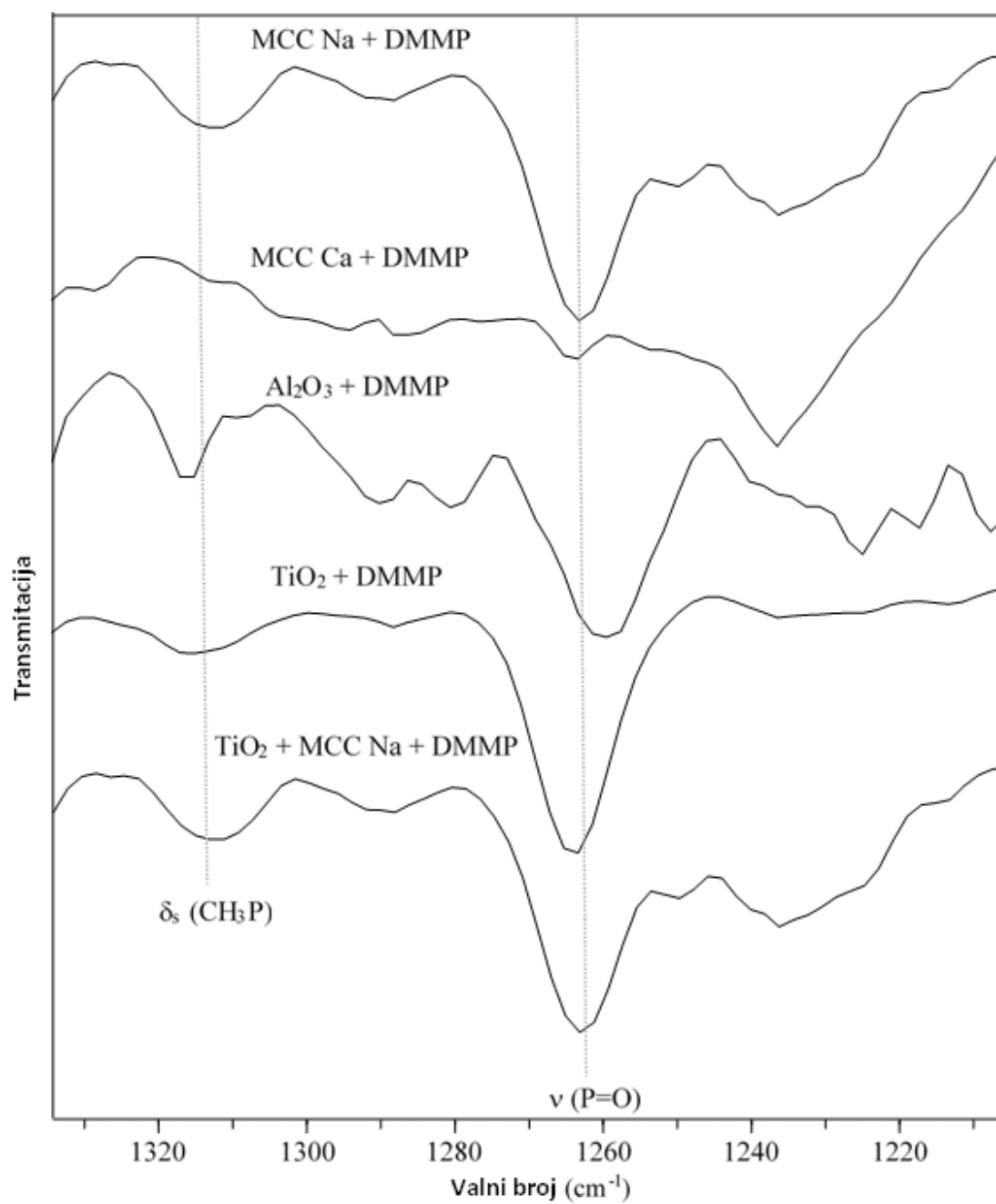
FTIR spektri praškastih sorbensa koji su tretirani s DMMP snimljeni su te su potom uspoređeni sa spektrima čistog standarda DMMP. Svi spektri tretiranih sorbensa kao i spektar čistog standarda su u

osnovi vrlo slični te nema dokaza da je došlo do sorpcijske reakcije, što ne znači da nema sorpcijske reakcije, nego ona nije vidljiva ovom analitičkom tehnikom kod ovih uvjeta. Jedino je izuzetak spektar cinkovog oksida (**Slika 60.**) čiji je spektar nakon sorpcijske reakcije s DMMP značajno različit od spektra čistog standarda.

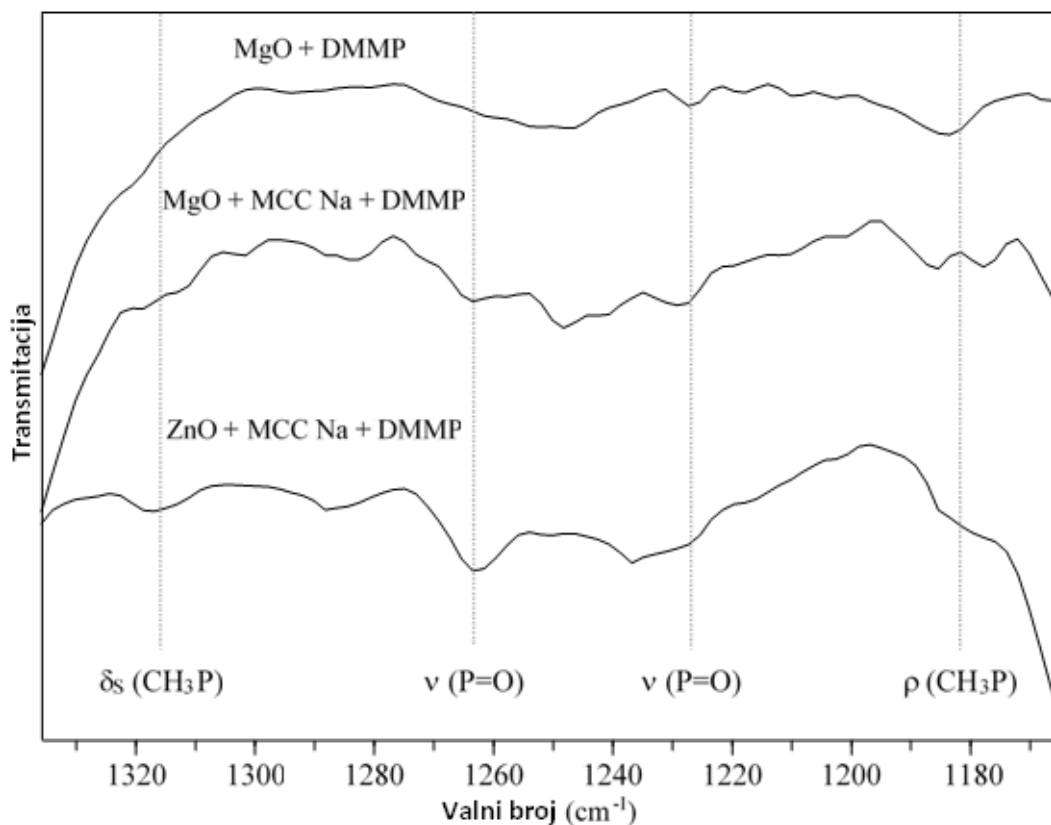


Slika 60. FTIR spektri a) ZnO i b) ZnO tretiran s DMMP

Za olakšanu interpretaciju virtualno nepromijenjenih spektara sorbensa tretiranih s DMMP nekim spektrima su provedene korekcije u baznoj liniji, supstrahirani su sa spektrima čistog sorbensa ili su samo uvećani u dijelu spektra koji nazivamo područje otiska prsta. Nakon obrade spektara mogle su se primjetiti nove male veze (koje nisu primjećene u spektrima čistih standarda). Te veze su prikazane su u **Tablici 13** i u vezi su sa odgovarajućim pikovima u referentnom spektru čistog tekućeg standarda DMMP. Uvećani dio FTIR spektra različitih sorbensa u reakciji s DMMP dan je na **Slikama 61 i 62.**



Slika 61. Uvećani dijelovi FTIR spektra a) MCC Na, b) MCC Ca, c) Al_2O_3 , d) TiO_2 i e) TiO_2 +MCC Na, tretirani s DMMP



Slika 62. Uvećani dijelovi FTIR spektra a) MgO, b) MgO+MCC Na i c) ZnO+MCC Na, tretirani s DMMP

Gledajući dobivene rezultate možemo zaključiti da je dominantan mehanizam sorpcije DMMP-a kod svih sorbensa onaj preko Lewisove baze te su primjećene odgovarajuće vrpce za taj sorpcijski mehanizam u većoj ili manjoj mjeri kod svih upotrijebljenih sorbensa. Međutim, samo kod cinkovog oksida možemo zaključiti da su primjećena sva tri sorpcijska mehanizma (**Tablica 13.**), dok je kod magnezijevog oksida primjećen i sorpcijski mehanizam preko površinski vezane metoksi skupine (**Slika 63.**).

Rezultati FTIR-a za DMMP su u dobrom suglasju s rezultatima dobivenim na GC-MS-u te potvrđuju dobra sorpcijska svojstva istraživanih sorbensa. Moguće je da detekcija DMMP vibracijskog moda u spektru klinoptilolita, klinoptilolita + MCC Na, MgO + Al₂O₃, Al₂O₃ + MCC Na bila prekrivena sa jakim i širokim infracrvenim apsorpcijama sorbensa u području otiska prsta. Isto se ne može isključiti da je DMMP bio razgrađen zbog vremena analize te ne može biti detektiran zbog slabog signala i omjera signala i šuma te zbog granice detekcije instrumenta.

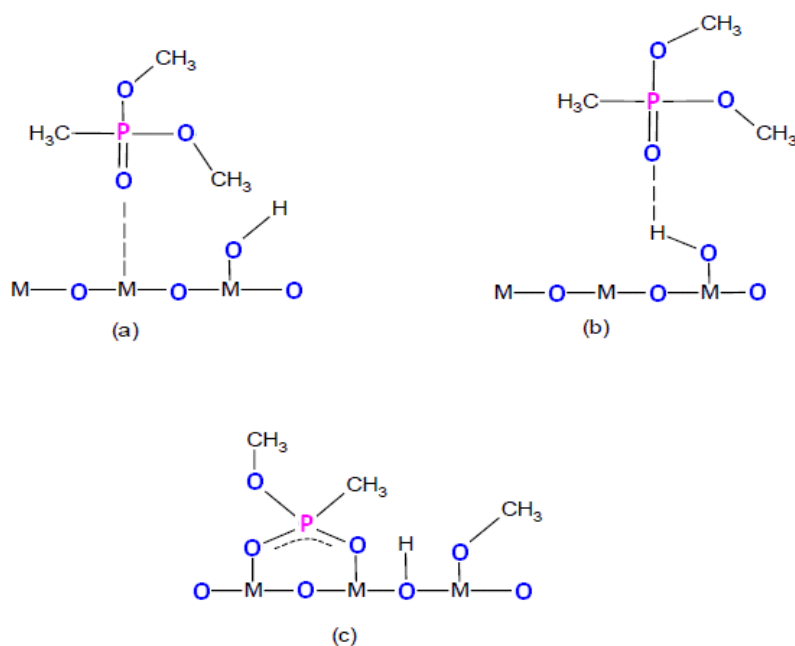
Tablica 13. FTIR veze čistog tekućeg DMMP i DMMP-a sorbsorbiranog na različitim sorbensima

DMMP		MCC Na	MCC Ca	Al ₂ O ₃	MgO	MgO + MCC Na	ZnO	ZnO + MCC Na	TiO ₂	TiO ₂ + MCC Na
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Vrpce									
2996	ν_{as} (CH ₃ P)								2961	
2957	ν_{as} (CH ₃ O)						2959			
2927	ν_s (CH ₃ P)						2927			
2852	ν_s (CH ₃ O)									
1465	δ_{as} (CH ₃ O)									
1420	δ_{as} (CH ₃ P)									
1313	δ_s (CH ₃ P)	1306		1316		1311	1315	1317	1314	1315
1238	ν (P=O)	1261	1264	1257	1226	1263/1226	1261/1224	1263/1224	1265	1264
1184	ρ (CH ₃ O)				1182		1187			
1053/1019	ν_{as} (CO)						1038			
910/898	ρ (CH ₃ P)									
817	ν (PO ₂)									
785	ν (PO ₂)						794			
713	ν (PC)									

ν – istezanje, δ – deformacija, ρ – njihanje, as – antisimetrično, s – simetrično

Kako se može vidjeti iz **Tablice 13** veze koje potječu od DMMP su detektirane kod devet sorbena. Iz reakcijskih spektara sorbena i DMMP kod MCC Na, MCC Ca, Al₂O₃, TiO₂ i TiO₂ + MCC Na mogu se primjetiti samo dvije većinom vrlo slabe veze koje se mogu odrediti kao simetrične deformacije od CH₃–P veze (~ 1315 cm⁻¹) i vibracije istezanja P=O skupine koje su detektirane unutar područja od 1257 do 1265 cm⁻¹ (**Tablica 13.**). Položaj od δ_s (CH₃P) nije značajno drugačiji od položaja identične veze u čistom tekućem standardu što se može protumačiti da u sorpcijskoj reakciji sorbena i DMMP metilfosforne veze ne sudjeluju te ne dolazi do reakcije preko tih veza. Međutim, ta je pretpostavka upitna jer veze dolaze od deformacija CH₃–P skupine iako nije primjećena

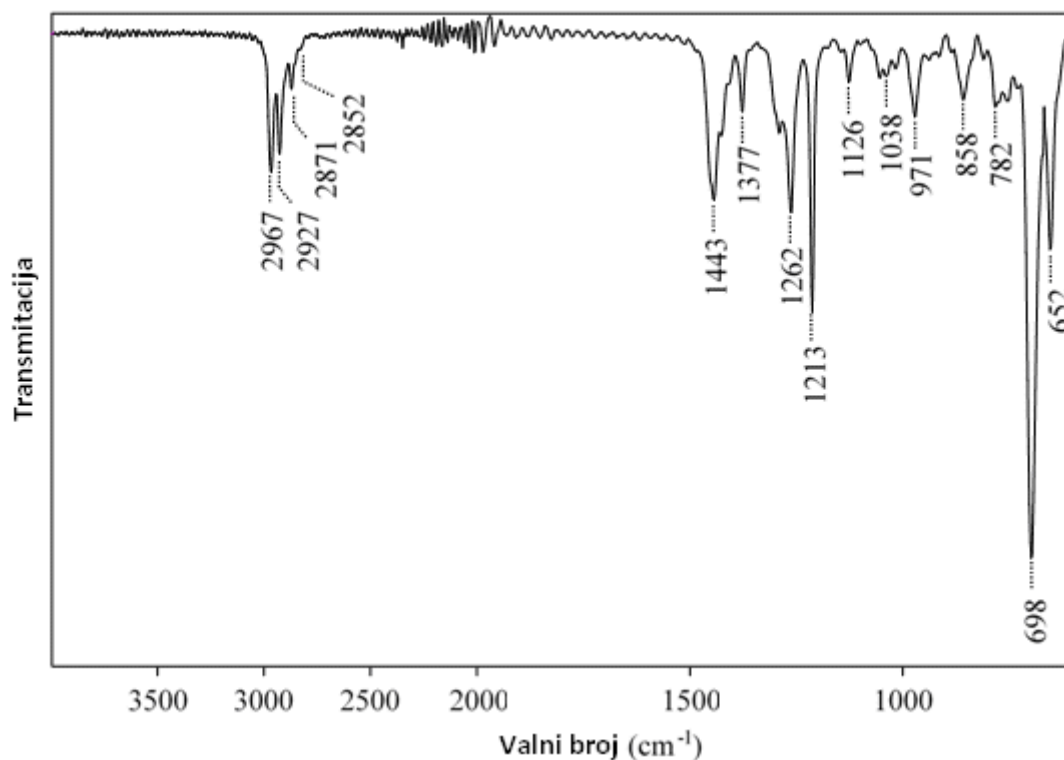
apsorpcija u području metilskog istezanja, osim u slučaju TiO_2 spektra. To je zanimljivo iz razloga što su veze određene za $\nu(\text{P}=\text{O})$ bile značajno pomaknute prema višem valnom broju iako se to ne očekuje za taj tip sorbensa. Te promjene, koje je prvo opisao Mitchell sa suradnicima za Fe_2O_3 , daju dokaz o značajnoj dekompoziciji DMMP [93]. Osim ovih navedenih veza u IR spektru $\text{MgO} + \text{MCC Na}$ i DMMP te spektru $\text{ZnO} + \text{MCC Na}$ (**Slika 62.**) vidi se jedna nova veza na 1224 cm^{-1} koja korenspondira prema nižoj pomaknutoj $\text{P}=\text{O}$ vibraciji istezanja. Ti rezultati ukazuju da je DMMP sorbiran kroz dva različita sorpcijska mehanizma. Interakcija DMMP i MgO bila je pokazana kroz $\text{P}=\text{O}$ vidljivu vibraciju istezanja pomaknutu na 1226 cm^{-1} , i $\rho(\text{CH}_3\text{O})$ na 1182 cm^{-1} (**Slika 62.**), gdje je DMMP vezan na površinu jedino preko $\text{P}=\text{O}$ skupine putem kisika. IR spektri dobiveni za ZnO u reakciji s DMMP su različiti od ovih prije opisanih spektara zbog toga što je vidljiva pojava novih veza u području otiska prsta i području metilnog istezanja. Te nove veze dane su u **Tablici 13** omogućavajući nedvosmisleni identifikaciju DMMP. U FTIR spektru tretiranog klinoptilolita, klinoptilolita + MCC Na , $\text{Mg} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$ i aktivnog ugljena nije detektirana prisutnost molekula DMMP.



Slika 63. Predložena struktura a) adsorpcije DMMP na Lewis-ovu bazu, b) adsorpcije DMMP na aktivni položaj Brönsted-ove baze (hidroksilna pozicija), c) disocirani DMMP duž površinski vezane metoksi skupine [30]

4.4.2. FTIR spektrometrija u sorpciji 2-CEES

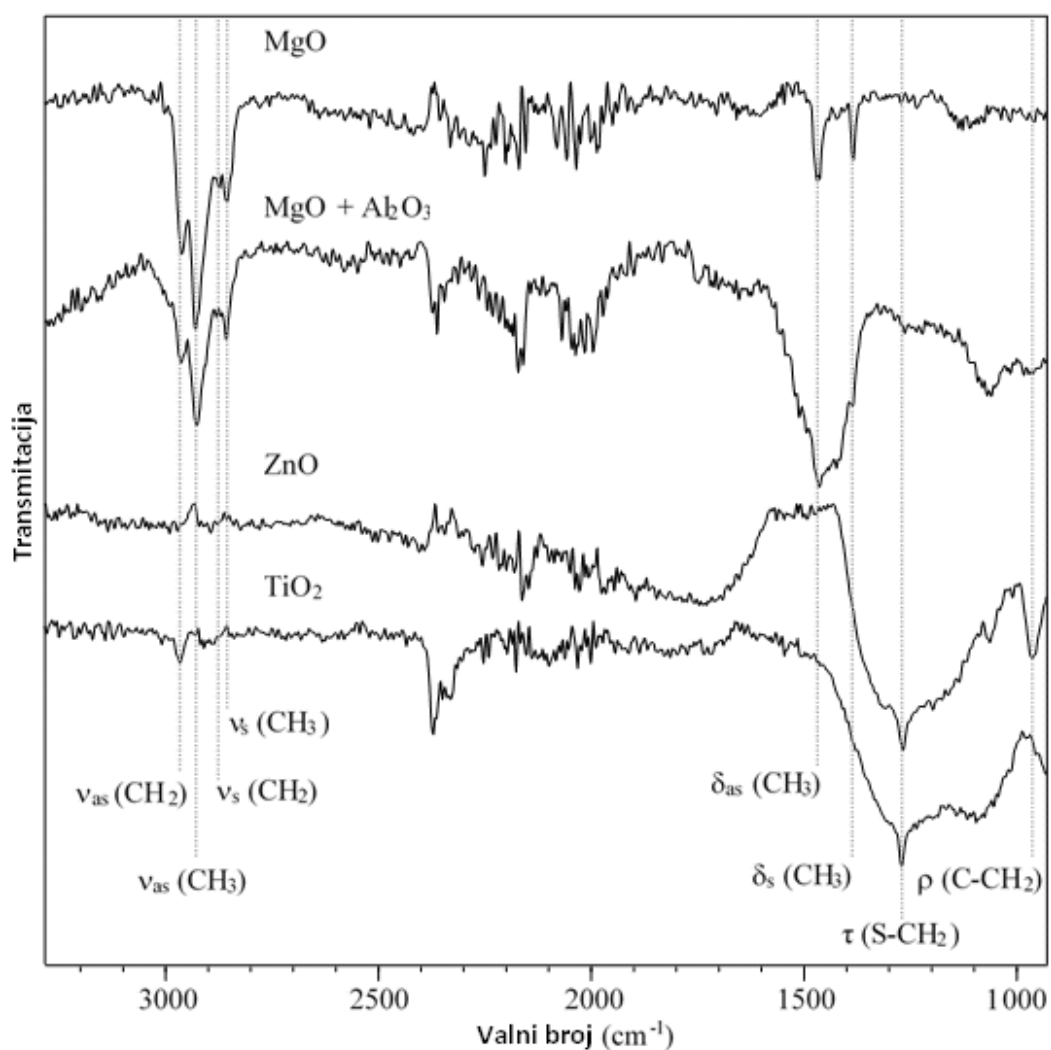
Infracrvena analiza čistog tekućeg standarda 2-CEES napravljena je kako bi se dobio referentni spektar koji je prikazan na **Slici 64**. Kako bi se dobila jasnija slika samo su glavni pikovi dani u **Tablici 14** i oni su u skladu s citiranom literaturom [30, 37, 104, 117, 133].



Slika 64. FTIR spektar čistog tekućeg 2-CEES

FTIR spektri praškastih sorbensa koji su tretirani s 2-CEES snimljeni su te su uspoređeni sa spektrima čistog standarda 2-CEES. Svi spektri tretiranih sorbensa kao i spektar čistog standarda su u osnovi vrlo slični te nema dokaza da je došlo do sorpcijske reakcije. Jedino je izuzetak spektar cinkovog oksida čiji je spektar značajno različit od spektra čistog standarda (**Tablica 14.**). Kod cinkovog oksida pojavljuje se nova vrpca koje nema u spektru referentnog standarda na 796 cm⁻¹. Tako da možemo utvrditi da je došlo do sorpcije, bolje rečeno kemisorpcije 2-CEES na cinkovom oksidu iako je kromatografskom analizom utvrđeno da je cinkov oksid slab sorbens za 2-CEES.

Za olakšanu interpretaciju nepromijenjenih spektara sorbensa tretiranih s 2-CEES nekima od njih su provedene korekcije u baznoj liniji, supstraktirani su sa spektrom čistog sorbensa ili su samo uvećani u dijelu spektra koji nazivamo područje otiska prsta. Nakon tog mogu se primjetiti nove male veze (koje nisu primjećene u spektrima čistih standarda). Te veze su dane u **Tablici 14** i u vezi su sa odgovarajućim pikovima u referentnom spektru čistog tekućeg standarda. Uvećani dio FTIR spektra različitih sorbensa u reakciji s 2-CEES-om prikazan je na **Slici 65**. Svi spektri su prikazani u odnosu na skalu valnih brojeva kako bi se dobila jasnija slika.



Slika 65. FTIR spektri a) MgO, b) MgO+Al₂O₃, c) ZnO i d) TiO₂, tretirani s 2-CEES

Prisutnost 2-CEES ili njegovih razgradnih produkata je detektirana samo na tri sorbensa, na cinkovom, magnezijevom i aluminijevom oksidu. Kod smjese magnezijevog i aluminijevog oksida najjača je sorpcija u području od 2370 do 2150 cm^{-1} , vrpce nisu velike što pomalo odudara od rezultata kromatografske analize.

Tablica 14. FTIR veze čistog tekućeg 2-CEES i 2-CEES sorbiranog na različitim sorbensima

2-CEES		MgO	MgO + Al ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Vrpce				
2967	ν_{as} (CH ₂)	2957	2958		2958
2927	ν_{as} (CH ₃)	2925	2923		
2871	ν_{s} (CH ₂)	2870			
2852	ν_{s} (CH ₃)	2854	2854		
1443	δ_{as} (CH ₃)	1455	1457		
1377	δ_{s} (CH ₃)	1380			
1290	ω (C-CH ₂)				
1262	ω (C-CH ₂), τ (S-CH ₂)			1261	1263
1213	ω (C-CH ₂), τ (Cl-CH ₂)				
1126	ω (CH ₂), τ (C-CH ₂)				
1054	ρ_{ip} (CH ₃)				
1038	ρ (C-CH ₂), τ (C-CH ₂)				
1016	ν (C-C)				
971	ρ (C-CH ₂), τ (C-CH ₂)				
858	n.a.				
810	ρ (C-CH ₂)				
782	ρ (C-CH ₂)			796	
752	ρ (C-CH ₂)				
698	ν (C-S), ν (C-Cl)				
652	ν (C-S), ν (C-Cl)				

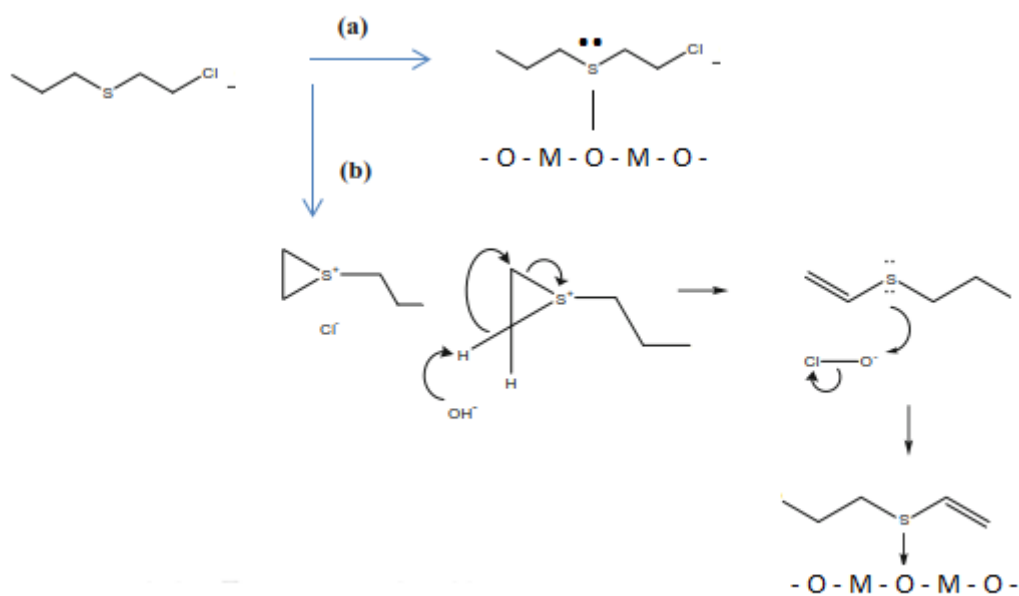
ν – istezanje, δ – deformacija, ρ – njihanje, ω – izvijanje, τ – savijanje,
as – antisimetrično, s – smetrično, ip – planarno

Nakon sorpcije 2-CEES na istraživanim sorbensima nove veze su primjećene samo na metalnim oksidima MgO, MgO + Al₂O₃, ZnO i TiO₂. U spektru MgO i smjesi MgO + Al₂O₃ primjećene su nove veze ili pomak u valnom broju koje odgovaraju metilnom i metilenskom istezanju i vibracijama savijanja na 3000-2850 i 1460-1380 cm^{-1} . U reakcijskim spektrima ZnO i TiO₂ i 2-CEES jedini dokaz prisutnosti 2-CEES su slabe apsorpcijske veze oko 1261 cm^{-1} koje odgovaraju ω (C-CH₂)/ τ (S-CH₂) i vibracijskom modu njihanja ρ (C-CH₂) na 796 cm^{-1} , a vidljivo je jedino za ZnO kao ispitivani sorbens. Veze oko 1261 cm^{-1} su sporne zato što mod ω (C-CH₂) i τ (S-CH₂) prekriva to

područje. Zbog toga se ne može puno reći o mehanizmu sorpcije 2-CEES, osim da izostanak veze na 1213 cm^{-1} ukazuje na kemisorpciju kroz $\text{CH}_2\text{-Cl}$ skupinu.

Neki rezultati mogu se objasniti na isti način kao i kod DMMP, no potrebno je više istraživanja na tom području dekontaminacije i daljnje analize sorpcijskih mehanizama za 2-CEES.

Temeljem rezultata iz **Tablice 14** i rezultata rada Karotea i suradnika te Saltera, Owensa i Shanona [15, 59] predložen je reakcijski mehanizam sorpcije 2-CEES i prikazan na **Slici 66**.



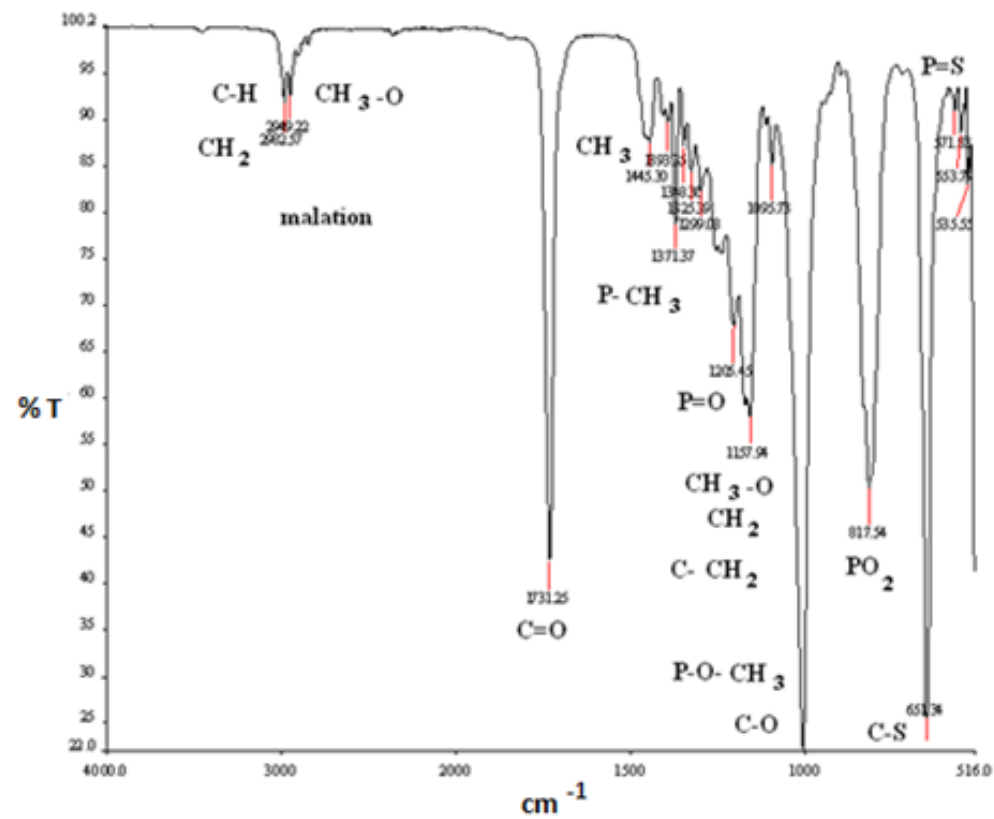
Slika 66. Sorpcijski mehanizam za 2-CEES na metalnim oksidima i zeolitu [15, 59]

4.4.3. FTIR spektrometrija u sorpciji malationa

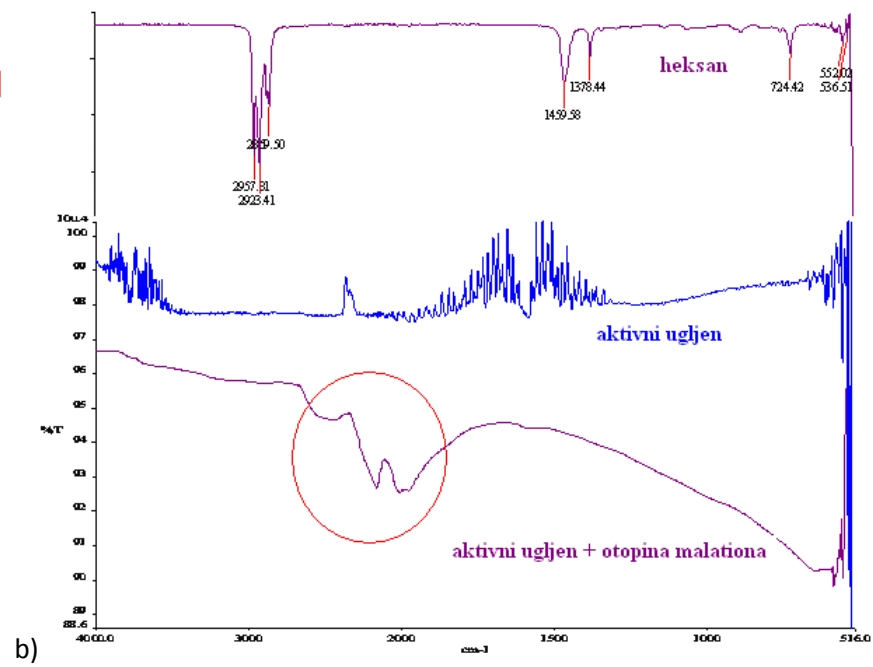
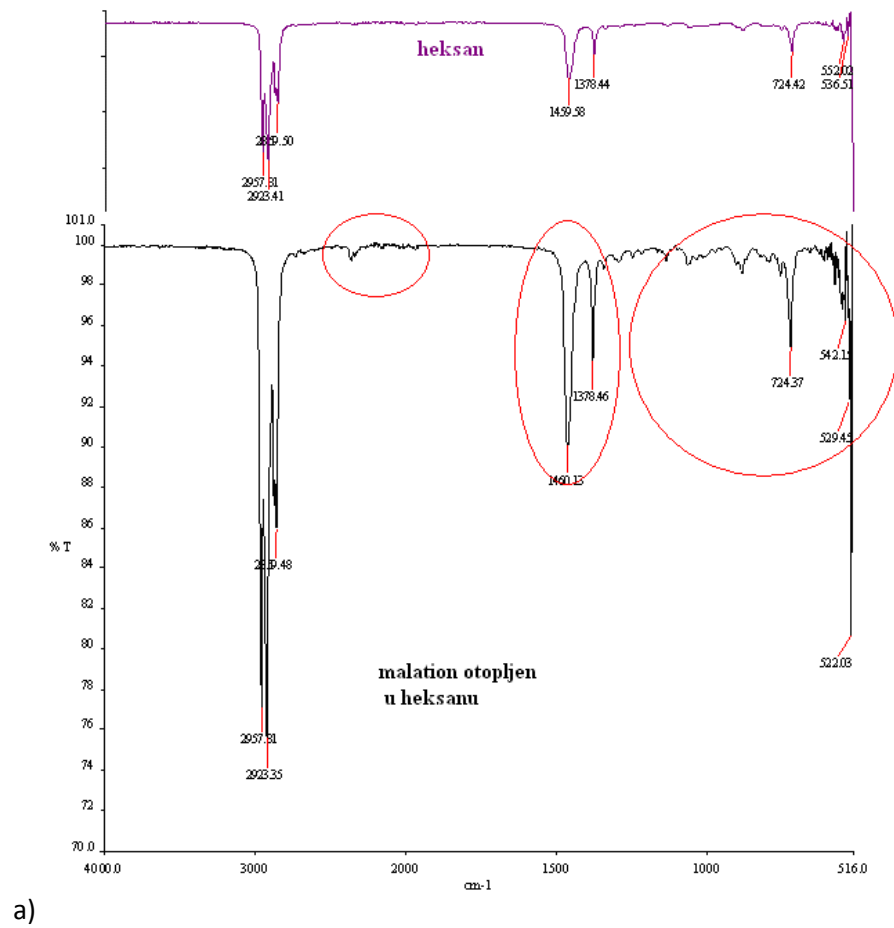
Dobiveni rezultati za malation slažu se s rezultatima koji su dobiveni kromatografskom analizom te potvrđuju tako dobivene rezultate. Može se smatrati da dolazi do značajne dekompozicije malationa jer gotovo kod svih sorbensa dolazi do pojave novih vrpca koje nisu karakteristične ni za čisti malation ni za otapalo. Pojava vrpca za P-H i P-OH skupinu koje nisu prisutne u čistom malationu ukazuju na mogući mehanizam sorpcije i dekompozicije malationa na upotrebljenim sorbensima. Samo čisti sorbensi metalnih oksida i klinoptilolita ukazuju na pojavu više od dviju novih vrpca. Kod aluminijevog, magnezijevog, cinkovog i titanijevog oksida ukazuje se na mehanizam sorpcije preko P-O- CH_3 veze što je očekivano jer postoje dvije takve skupine u malationu (**Tablica 15.**). Najznačajniju promjenu spektra vidimo kod cinkovog oksida što je sličan rezultat kao i kod sorpcije DMMP-a. U području otiska prsta samo kod cinkovog oksida dolazi do značajnije promjene spektra

kod tretiranog sorbensa s otopinom malationa što se opet slaže s rezultatima koji su dobiveni i kod IR spektara sorbensa tretiranih otopinom DMMP-a. FTIR analiza ukazuje na značajan sorpcijski potencijal cinkovog oksida, ali ti se rezultati ne poklapaju s kromatografskom analizom koja pokazuje da cinkov oksid spada među slabije sorbense u sorpciji organofosfornih spojeva (DMMP i malation) od drugih korištenih sorbensa.

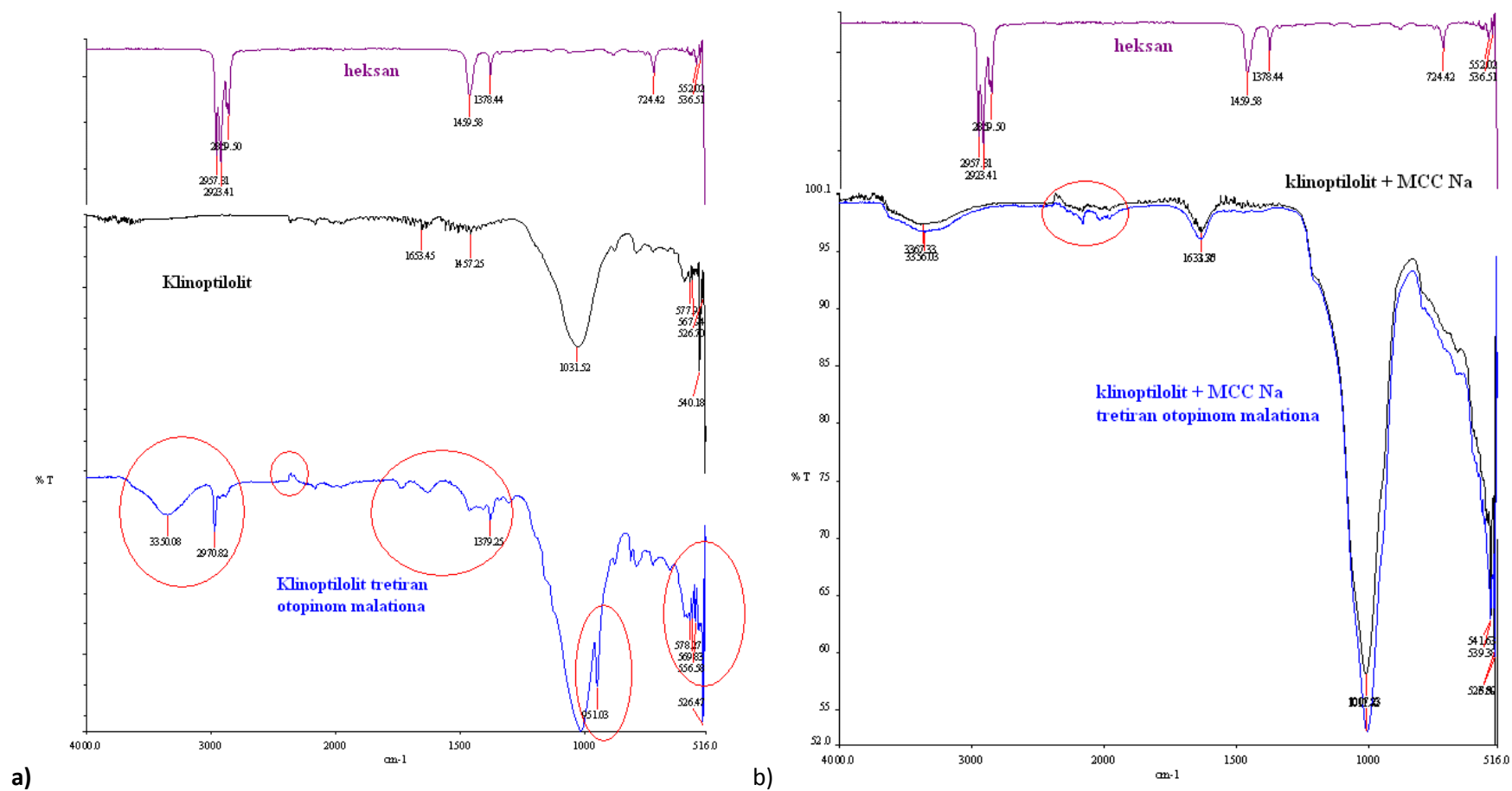
FTIR spektar malationa (**Slika 67.**) sukladan je njegovoj složenoj kemijskoj građi pa na oko 3000 cm^{-1} (2949 i 2982) dolazi do sorpcije alkilnih i eterskih grupa i pojavu vibracija istezanja C–H, C–H₂ i CH₃–O skupina. Vrlo jaki intenzitet vrpce je na 1731 cm^{-1} koja ukazuje na vibracije C=O skupine što je očekivano. U području od 1450 do 1350 cm^{-1} pojavljuju se slabe vrpce koje ukazuju na vibracije metilnih i etilnih skupina u molekuli. Oko 1200 cm^{-1} pojavljuju se srednje intenzivne vrpce koje ukazuju na vibracije P=O skupine, iako nema P=O skupine u molekuli, moguće da je došlo do djelomične razgradnje početne molekule. Na oko 1150 cm^{-1} pojavljuju se relativno jake vrpce koje ukazuju na vibracije metoksi skupine što je očekivano jer postoje dvije takve skupine u molekuli. Na oko 1000 cm^{-1} pojavljuju se jako intenzivne vrpce koje ukazuju na vibracije C–O i P–O–CH₃ što je isto očekivano jer postoje po dvije od svake skupine u molekuli. Na 817 cm^{-1} postoji jaki intenzitet vrpce koja ukazuje na vibracije P–O₂ skupine, a na 650 cm^{-1} postoji također vrlo jaki intenzitet vrpce koja ukazuje na vibracije C–S skupine. Na $530\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ postoje vrpce slabijeg intenziteta koje ukazuju na vibracije P=S skupine (**Slika 67.**). Na temelju tih i literaturnih podataka može se zaključiti da je područje između 940 i 2000 cm^{-1} odlučujuće za određivanje malationa [147]. Može se primjetiti da dobiveni spektar vrlo dobro opisuje kemijsku strukturu malationa. Kod spektra malationa otopljenog u *n*-heksanu (**Slika 68.**) vidljivo je da su dominantne vrpce heksana.



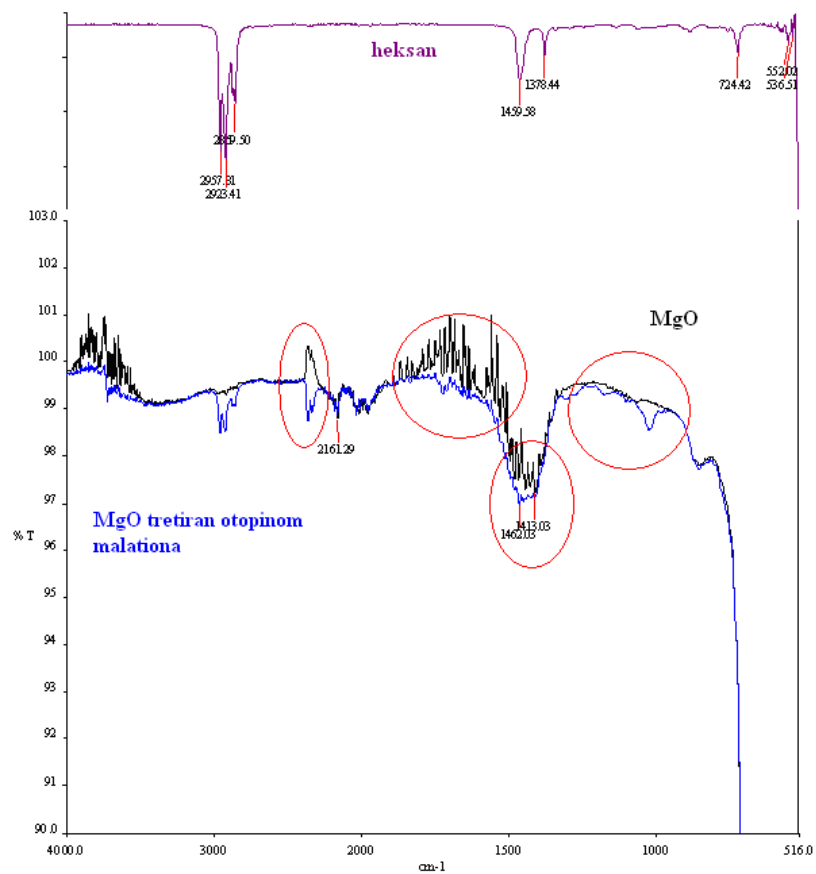
Slika 67. FTIR spektar čistog tekućeg malationa s vrpcama funkcionalnih skupina



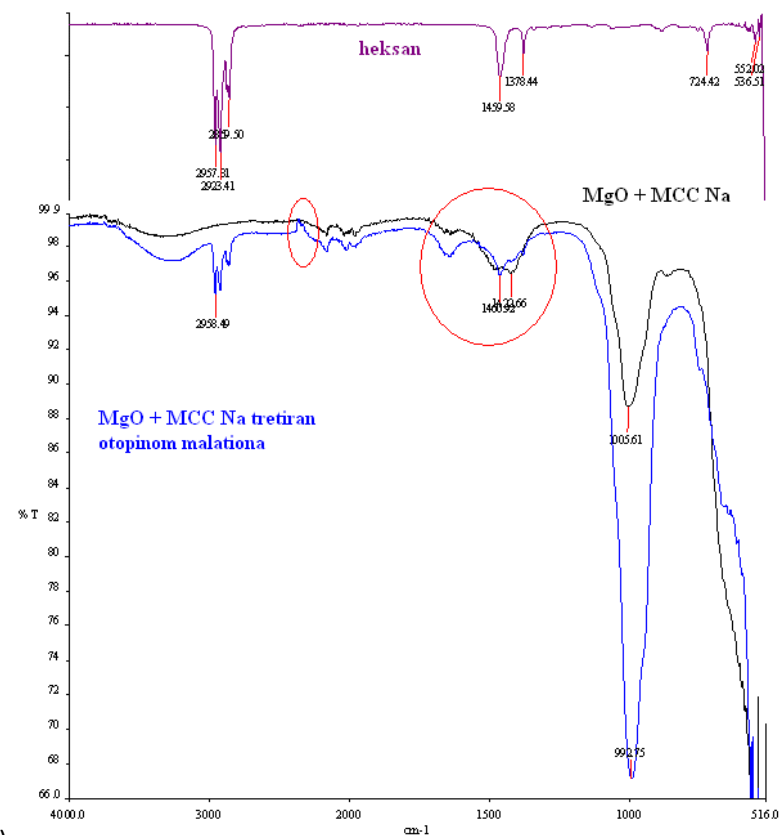
Slika 68. FTIR spektri a) heksana i otopine malationa u heksanu i b) aktivnog ugljena netretiranog i tretiranog otopinom malationa



Slika 69. FTIR spektri a) klinoptilolita i b) smjese klinoptilolita i MCC Na, netretiranih i tretiranih otopinom malationa

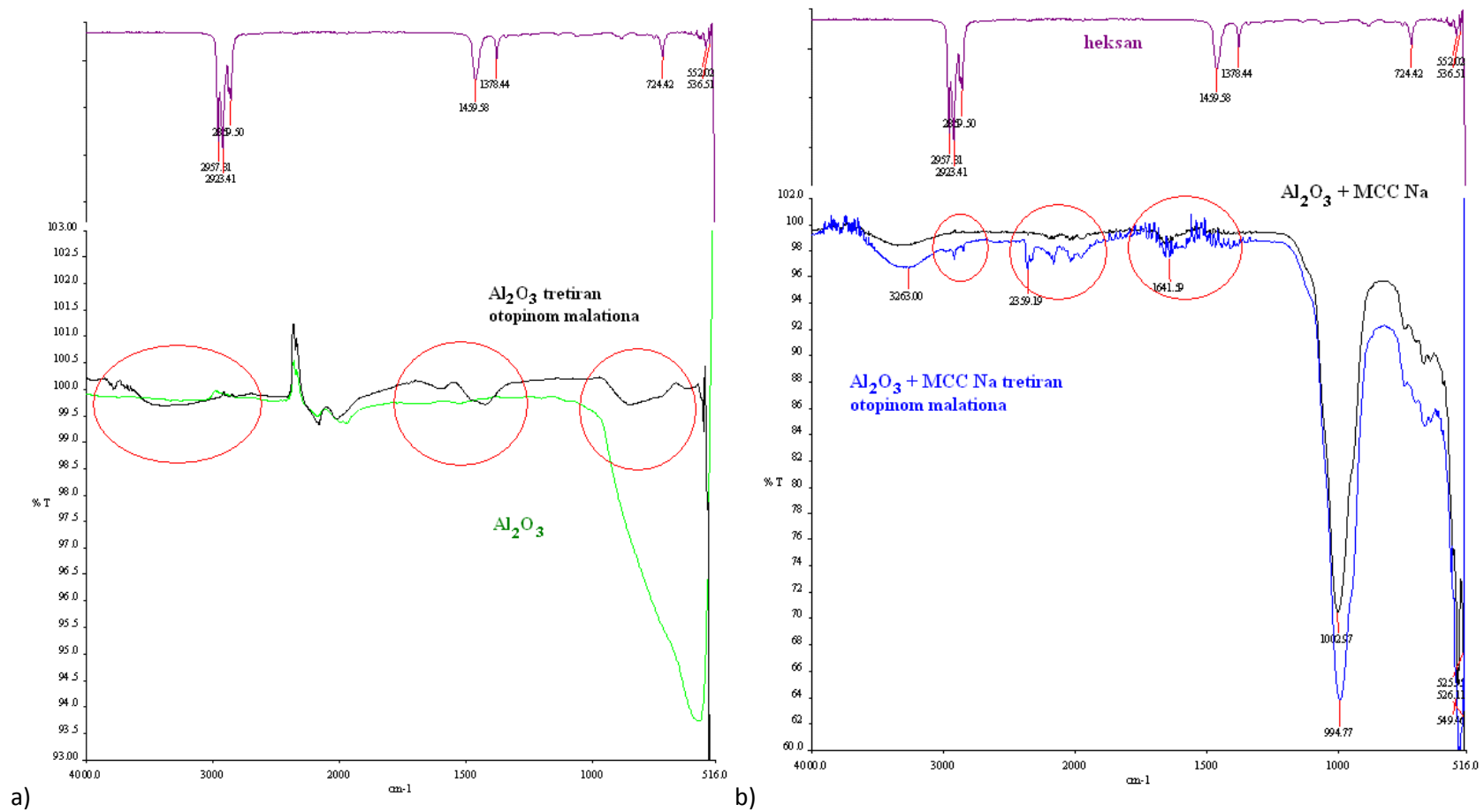


a)

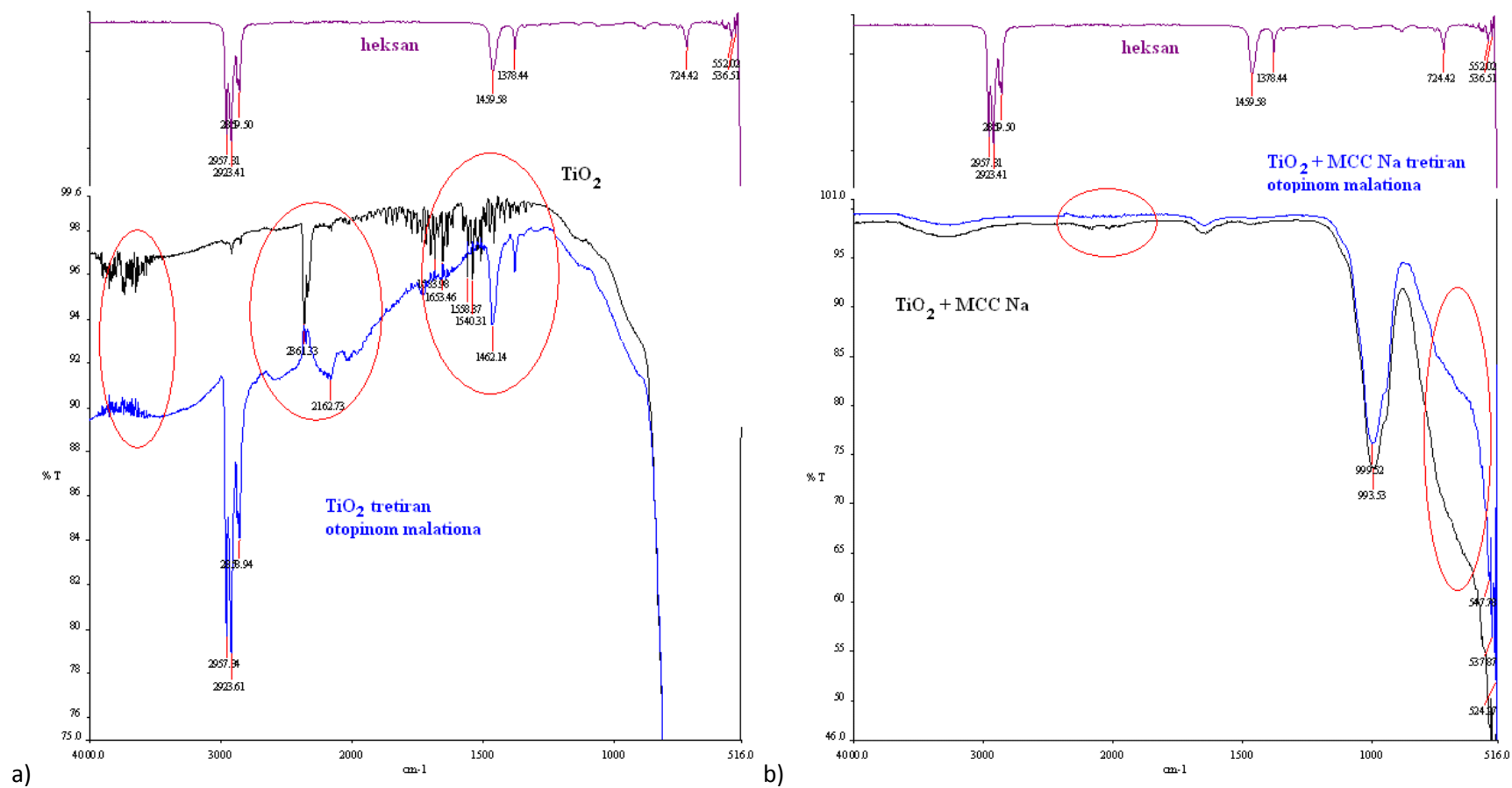


b)

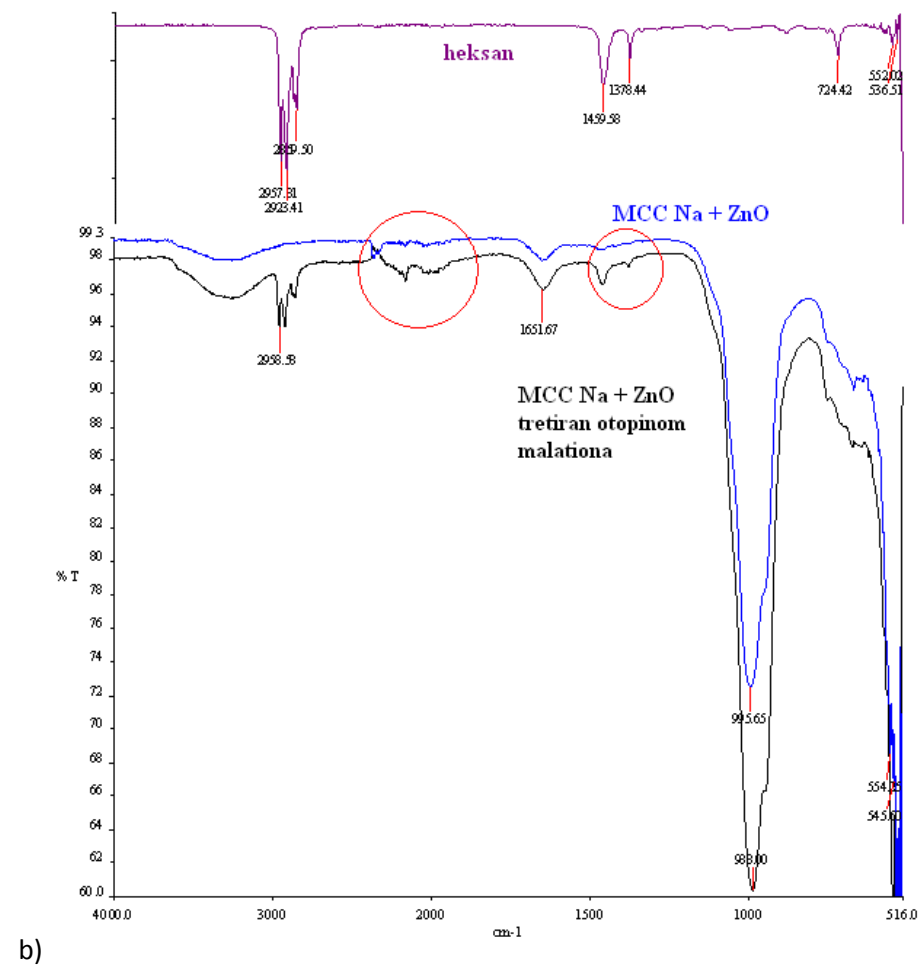
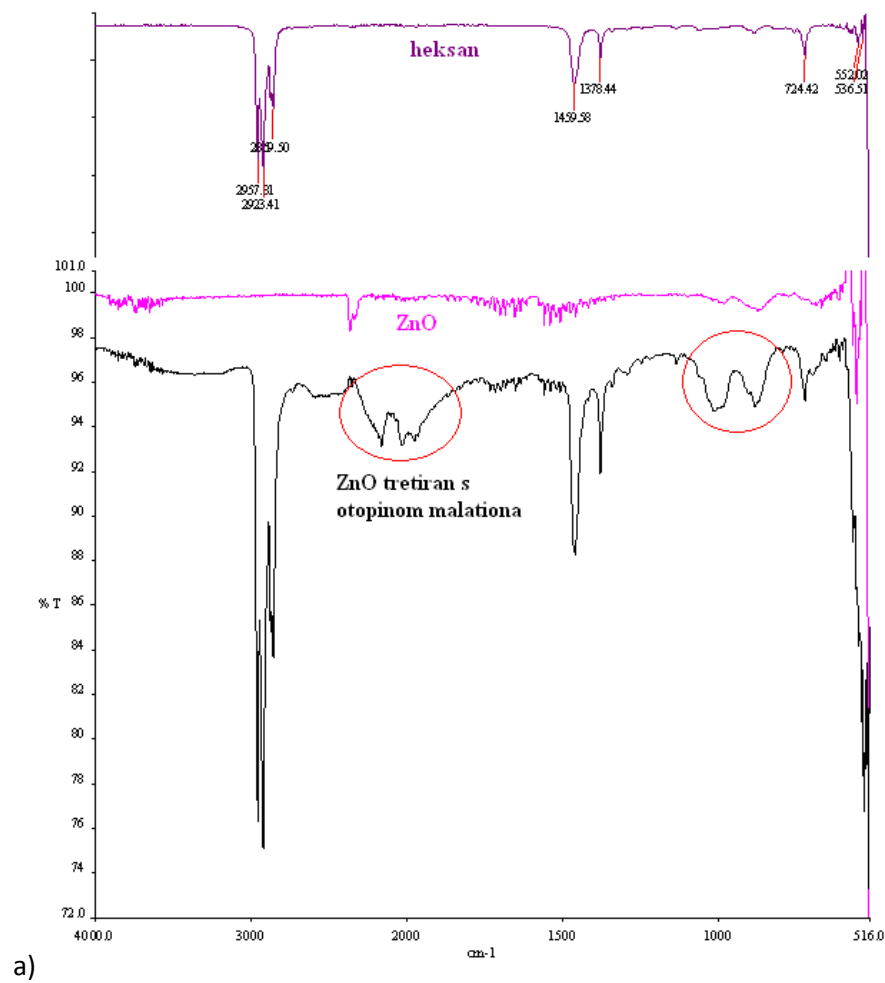
Slika 70. FTIR spektri a) MgO i b) MgO + MCC Na, netretiranih i tretiranih otopinom malationa



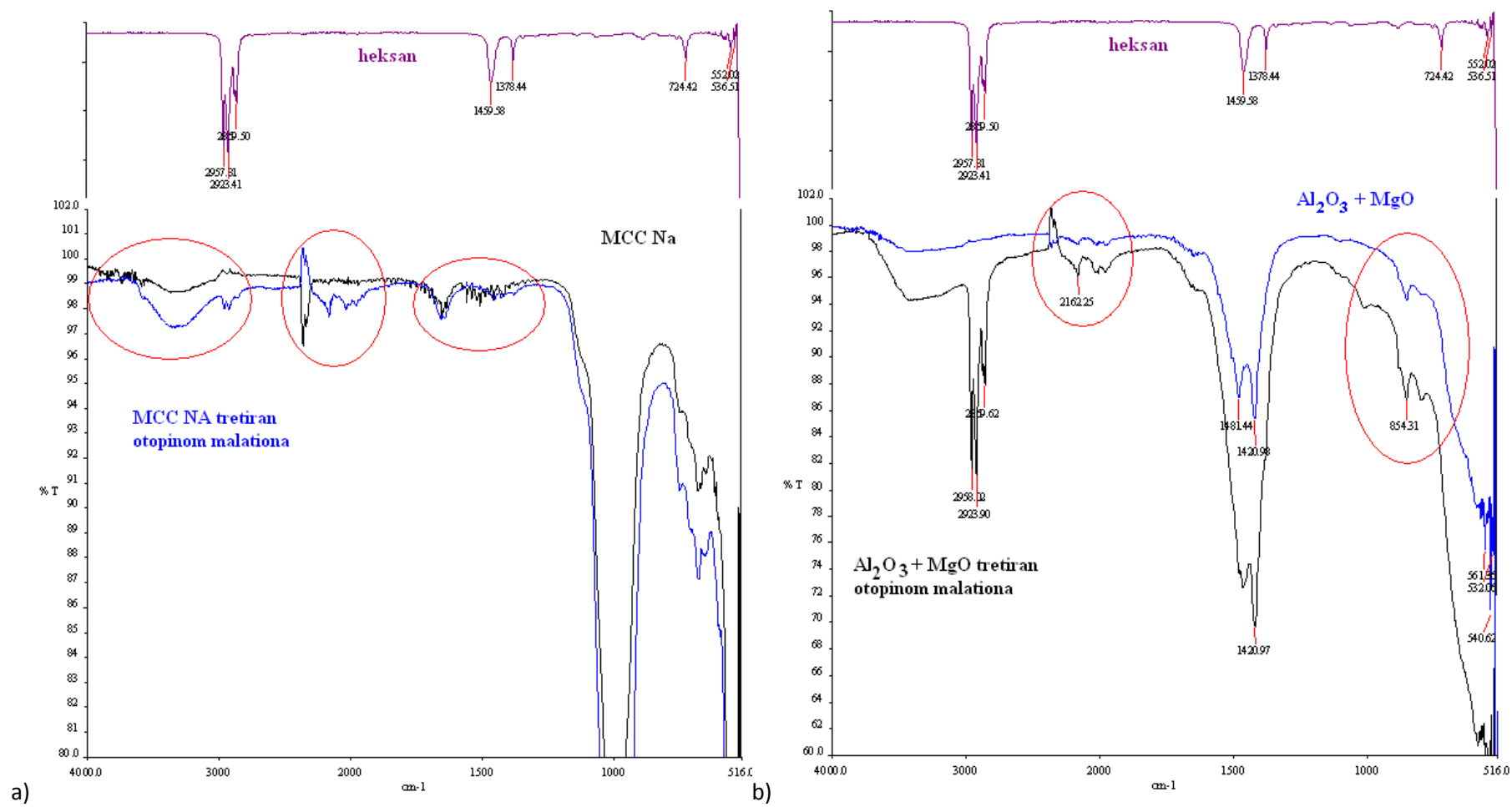
Slika 71. FTIR spektri a) Al_2O_3 i b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$, netretiranih i tretiranih otopinom malationa



Slika 72. FTIR spektri a) TiO_2 i b) $\text{TiO}_2 + \text{MCC Na}$, netretiranih i tretiranih otopinom malationa



Slika 73. FTIR spektri ZnO i ZnO+ MCC Na, netretiranih i tretiranih otopinom malationa



Slika 74. FTIR spektri a) MCC Na i b) smjese Al_2O_3 i MgO , netretiranih i tretiranih otopinom malationa

Tablica 15. FTIR veze malationa na različitim sorbensima

Malation		Klino- ptilolit	Klino- ptilolit + MCC Na	MCC Na	MCC Ca	MgO	MgO + MCC Na	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + MCC Na	TiO ₂	TiO ₂ + MCC Na	ZnO	ZnO+ MCC Na	Al ₂ O ₃ + MgO	Aktivni ugljen
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Vrpce														
3350	ν_s (OH)	3350		3350	3350										
2996	ν_{as} (CH ₃ P)	2970						2980	2980						
2949	s (CH)														
2400	ν_s (PH)	2350	2350	2360	2355	2350	2360		2349	2361		2350	2350	2390	2350
2200	ν_s (POH)		2140	2145	2150	2169			2200	2162	2160	2155	2150	2162	2150
1731	s (C=O)	1730				1730		1641	1641						
1465	δ_{as} (CH ₃ O)					1462	1460			1462		1460	1460		
1420	δ_{as} (CH ₃ P)					1413	1422	1420							
1371	δ_{as} (CH ₃ P)	1379								1378	1378	1375	1375		
1157	ρ (CH ₃ O)											1150			
1090	δ (PH ₂)														
1020	ν_{as} (CO)					1015								1020	
910/898	ρ (CH ₃ P)														
830	ω (PH ₂)													825	
817	ν (PO ₂)							775				780			
785	ν (PO ₂)														
713	ν (PC)														
651	ν (CS)														
553	ν (P=S)	556						565							

ν –istezanje, δ – deformacija, ρ –njihanje, ν_{as} – antisimetrično, s – simetrično

Na **Slikama 68 do 72** crvenim krivuljama označena je pojava novih vrpce u sorbensima tretiranim organskom otopinom malationa. Kod spektra malationa otopljenog u *n*-heksanu vidimo velike promjene u samom spektru, nemamo više karakteristične vrpce za C=O skupinu na $1731,25\text{ cm}^{-1}$ koja je karakteristična za IR spektar malationa, vidi se jako slaba vrpca na oko 1000 cm^{-1} koja ukazuje na vibracije CO skupine, a za sam spektar malationa je vrlo intenzivna. Zapravo je ovdje slučaj da IR spektar heksana prekriva IR spektar malationa što ne iznenađuje jer je koncentracija heksana znatno viša od koncentracije malationa (**Slika 68.**). Postoji mogućnost da će i kod spektara sorbensa smetati spektar heksana u očitavanju rezultata iako se heksan ne bi trebao zadržati na sorbensima. Međutim, određena količina otapala svakako će zaostati u šupljinama sorbensa. Teško je razlučiti koliko će to utjecati na rezultate očitavanja spektra. Najbolje bi bilo propuštati čisti malation kroz sorbense, ali to nažalost nije bilo moguće zbog skupoće malationa.

FTIR spektri praškastih sorbensa koji su tretirani s malationom su snimljeni te su uspoređeni sa spektrom malationa kao čistog standarda. Svi spektri tretiranih sorbensa kao i spektar čistog standarda su u osnovi slični te nema očitih dokaza da je došlo do sorpcijske reakcije. Ipak postoje stanovite razlike u spektrima tretiranih sorbensa otopinom malationa i spektrima čistih praškastih sorbensa te su novo nastale vrpce dane u **Tablici 15.**

Kao što je vidljivo iz **Tablice 15** veze koje potječu od malationa su detektirane kod svih sorbensa. Iz reakcijskih spektara sorbensa i malationa kod većine sorbensa mogu se primjetiti dvije nove većinom vrlo slabe veze koje se mogu odrediti kao simetrično istezanje od P–H i P–OH veze (~ 2350 i $\sim 2150\text{ cm}^{-1}$). Može se reći da se vidi vezani malation kod većine sorbensa, a najintenzivnije kod aluminijevog oksida i klinoptilolita gdje je vidljiva vrpca na oko 1730 cm^{-1} što je karakteristična vrpca za simetrično istezanje C=O skupine (**Slike 69. i 70.**). Ta vrpca je najintenzivnija i kod čistog malationa.

Kod aktivnog ugljena vidi se samo pojava vrpce na 2000 do 2400 cm^{-1} (**Slika 68.**) što ukazuje na mehanizam sorpcije preko atoma fosfora jer te vrpce ukazuju na vibracije P–H i P–OH skupina. Kod aktivnog ugljena sorpcija malationa dešava se preko fosfinske skupine te se može zaključiti da dolazi i do kemisorpcije malationa preko metoksifosforilne skupine. Iako postoji samo jedan sorpcijski mehanizam on je vrlo jak te su i vrpce ili bolje rečeno vibracije u tom području vrlo intenzivne.

Kod klinoptilolita postoji nekoliko sorpcijskih mehanizama preko alkilnih skupina, P–CH₃ skupine, preko karbonilne skupine i slabo preko P=S skupine (**Slika 69.**). Smjesa prirodnog zeolita klinoptilolita i sintetskog zeolita MCC Na pokazuje mehanizam sorpcije kao i kod čistih sorbensa

jedino po intenzitetu znatno slabiji od intenziteta sorpcije na klinoptilolitu, a nešto jači nego je na sintetskom zeolitu što također potvrđuje kromatografske rezultate. Kod klinoptilolita postoji izražena pojava nastanka vrpce na 3350 cm^{-1} koje ukazuju na prisutnost OH skupine, a zanimljivo OH skupine nema ni u malationu ni u otapalu.

Kod magnezijevog oksida tretiranog s otopinom malationa pojavljuju se vrpce na 2350 cm^{-1} koje ukazuju na vibracije P–H skupine, ali ta vrpca može nastati i zbog apsorpcije CO_2 iz zraka. Na 2169 cm^{-1} pojavljuje se vrpca koja ukazuje na vibracije P–OH skupine, na 1730 cm^{-1} vrpca koja ukazuje na vibracije karbonilne skupine, na 1462 cm^{-1} pojavljuje se vrpca koja ukazuje na vibracije $-\text{OCH}_3$ skupine, na 1413 cm^{-1} su vibracije koje ukazuju na vibracije P– CH_3 skupine, te na 1015 cm^{-1} što ukazuje na vibracije C–O skupine (**Slika 70.**). Ovdje se pojavljuju vrpce karakteristične za malation što ukazuje na sorpciju malationa, a ne na njegovu razgradnju. Vrpce nisu jake te se ukazuje da sorpcija nije jaka što je u suprotnosti s rezultatima kromatografske analize. Vjerojatno je u slučaju magnezijevog oksida problem što kod njega nije pretežno slučaj selektivne sorpcije malationa već taj sorbens sorbira veliku količinu i cijelog uzorka dok ne dođe do zasićenja otapalom što utječe na selektivnu sorpciju malationa.

Kod smjese magnezijevog oksida i sintetskog zeolita dolazi do pojave slabih vrpce na 2350 , 1460 i 1422 cm^{-1} (**Slika 70.**).

Kod smjese aluminijevog oksida i sintetskog zeolita pojavljuju se slabe vrpce (**Slika 71.**) koje ukazuju na sorpcijski mehanizam na (1641 , 2200 , 2349 , 2980 cm^{-1}), intenzitet je znatno izraženiji nego u prijašnjim slučajevima smjesa sintetskog zeolita i metalnih oksida. Sorpcijski mehanizam sličan je kao i kod aktivnog ugljena te se on dešava većinom preko P–H i P–O– CH_3 skupina.

Aluminijev oksid tretiran s otopinom malationa ima pojačane vrpce na 2980 cm^{-1} koja ukazuje na vibracije C–H skupine, na 1641 cm^{-1} (**Slika 71.**) koja ukazuje na vibracije karbonilne skupine, na 1420 cm^{-1} koja ukazuje na vibracije P– CH_3 skupine na 775 cm^{-1} što ukazuje na vibracije metilne skupine, na 565 cm^{-1} što ukazuje na vibracije P=O skupine. Vrpce nisu oštre već su razvučene i relativno velike što ukazuje na jaku sorpciju u navedenim područjima.

Kod smjese titanijevog oksida i sintetskog zeolita gotovo da nemamo pojavu vrpce koje bi ukazivale na pojavu sorpcije (**Slika 72.**), jedino se pojavljuju vrlo slabe vrpce na oko 2200 cm^{-1} što ukazuje na mogućnost sorpcije preko metilfosfitne skupine. Ovi rezultati također su u skladu s rezultatima kromatografske analize jer se ova smjesa pokazala kao slab sorbens malationa iz organske otopine.

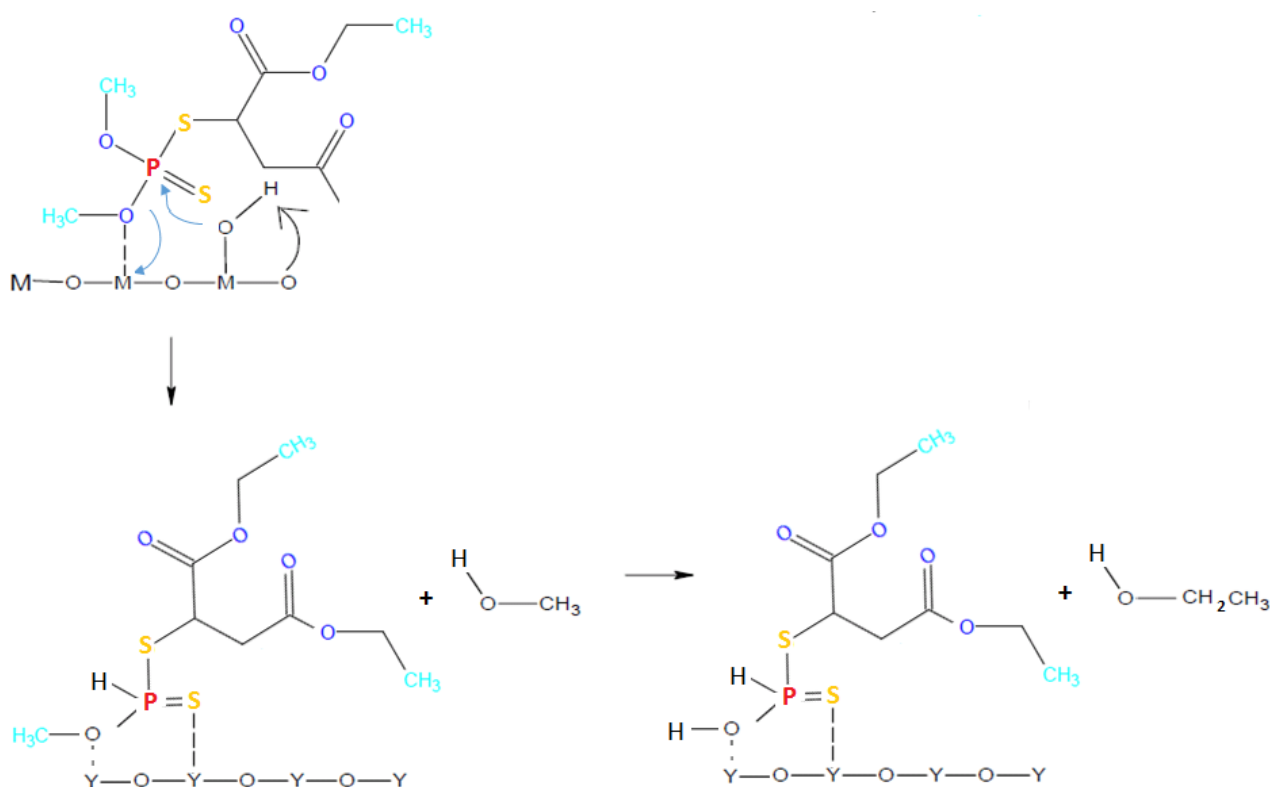
Titanijev oksid ukazuje na pojavu sorpcije malationa (**Slika 72.**) preko nekoliko sorpcijskih mehanizama, preko P–H i P–OH (2100 cm^{-1}) skupina kao i kod aktivnog ugljena, ali je intenzitet vibracija vrlo slab što podupire rezultate kromatografske analize koja pokazuje da titanijev oksid nije jak sorbens malationa iz organske otopine. Vibracije metoksi skupine (1460 cm^{-1}) i metilfosfitne skupine (1378 cm^{-1}) su pojačane što ukazuje na mogući sorpcijski mehanizam preko tih skupina. Vrpce na 2000 do 2163 cm^{-1} također mogu ukazivati na stvaranje kompleksa između titanija i CO skupine te također potvrditi razgradnju malationa na titanijevom oksidu.

Kod smjese cinkovog oksida i sintetskog zeolita (**Slika 73.**) postoji slučaj relativno slabe sorpcije preko metilfosfitne skupine (slaba vrpca na oko 1375 cm^{-1}), kao i slaba sorpcija preko metilne skupine (slaba vrpca na 1460 cm^{-1}) te slaba sorpcija preko metilfosfonitske skupine (slaba vrpca na oko 2200 cm^{-1}). Sve vrpce su relativno slabe što ukazuje na slabu sorpciju preko sva tri kemijska mehanizma što potvrđuje rezultate kromatografske analize.

Cinkov oksid ukazuje na pojavu sorpcije malationa preko nekoliko sorpcijskih mehanizama, preko P–H i P–OH skupina kao i kod aktivnog ugljena, preko metilne skupine te preko karbonilne i P–O–CH₃ skupina te preko PO₂ skupine. Intenziteti vibracija koji ukazuju na sorpciju nisu jaki što podupire dobivene rezultate kromatografske analize. Slabe vrpce koje su nastale u području od 2000 do 2150 cm^{-1} karakteristične su za stvaranje kompleksa cinka s CO skupinom, iako tih vrpce nema kod malationa, što dodatno ukazuje da je došlo do razgradnje malationa na cinkovom oksidu (**Slika 73.**).

Kod sintetskog zeolita MCC Na javlja se relativno slabi intenzitet vrpce na području vibracija C–H skupine kao i kod P–H i P–O–CH₃ (**Slika 74.**) što je sličan mehanizam kao i kod aktivnog ugljena, ali po intenzitetu znatno slabiji, što odgovara rezultatima dobivenima u kromatografskoj analizi, sorpcija malationa je znatno slabija kod MCC-a u obje forme, nego što je intenzitet sorpcije malationa iz organske otopine na klinoptilolitu. Kod sintetskih zeolita imamo i pojavu OH vrpce što može ukazivati na mehanizam sorpcije.

Temeljem podataka iz **Tablice 15** kao i literaturnih podataka [147] predloženi mehanizam sorpcije malationa na metalnim oksidima prikazan je na **Slici 75.**



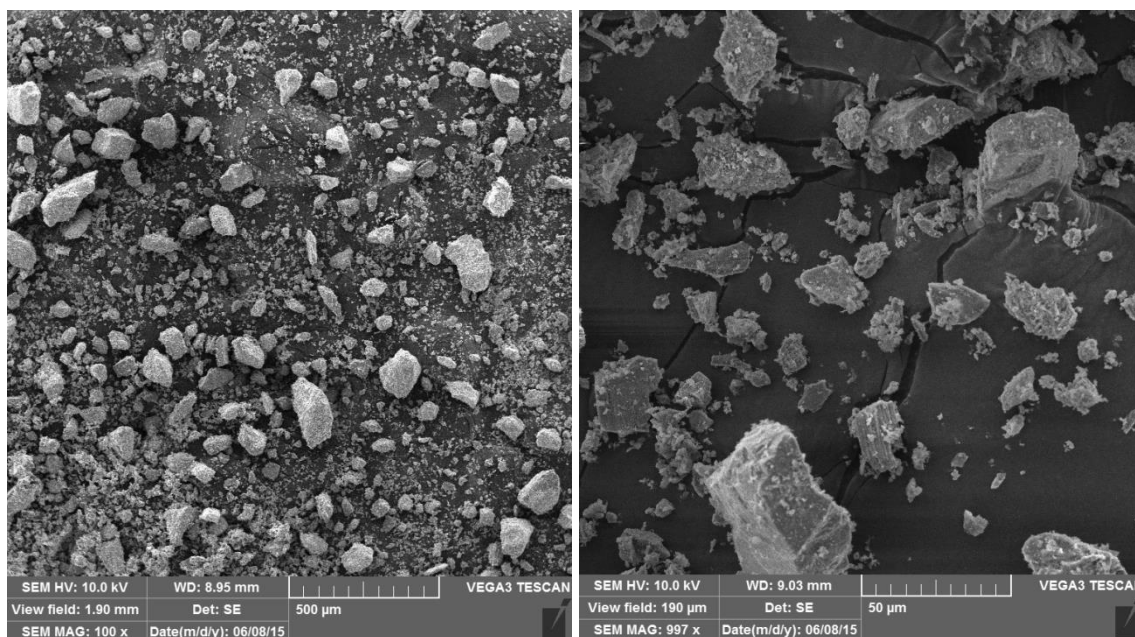
Slika 75. Mogući mehanizam sorpcije malationa na istraživanim sorbensima

4.5. RAMANOVA SPEKTROMETRIJA

Snimanja Ramanovog spektra čistih standarda DMMP, 2-CEES i malationa i sorbensa koji su bili tretirani navedenim spojevima (na 785 i 532 nm) nisu prouzročila Ramanov pomak. Uz razloge poput toga da je spektralna analiza sorbensa poput $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO i njihove smjese bila onemogućena zbog jake fluorescencije javljale su se i znatne smetnje u području interesa gdje su očekivane veze u analitu. Međutim, najvjerojatniji razlog izostanka Ramanovog pomaka je taj da korištena Ramanova spektrometrija nema dovoljnu osjetljivost za detekciju niskih koncentracija DMMP, 2-CEES i malationa ili njihovih razgradnih produkata. Ako se to uzme u obzir bilo bi potrebno korištenje osjetljivije tehnike poput površinski pojačane Ramanove spektrometrije (engl. *Surface-Enhanced Raman spectrometry*, SERS) [149].

4.6. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

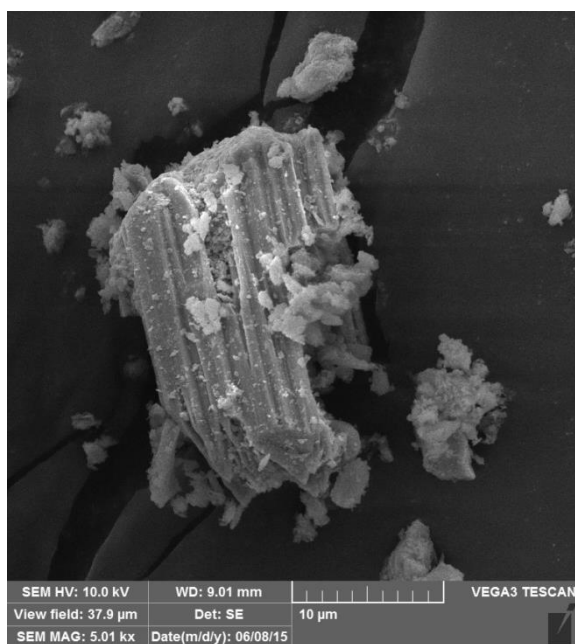
Pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) željelo se pokazati površinu korištenih sorbensa te vizualno dočarati kako oblik i struktura površine i pora sorbensa utječe na sorpciju DMMP-a i 2-CEES-a. Kako se nažalost nije moglo koristiti SEM uređaj koji omogućuje znatno veća uvećanja nakon tretiranja s DMMP ili s 2-CEES nisu se vidjele takve promjene na površini sorbensa koje bi omogućile uočavanje sorpcijskog mehanizma. Korišteno je uvećanje od 100, 1000 i maksimalno 5000 puta veće od realnog. Međutim, bilo je i za očekivati da će tako dobivene informacije o površini čistih i tretiranih sorbensa više ukazivati na promjene koje se događaju u izgledu sorbensa te kako površina i struktura pojedinog sorbensa utječe na djelotvornost i mehanizam sorpcije. Sorpcija malationa na istraživanim rezultatima nije istraživana pomoću ove tehnike jer se radilo o koncentraciji malationa (25 mg/L) te nije moguće vidjeti sorpcijske mehanizme na tim koncentracijskim područjima s raspoloživim uvećanjima.



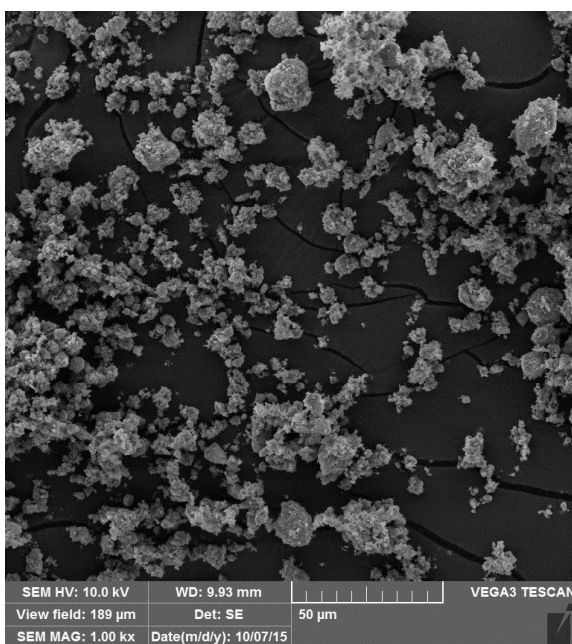
a) Klinoptilolit (100 ×)

b) Klinoptilolit (1000 ×)

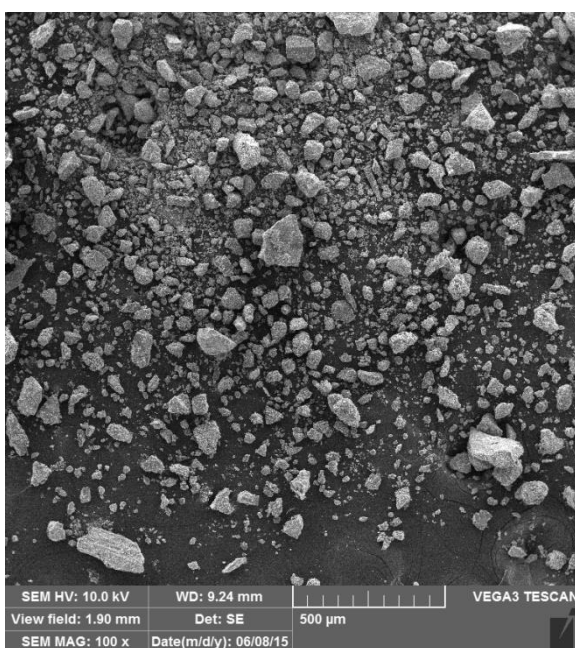
Slika 76. SEM slike različitih uvećanja sorbensa klinoptilolita



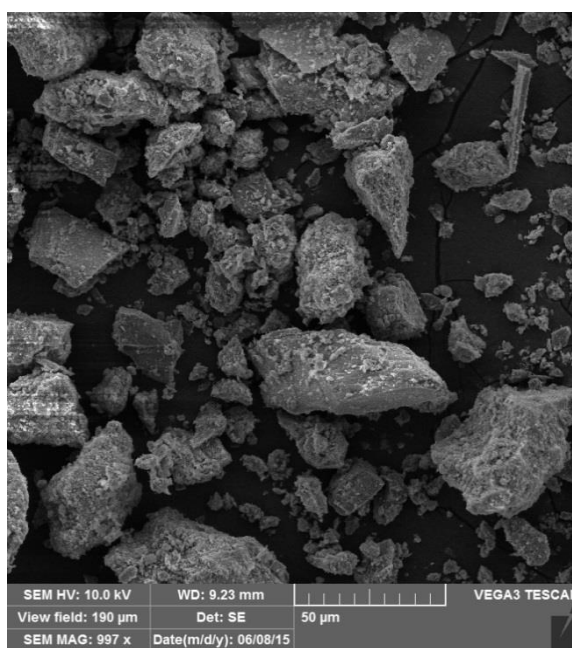
c) Klinoptilolit (5000 ×)



d) Klinoptilolit + MCC Na (1000 ×)

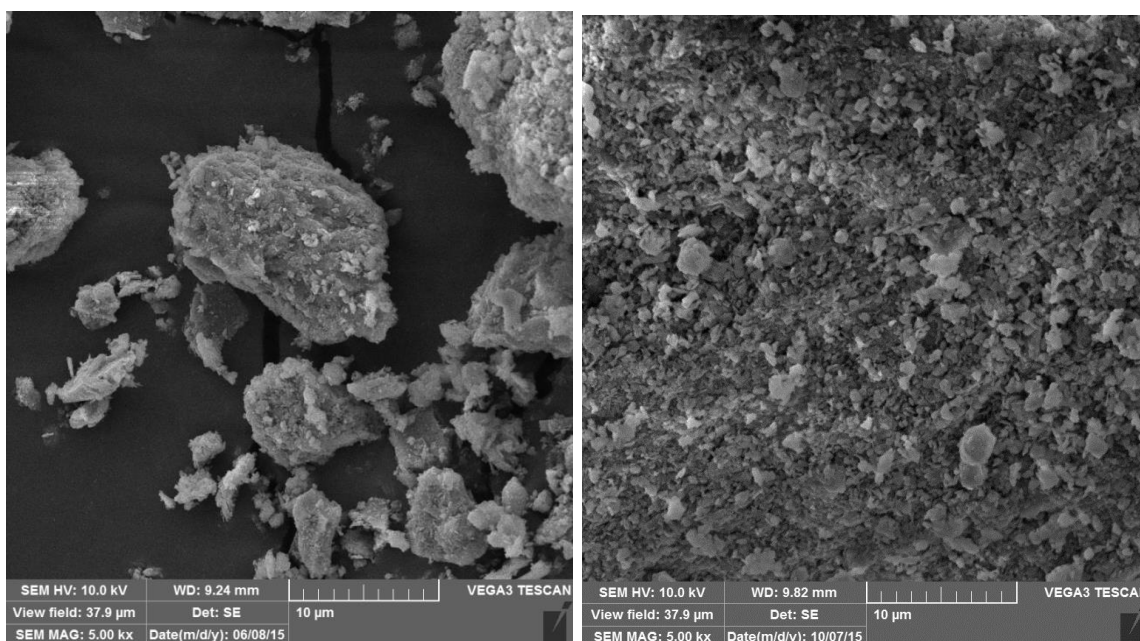


e) Klinoptilolit + DMMP (100 ×)



f) Klinoptilolit + DMMP (1000 ×)

Slika 76. SEM slike različitih uvećanja sorbensa klinoptilolita [nastavak]

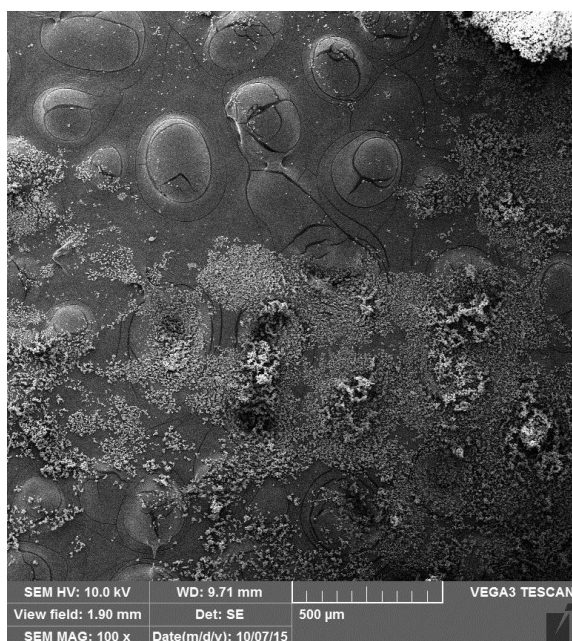


g) Klinoptilolit + DMMP (5000 ×)

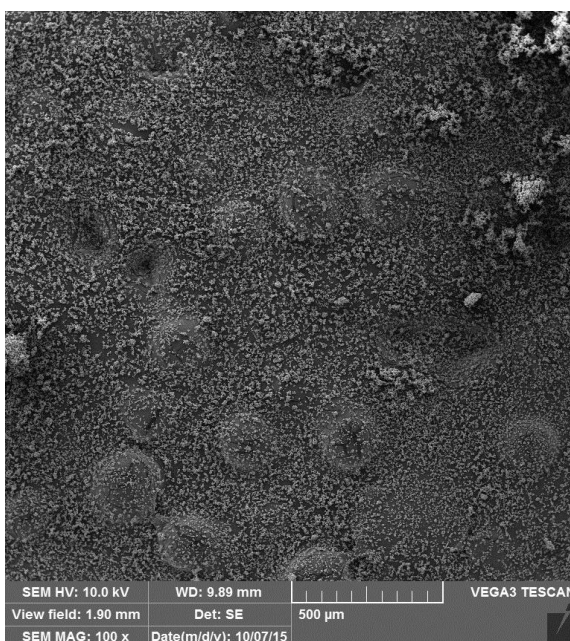
h) Klinoptilolit + MCC Na (5000 ×)

Slika 76. SEM slike različitih uvećanja sorbensa klinoptilolita [nastavak]

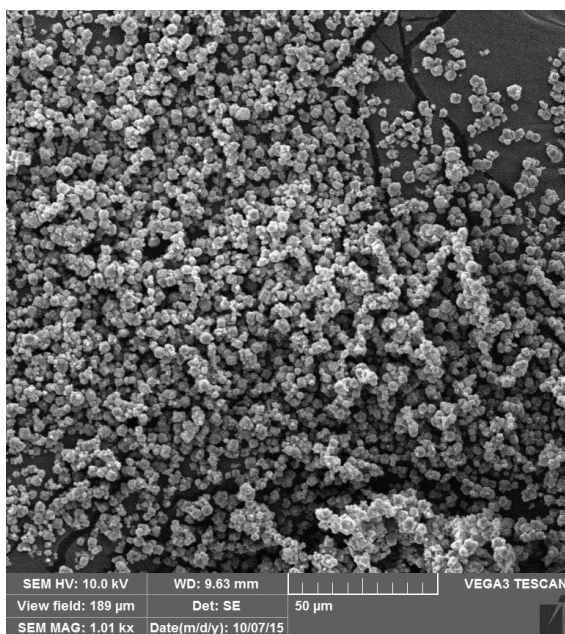
Klinoptilolit je svjetlo žučkasto-zeleni fini prah čije su čestice bitno različitih veličina od 3 μm do 60 μm . Nisu pravilne geometrijske građe, što je vidljivo pod mikroskopom, a ukazuje da je ovaj sorbens dobiven mljevenjem vulkanskih stijena izvađenih s nalazišta u Donjem Jesenju. Kod uzorka klinoptilolita tretiranog s organskom otopinom DMMP (**Slika 76.-d**), vidimo da su čestice u prosjeku veće nego kod netretiranog uzorka (**Slika 76.-b**) što znači da je došlo do stvaranja koaguliranih čestica, ali ne u takvoj mjeri da bi nastali veliki koagulati.



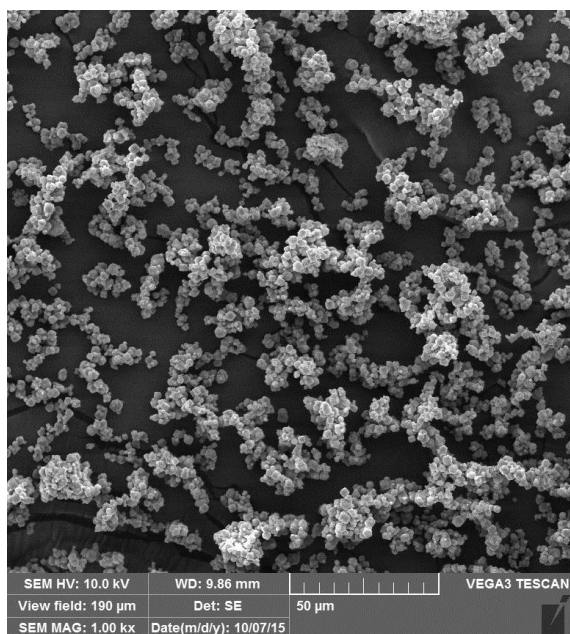
a) MCC Na (100 ×)



b) MCC Ca (100 ×)

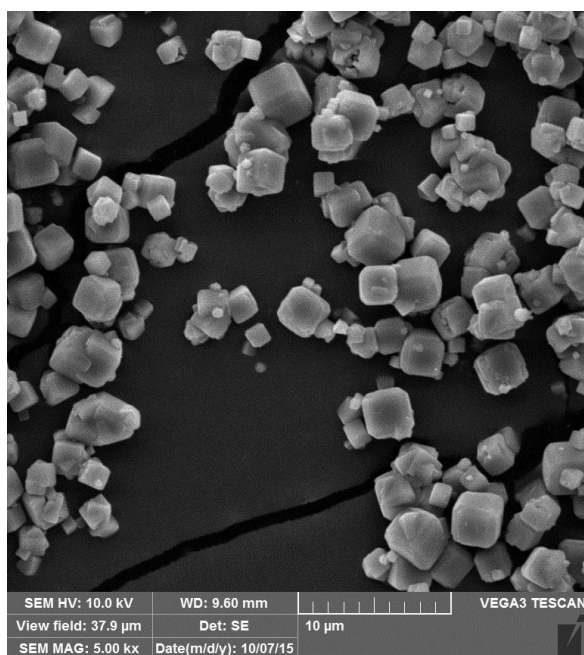


c) MCC Na (1000 ×)

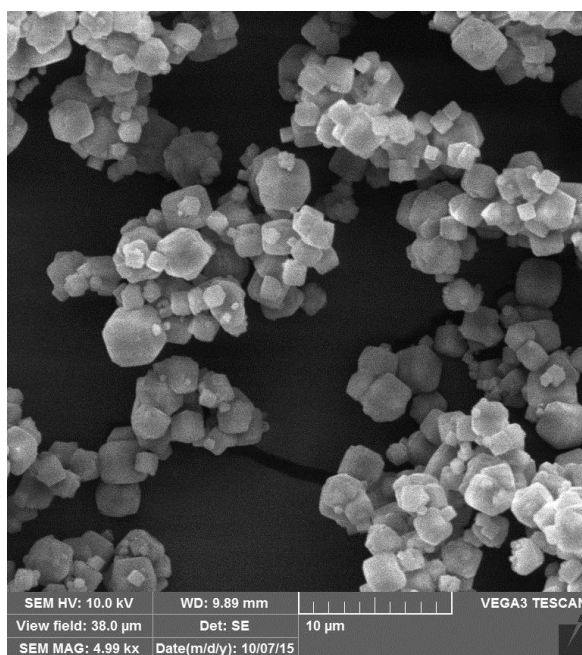


d) MCC Ca (1000 ×)

Slika 77. SEM slike različitih uvećanja sorbensa MCC Na i MCC Ca



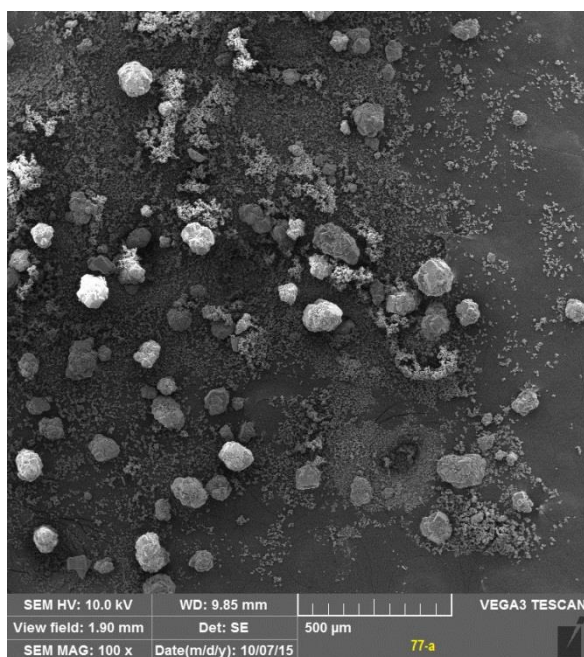
e) MCC Na (5000 ×)



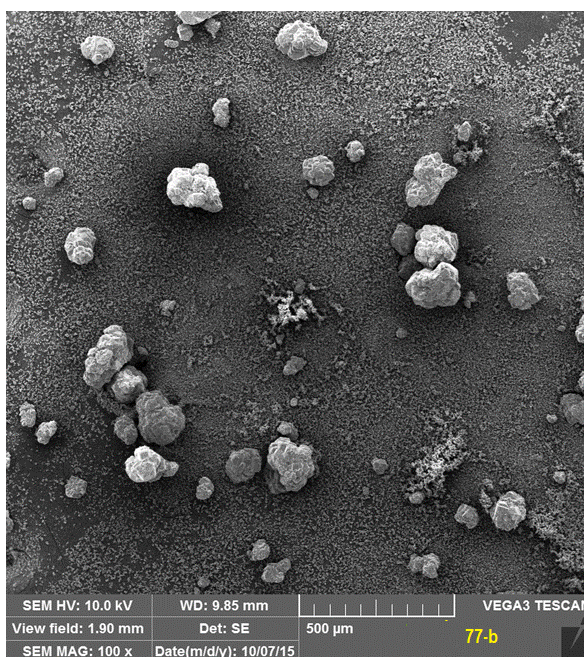
f) MCC Ca (5000 ×)

Slika 77. SEM slike različitih uvećanja sorbensa MCC Na i MCC Ca [nastavak]

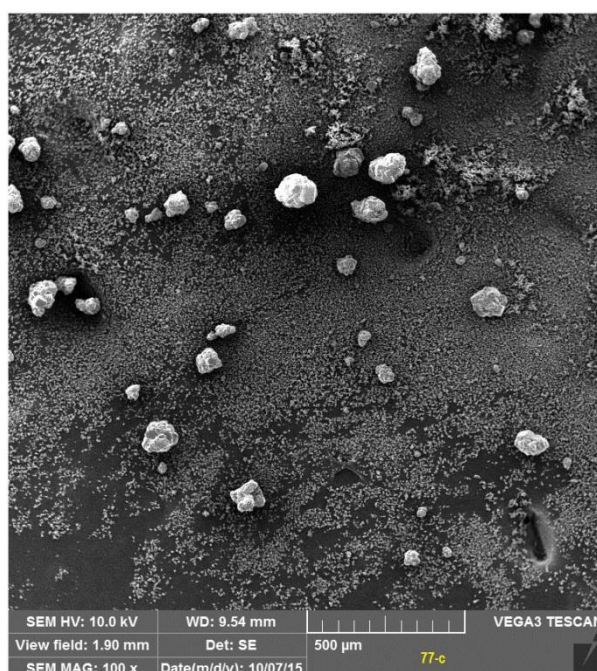
Kod sintetskog zeolita u obje forme natrijevoj i kalcijevoj (**Slike 77.-a, b, c, d, e, f**) vidimo istu pravilnu strukturu, kubnog oblika, prosječne duljine brida od oko 1,5-4 μm . Inače sintetski zeolit je bijeli, fini prah.



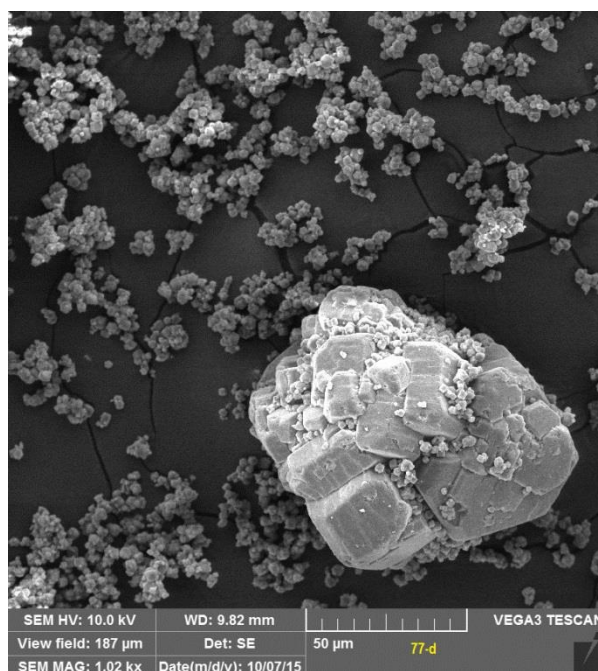
a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$ (100 ×)



b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na} + 2\text{-CEES}$ (100 ×)



c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na} + \text{DMMP}$ (100 ×)

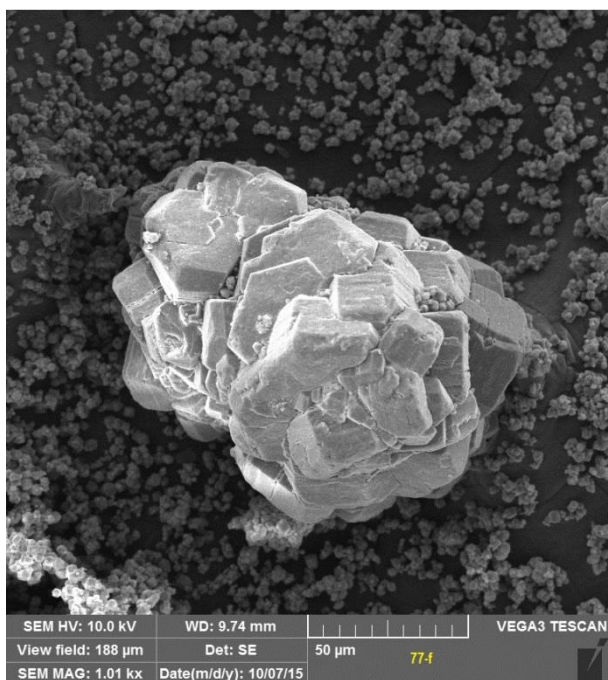


d) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$ (1000 ×)

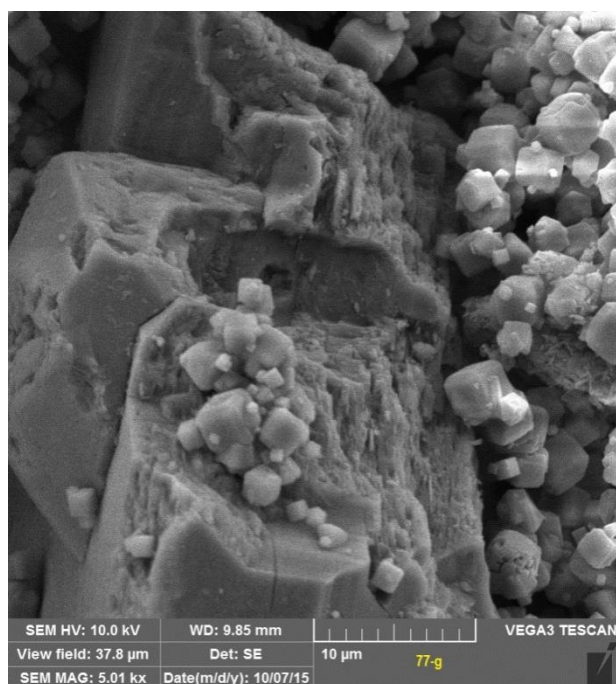
Slika 78. SEM slike različitih uvećanja sorbensa $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$



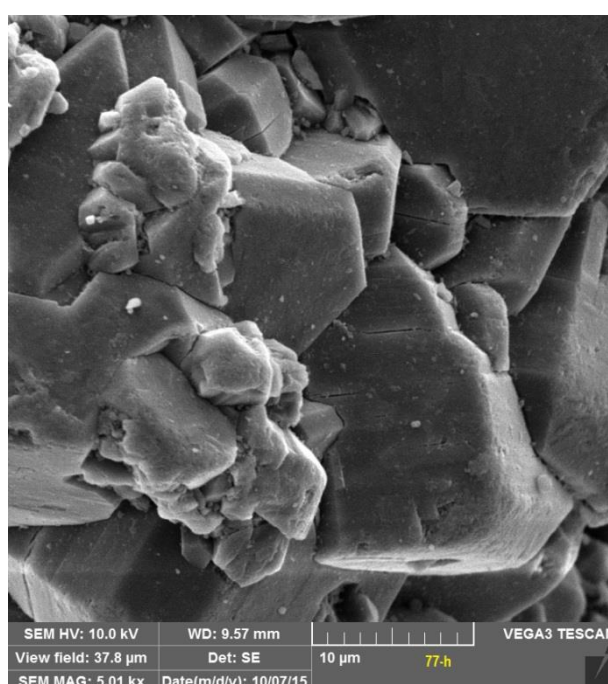
e) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na} + 2\text{-CEES}$ (1000 ×)



f) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na} + \text{DMMP}$ (1000 ×)

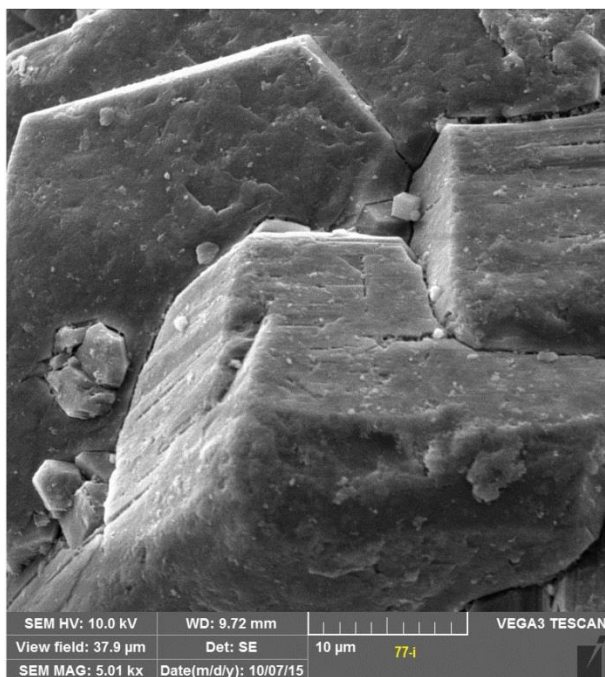


g) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$ (5000 ×)

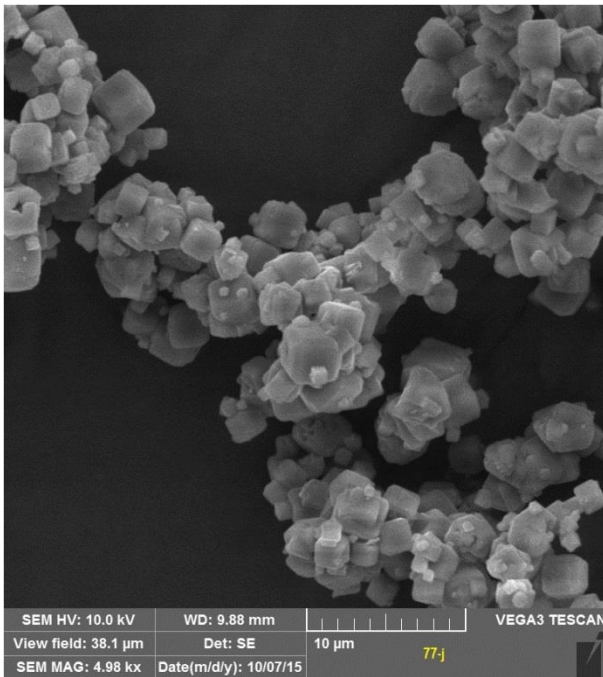


h) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na} + 2\text{-CEES}$ (5000 ×)

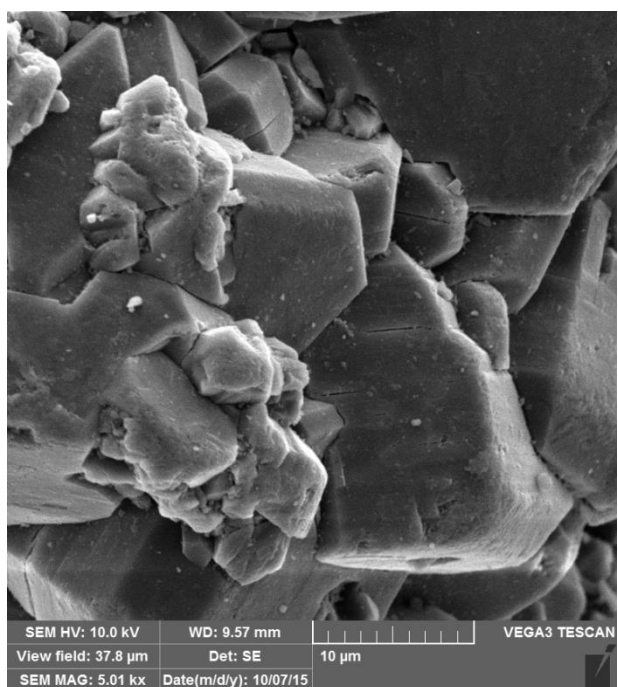
Slika 78. SEM slike različitih uvećanja sorbensa $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$ [nastavak]



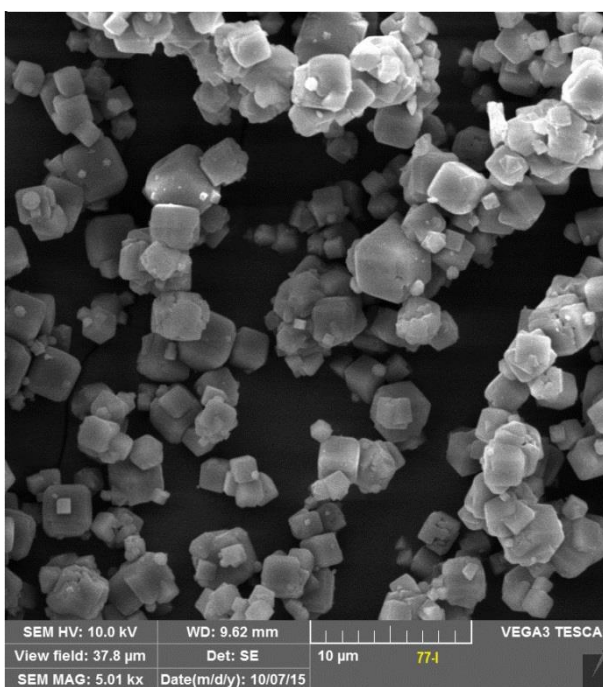
i) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na} + \text{DMMP}$ (5000 ×)



j) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$ (5000 ×)



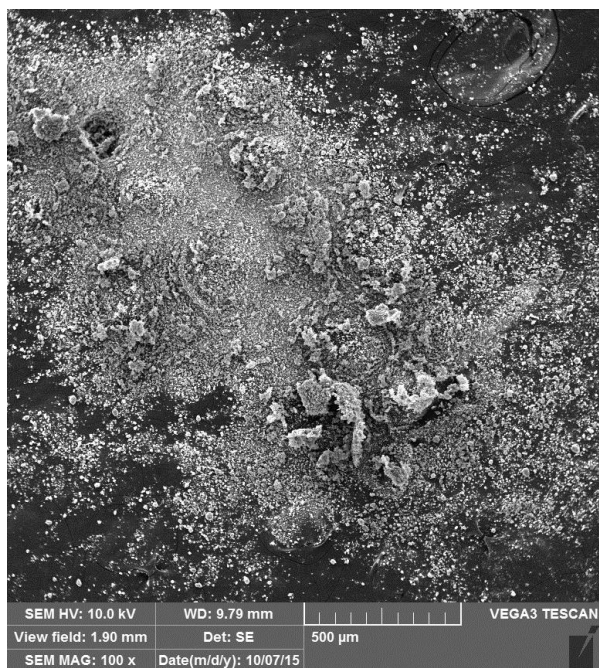
k) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na} + 2\text{-CEES}$ (5000 ×)



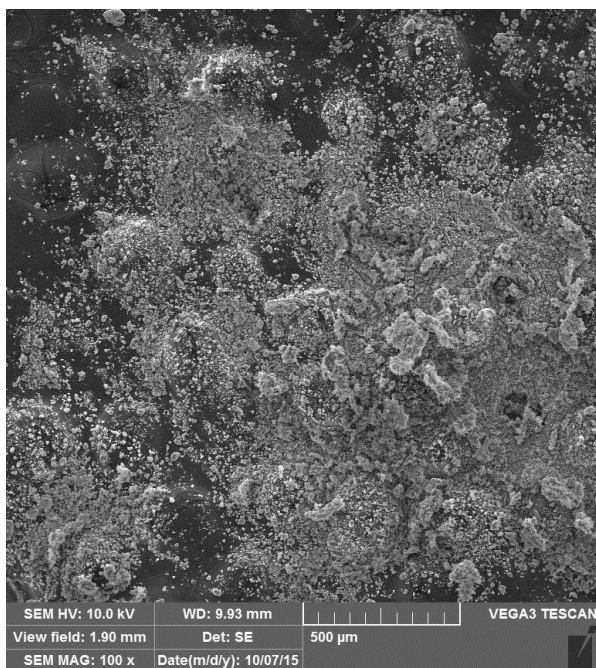
l) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na} + 2\text{-CEES}$ (5000 ×)

Slika 78. SEM slike različitih uvećanja sorbensa $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MCC Na}$ [nastavak]

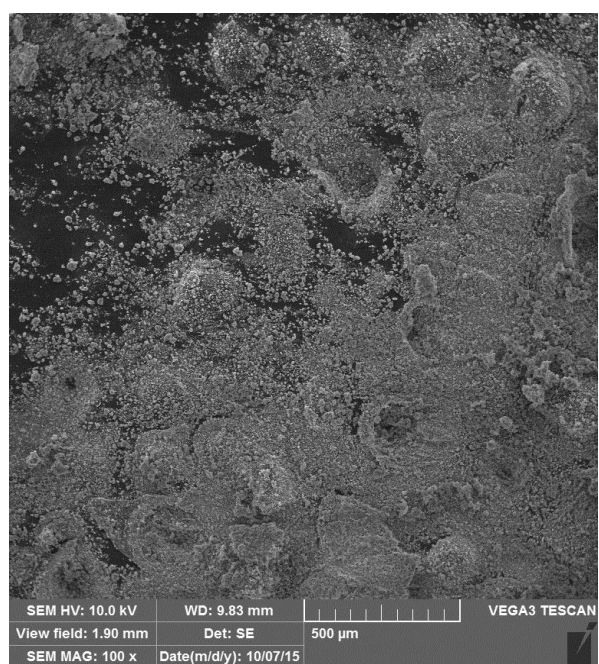
Na **Slikama 78-a, b, c, d** snimljenima pretražnim elektronskim mikroskopom uz povećanje od 100 puta ne vide se bitne razlike između uzoraka koji su tretirani s organskom otopinom simulanata bojnih otrova i uzoraka koji nisu tretirani. Na **Slici 78** prikazana je smjesa aluminijevog oksida i sintetskog zeolita u težinskom omjeru 1:1. Vide se veće čestice aluminijevog oksida pravilne kubne strukture i prosječne duljine brida od oko 150 μm i manje čestice MCC-a prosječne duljine brida oko 4 μm , isto pravilnog kubnog oblika. Što znači da je volumen čestice aluminijevog oksida prosječno iznosi približno $3,375 \times 10^6 \mu\text{m}^3$, a MCC-a oko $64 \mu\text{m}^3$. Može se zaključiti da su i aluminijev oksid i sintetski zeolit pravilne kubne zrnate strukture čestica te da je čestica aluminijevog oksida oko 50 000 puta veća od čestice MCC-a. Na **Slici 78-e** nema bitnijih razlika nakon tretiranja s organskom otopinom 2-CEES-a, jedino se uočava veća čestica aluminijevog oksida prosječnog promjera oko 150 μm u odnosu na manje čestice MCC-a. Kod **Slike 78-f** gdje je smjesa aluminijevog oksida i MCC-a tretiranog organskom otopinom DMMP-a ne postoji izražen primjer stvaranja većih koaguliranih čestica te je taj uzorak sličniji netretiranoj smjesi. Na **Slici 78-d** vidljiv je odnos veće aluminijeve čestice promjera oko 150 u odnosu na čestice MCC-a promjera oko 4 μm kod tretiranja smjese s organskom otopinom 2-CEES-a. Na **Slikama 78-j, k, l** gdje je korišteno najveće uvećanje od $5000 \times$ može se uočiti pojava manjih čestica MCC-a. Kod netretiranih i tretiranih smjesa (**Slika 78.-g, f, h**) vidi se samo velika čestica Al_2O_3 . **Slike 78.-j, k, l** prikazuju netretiranu smjesu aluminijevog oksida i sintetskog zeolita, te smjesu tretiranu s organskom otopinom 2-CEES-a. Ovdje je fokus na česticama sintetskog zeolita i jedino što se može zapaziti je to da kod netretiranog uzorka čestice sintetskog zeolita tvore neku vrstu lanca dok su kod tretiranih uzoraka te čestice raspršene u prostoru.



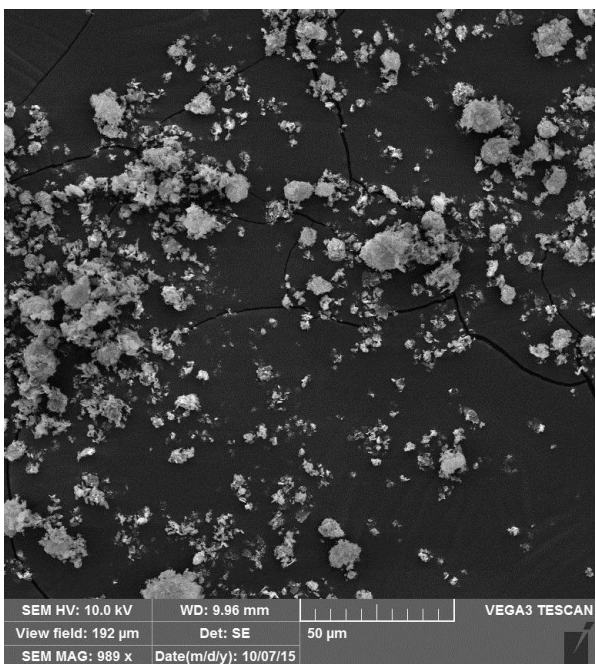
a) MgO (100 ×)



b) MgO + 2-CEES (100 ×)

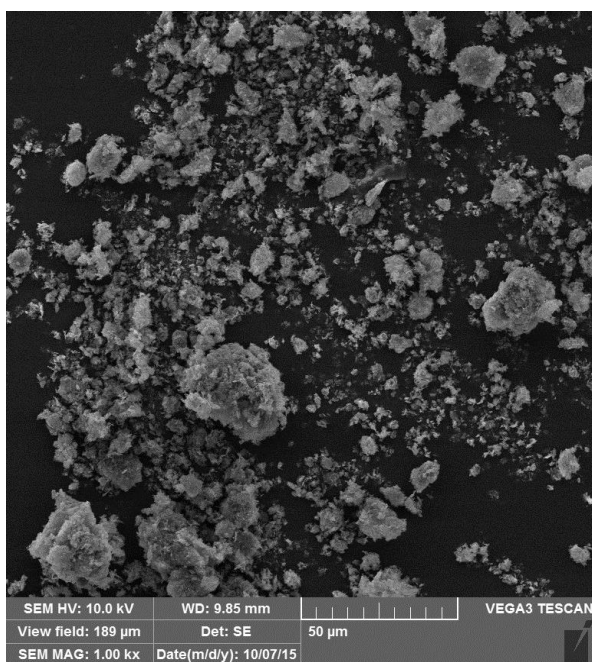


c) MgO + DMMP (100 ×)

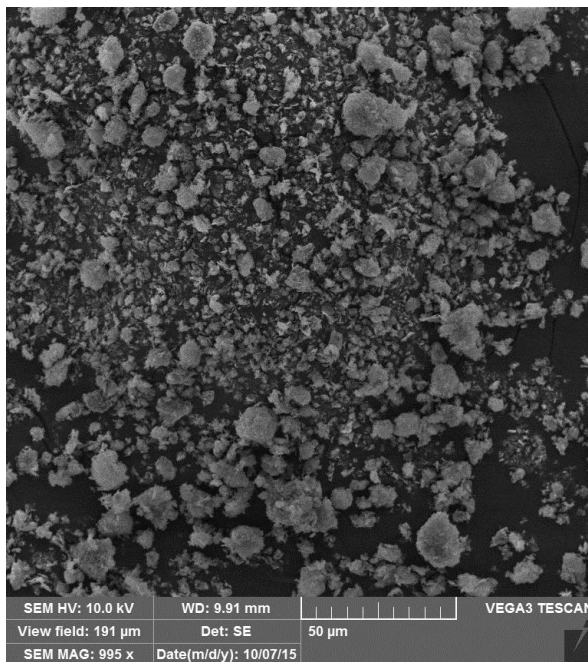


d) MgO (1000 ×)

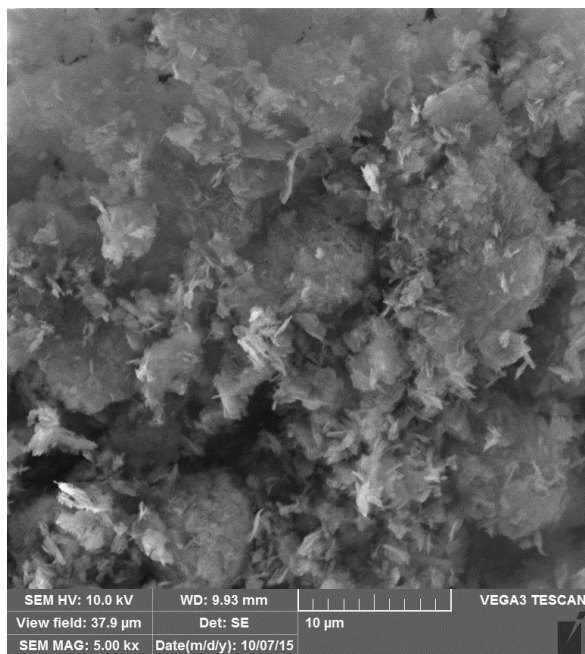
Slika 79. SEM slike različitih uvećanja sorbensa MgO



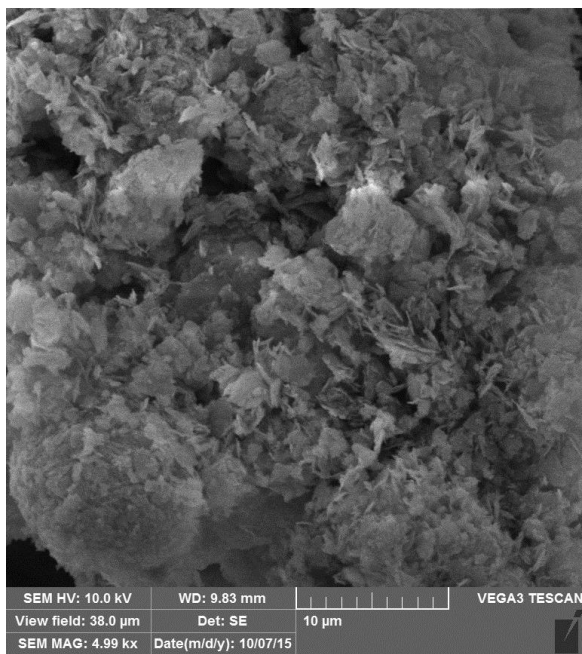
e) MgO + 2-CEES (1000 ×)



f) MgO + DMMP (1000 ×)

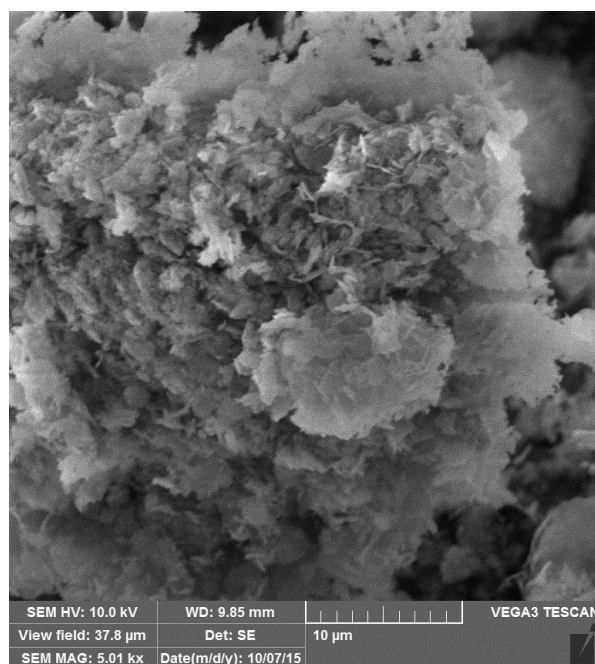


g) MgO (5000 ×)



h) MgO + 2-CEES (5000 ×)

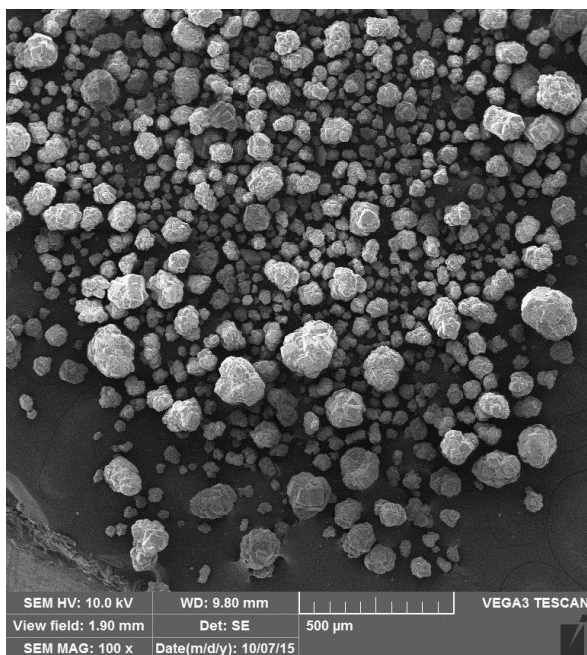
Slika 79. SEM slike različitih uvećanja sorbensa MgO [nastavak]



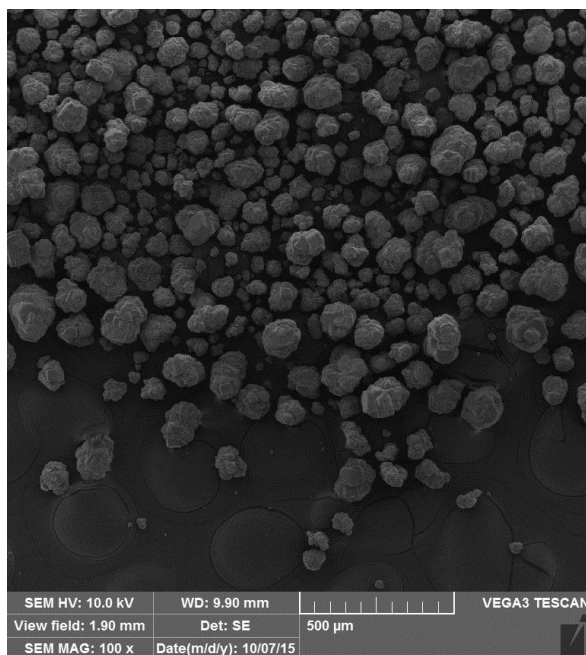
i) MgO + DMMP (5000 ×)

Slika 79. SEM slike različitih uvećanja sorbensa MgO [nastavak]

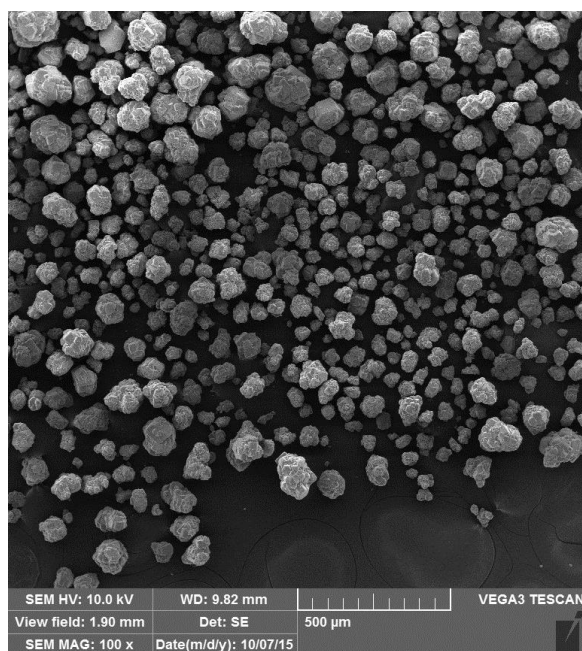
Kod **Slika 79-a, b, c** pod uvećanjem od $100\times$ čistog magnezijevog oksida, netretiranog, pa zatim tretiranog s organskom otopinom 2-CEES-a i DMMP-a vidljivo je u prvom redu da je magnezijev oksid bitno različite strukture nego ostali metalni oksidi, čestice su manje i tvore neku vrstu pahuljaste strukture te je vrlo teško odrediti veličinu čestice. Jedina razlika koja je uočljiva između tretiranih i netretiranih uzoraka je stvaranje nakupina čestica kao neke vrste koagulata. Kod tretiranih uzoraka to je vidljivije u slučaju tretiranja s organskom otopinom DMMP-a, a nešto manje kod tretiranja s organskom otopinom 2-CEES-a. Kad je u pitanju uvećanje od $1000\times$ kod tretiranih uzoraka MgO (**Slika 79-e, f**) vidljivije je stvaranje većih nakupina čestica nego kod netretiranog uzorka (**Slika 79-d**). Kod slučaja uvećanja od $5000\times$ jasno se vidi pahuljasta struktura čestica magnezijevog oksida (**Slika 79-g, h, i**). Kad je u pitanju tretirani uzorak jedina razlika koja se vidi je vlaženje čestica magnezijevog oksida (**Slika 79-h, i**).



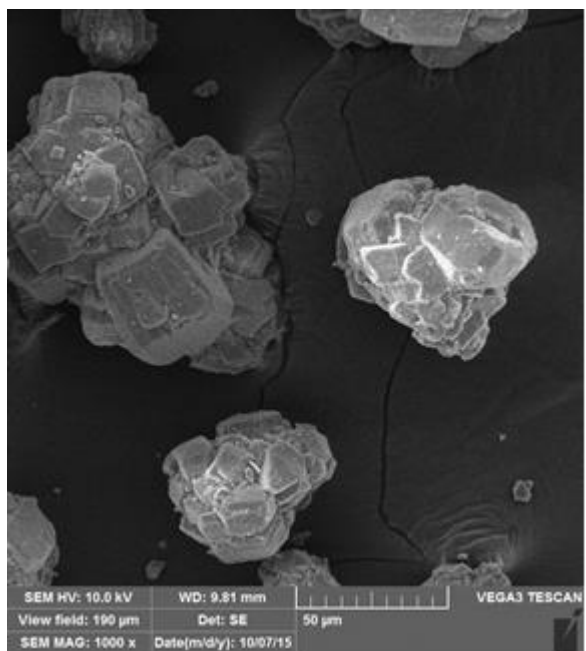
a) Al_2O_3 (100 ×)



b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{-CEES}$ (100 ×)

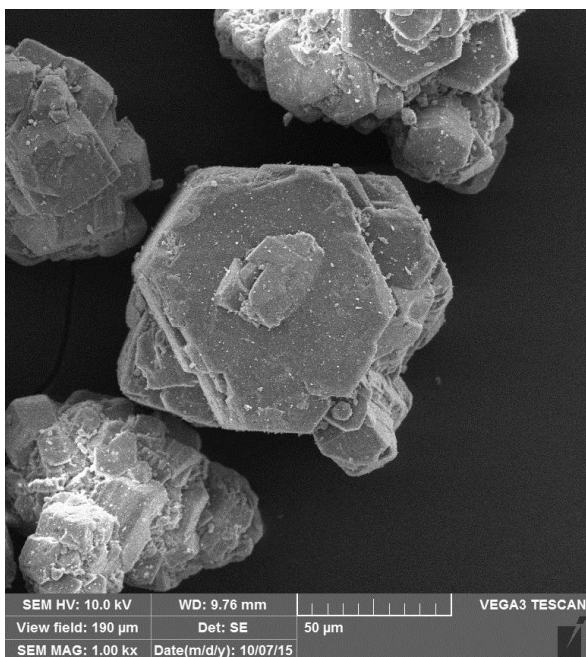


c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{DMMP}$ (100 ×)

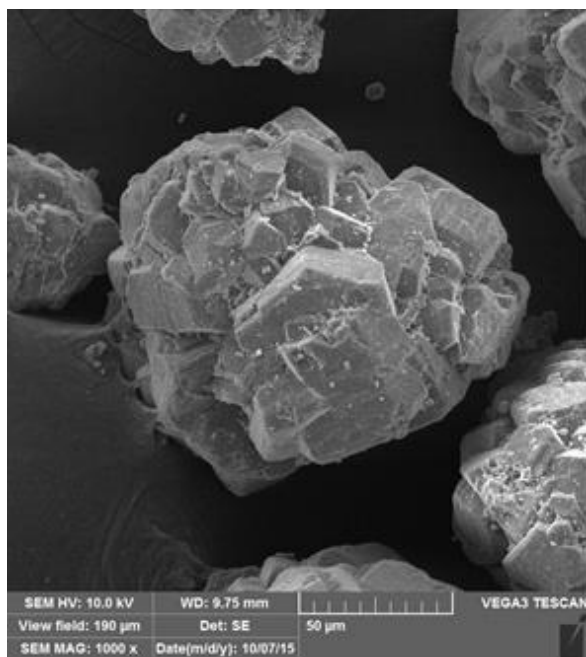


d) Al_2O_3 (1000 ×)

Slika 80. SEM slike različitih uvećanja sorbensa Al_2O_3



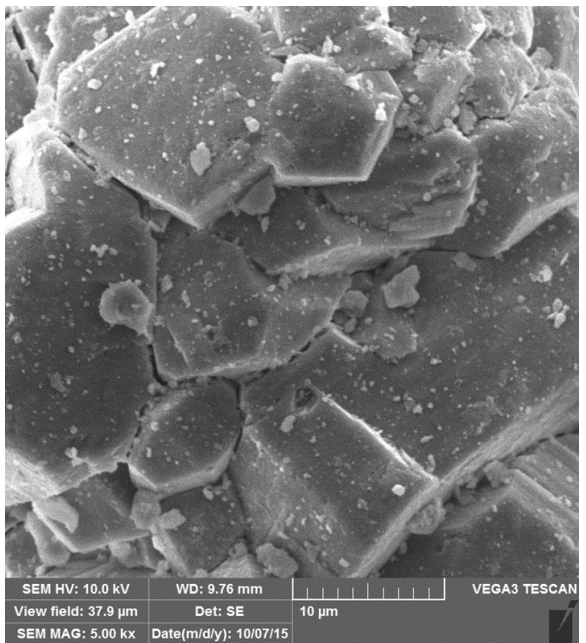
e) Al_2O_3 + 2-CEES (1000 ×)



f) Al_2O_3 + DMMP (1000 ×)

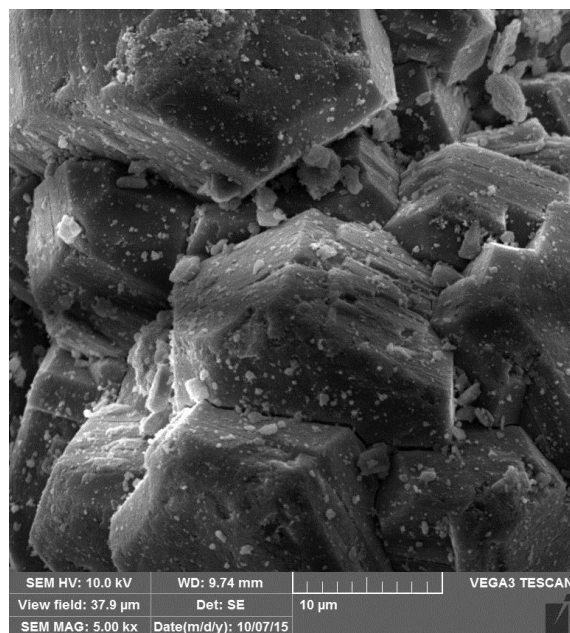


g) Al_2O_3 (5000 ×)



h) Al_2O_3 + 2-CEES (5000 ×)

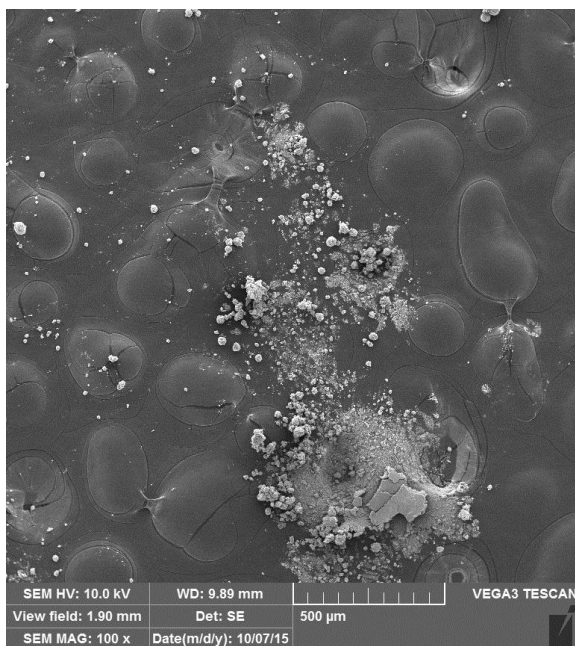
Slika 80. SEM slike različitih uvećanja sorbensa Al_2O_3 [nastavak]



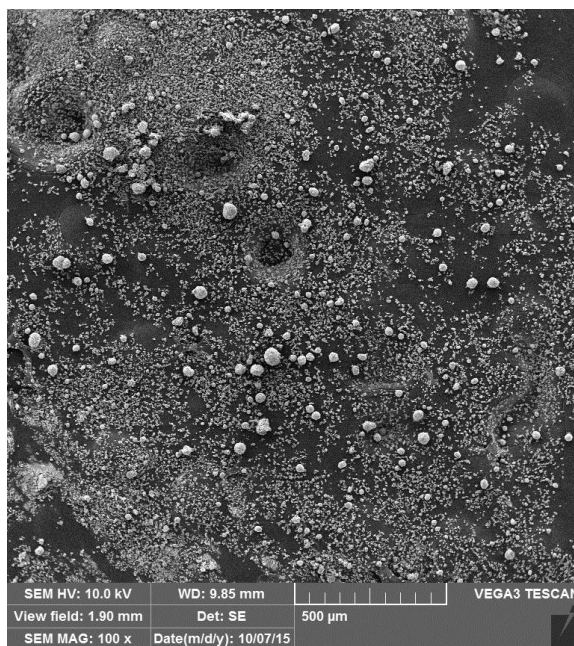
i) Al_2O_3 + DMMP (5000 ×)

Slika 80. SEM slike različitih uvećanja sorbensa Al_2O_3 [nastavak]

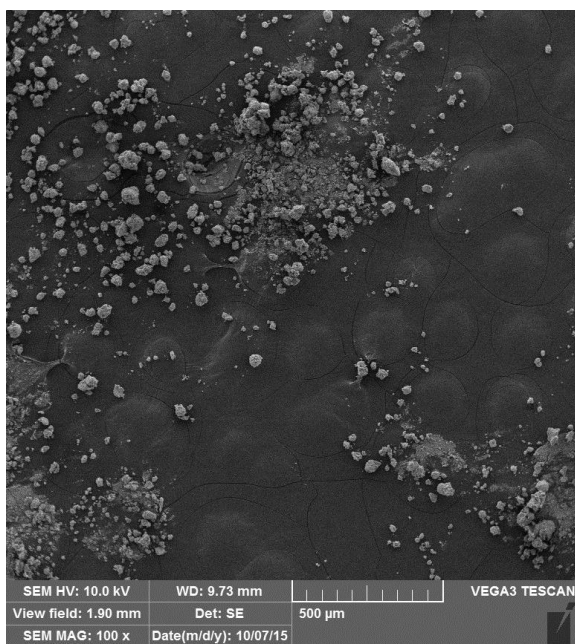
Kod slika čistog aluminijevog oksida vidljiva je njegova struktura poput zrna pijeska gdje su čestice razdvojene. Na uvećanju od $100 \times$ ne vide se nikakve razlike između čestica aluminijevog oksida koje su tretirane ili onih koje nisu (**Slika 80.-a, b, c**). Vidljivo je i da su čestice aluminijevog oksida prosječnog promjera od $0,15 \mu\text{m}$. Uvećanje od $5000 \times$ ne daje neku novu informaciju, vidi se da su čestice Al_2O_3 , netretiranog i tretiranog s organskim otopinama 2-CEES-a i DMMP-a veće od gotovo svih čestica istraživanih sorbensa osim od čestica aktivnog ugljena te da su kubnog oblika.



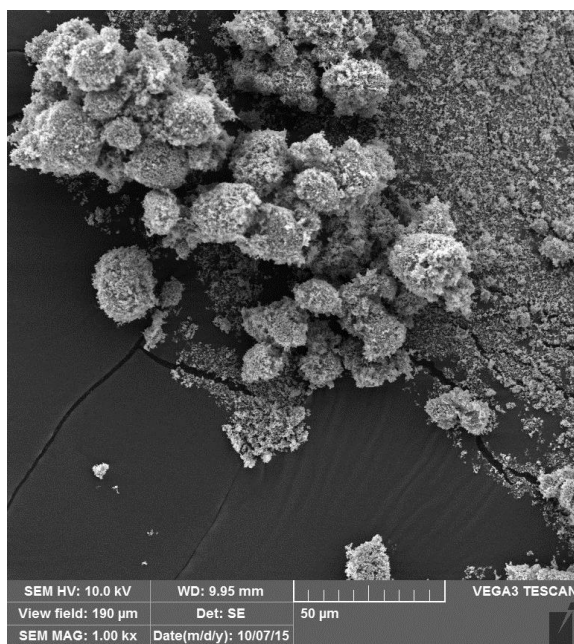
a) TiO_2 (100 ×)



b) TiO_2 + 2-CEES (100 ×)

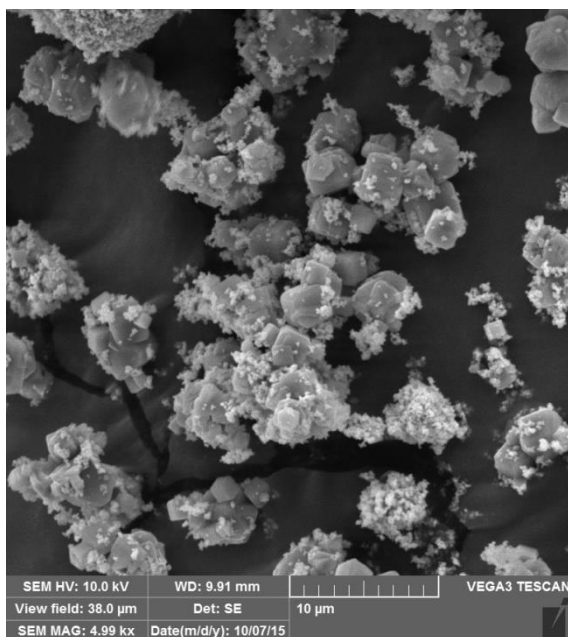


c) TiO_2 + DMMP (100 ×)

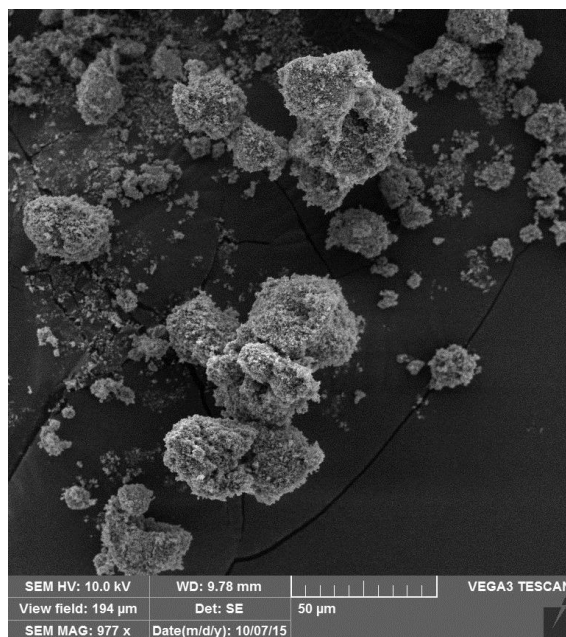


d) TiO_2 (1000 ×)

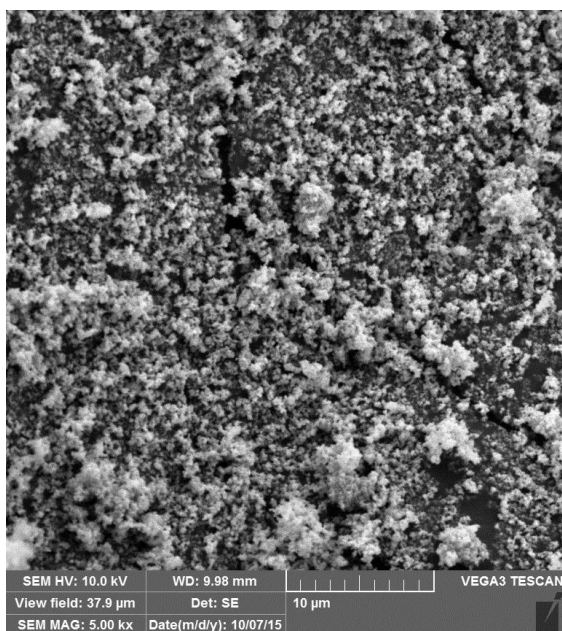
Slika 81. SEM slike različitih uvećanja sorbensa TiO_2



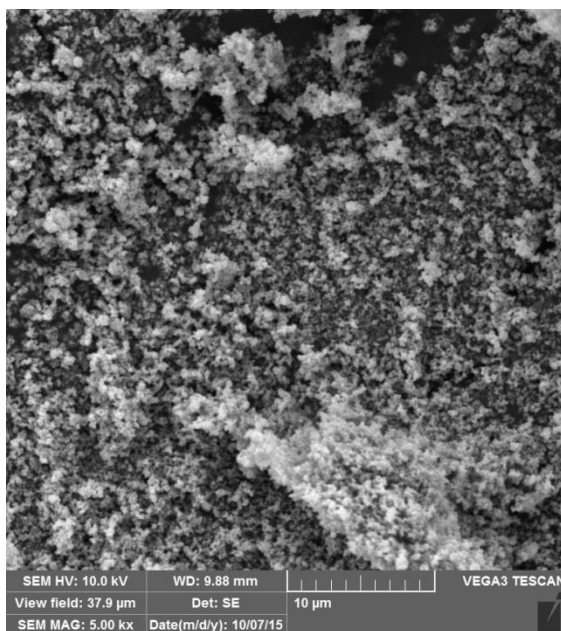
e) TiO_2 + MCC Na (5000 ×)



f) TiO_2 + DMMP (1000 ×)



g) TiO_2 (5000 ×)

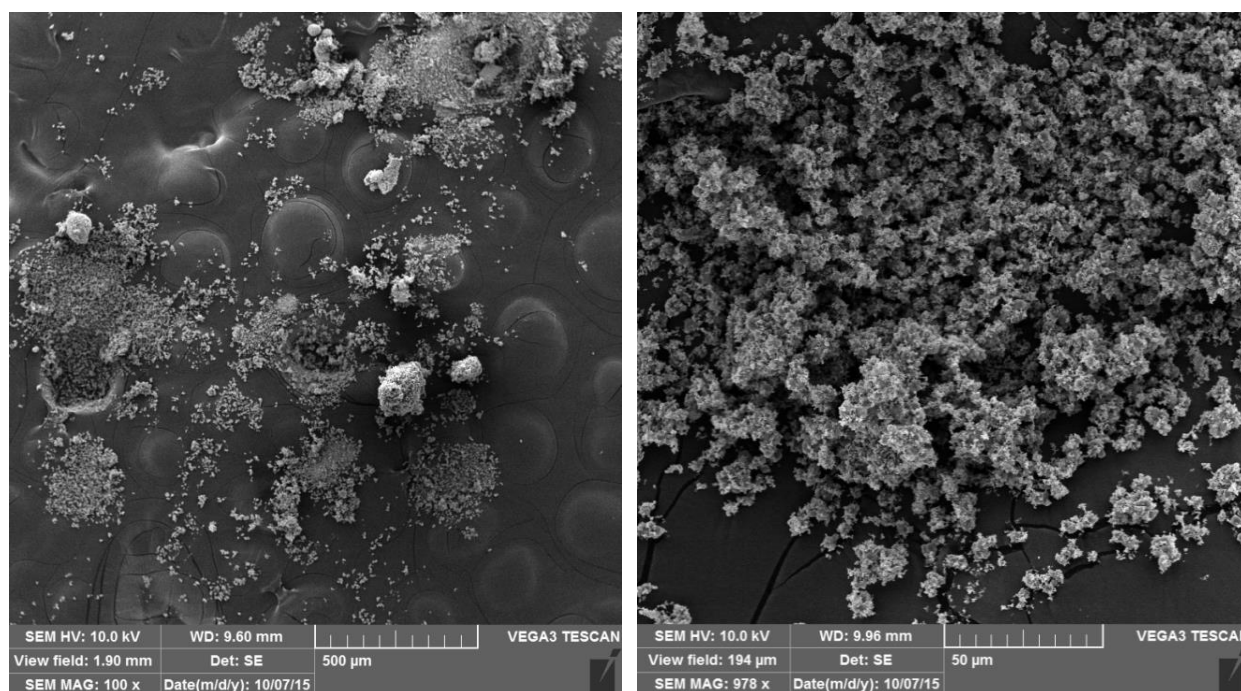


h) TiO_2 + DMMP (5000 ×)

Slika 81. SEM slike različitih uvećanja sorbensa TiO_2 [nastavak]

Titanijev oksid je tvar bijele boje fine praškaste strukture, na snimci dobivenoj pretražnim elektronskim mikroskopom može se izmjeriti da je prosječna veličina čestica oko $0,5\ \mu\text{m}$ (**Slika 81.- a, b**). Kod uvećanja od $1000\times$ vidljiva je mala razlika između uzoraka, struktura netretiranog i

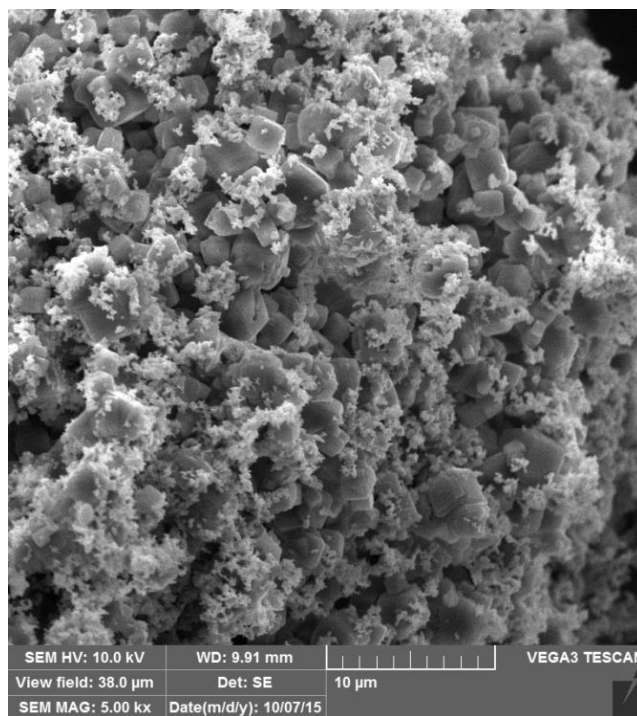
tretiranog titanijevog oksida s organskom otopinom DMMP-a je vrlo slična. To je još bolje vidljivo u slučaju uvećanja od $5000\times$ gdje se jasno vidi praškasta struktura netretiranog i tretiranog titanijevog oksida s organskom otopinom DMMP-a (**Slika 81.-c, f, h**). Prosječni volumen čestica titanijevog oksida iznosi oko $0,125\ \mu\text{m}^3$. Čestice titanijevog oksida približno su 500 puta manje od čestica MCC-a, a oblika su pravilnog kvadra (**Slika 81. c**). Nema bitnije razlike između titanijevog oksida koji je tretiran ili nije tretiran organskom otopinom DMMP, jedino se može vidjeti da se kod tretiranog titanijevog oksida stvaraju nešto veće nakupine čestica što najvjerojatnije uzrokuje vlaženje uzorka otapalom.



a) ZnO + MCC Na (100 ×)

b) ZnO + MCC Na (1000 ×)

Slika 82. SEM slike različitih uvećanja sorbensa ZnO + MCC Na

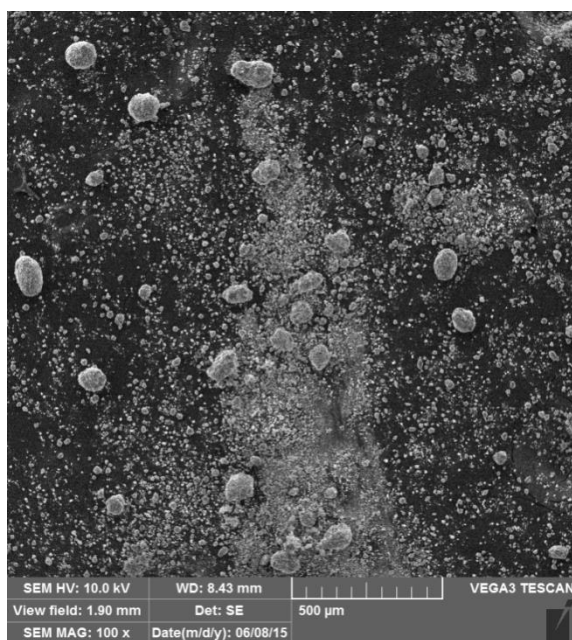


c) ZnO + MCC Na (5000 ×)

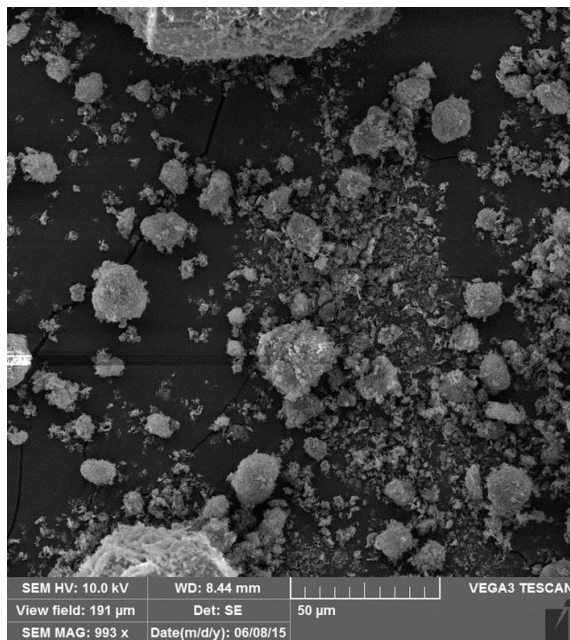
Slika 82. SEM slike različitih uvećanja sorbensa ZnO + MCC Na [nastavak]

Iz **Slika 82.-a, b, c** vidljivo je da je smjesa cinkovog oksida i MCC Na prilično kompaktna te se može uočiti da je veličina čestica MCC-a približno veća 2000 puta od čestica cinkovog oksida. Inače se radi o finom bijelom prahu, gdje se uslijed mljevenja ne dobiva skroz pravilna struktura čestica ZnO. Čestice cinkovog oksida prosječnog promjera oko 0,3 μm su najmanje čestice od svih korištenih sorbensa.

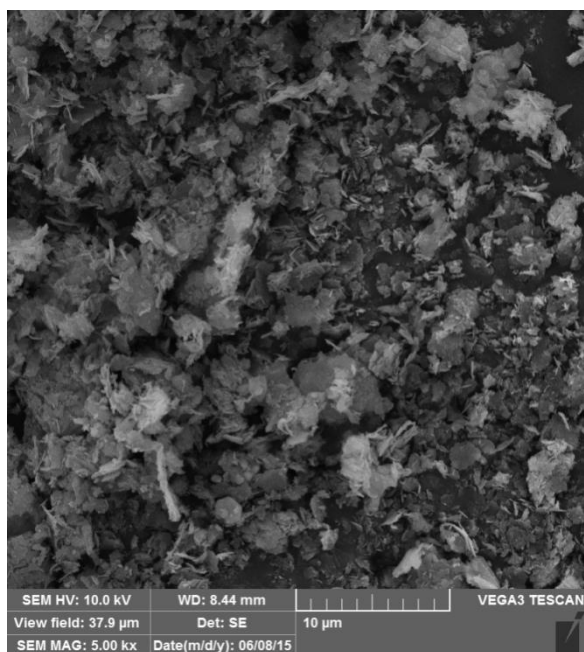
Na **Slikama 83.-a, b, c, d, e, f, g** vidljiva je smjesa aluminijevog i magnezijevog oksida koja je kompaktnija od čistih oksida. Nije ni lagana i pahuljasta kao što je čisti magnezijev oksid niti je zrnata i teška kao što je čisti aluminijev oksid. Zbog tog je njezina primjenjivost kao smjese u svrhu praškastog dekontaminanta puno bolja nego primjenjivost tih čistih metalnih oksida.



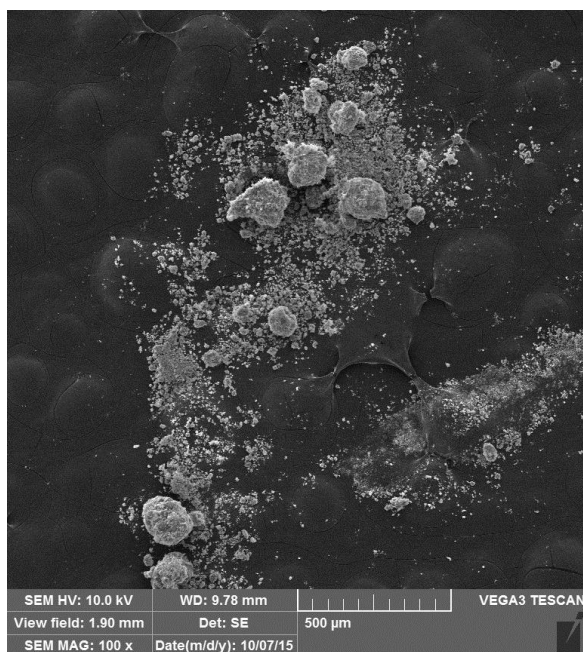
a) MgO + Al₂O₃ (100 ×)



b) MgO + Al₂O₃ (1000 ×)

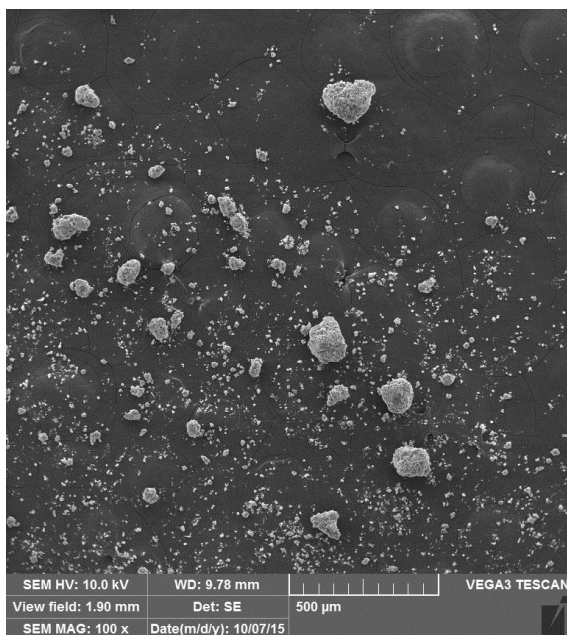


c) MgO + Al₂O₃ (5000 ×)

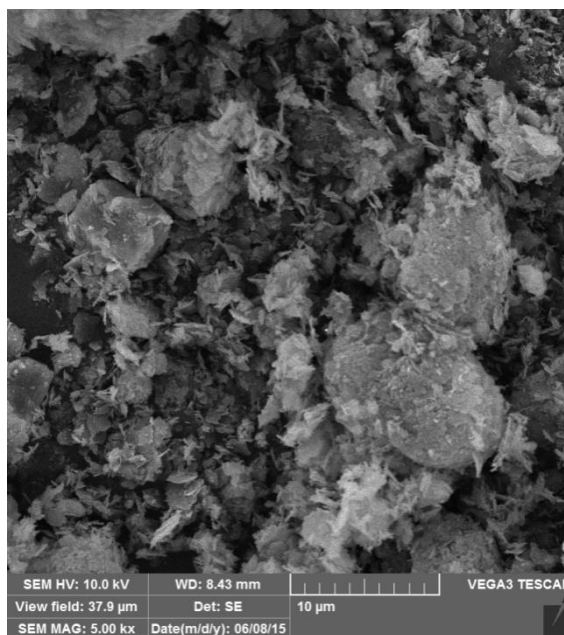


d) MgO + Al₂O₃ + 2-CEES (100 ×)

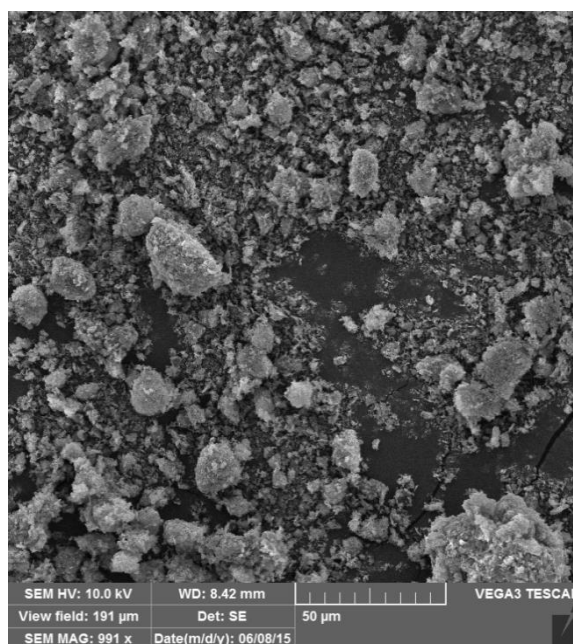
Slika 83. SEM slike različitih uvećanja sorbensa MgO + Al₂O₃



e) $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{DMMP}$ (100 ×)

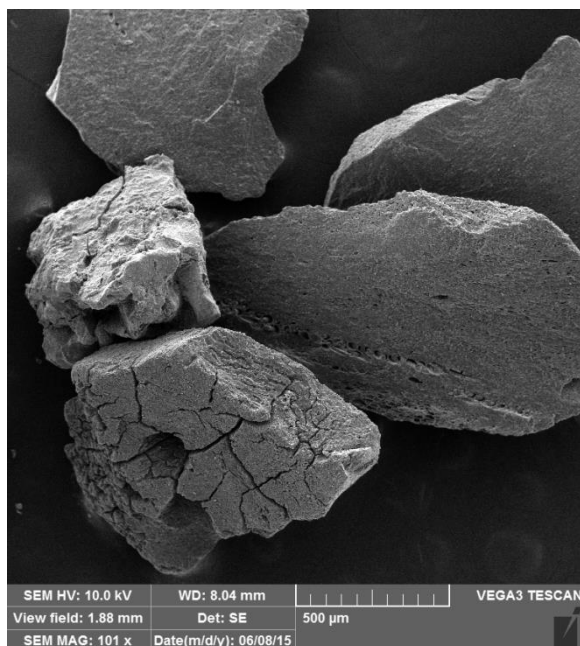


f) $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{DMMP}$ (5000 ×)

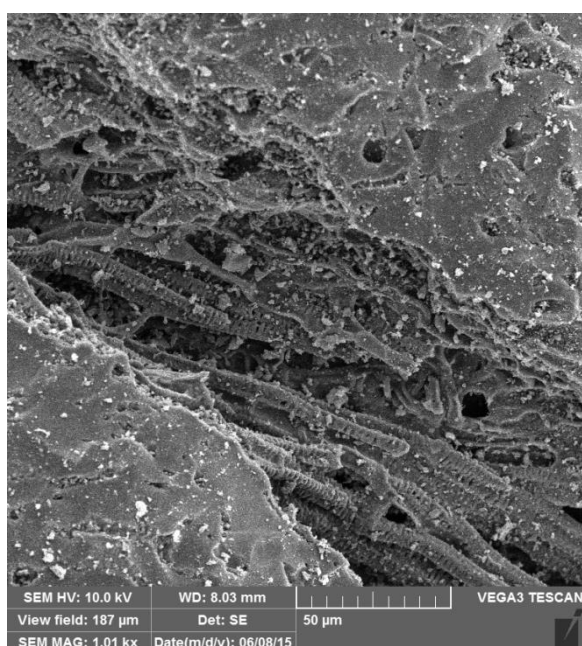


g) $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (1000 ×)

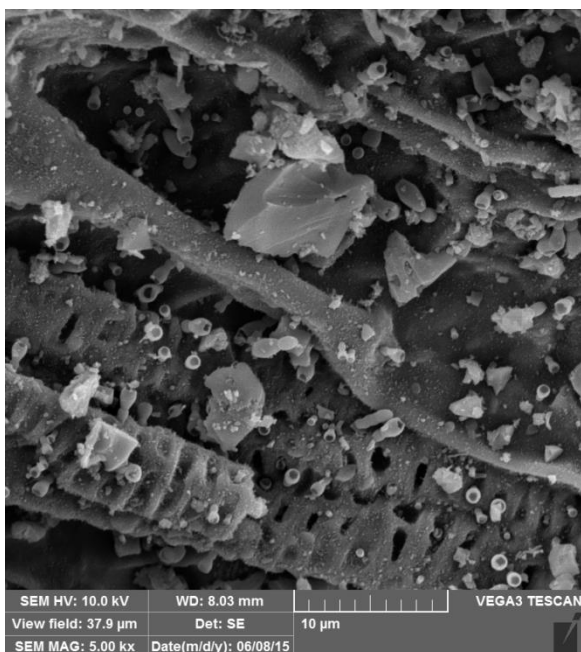
Slika 83. SEM slike različitih uvećanja sorbensa $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ [nastavak]



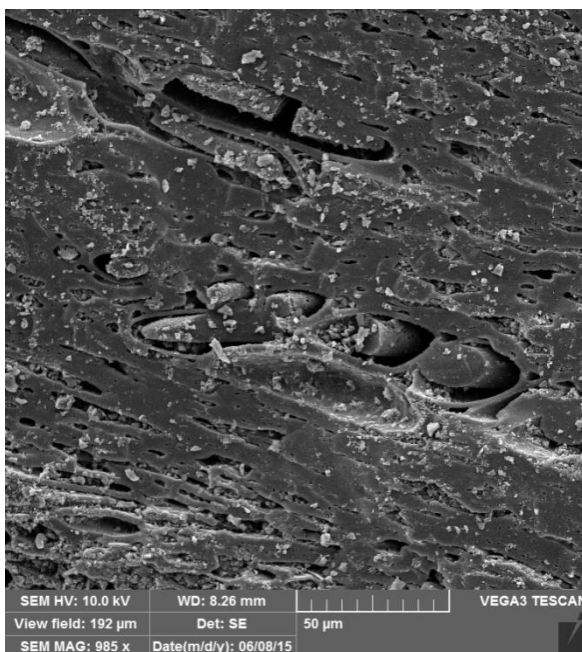
a) Aktivni ugljen (100 ×)



b) Aktivni ugljen (1000 ×)

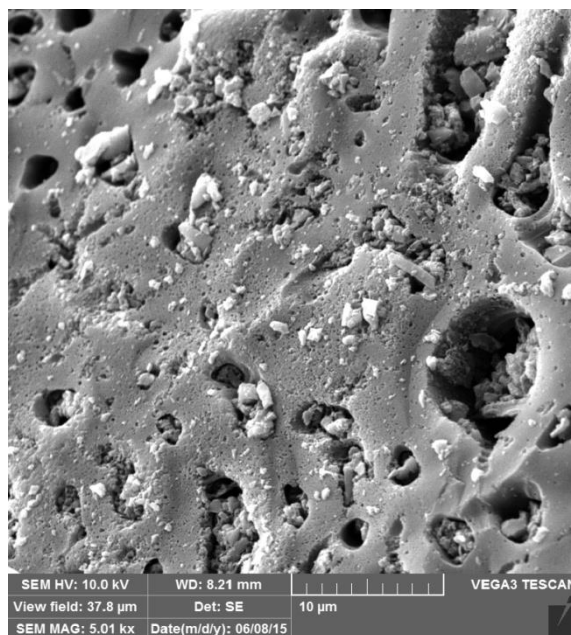


c) Aktivni ugljen (5000 ×)



d) Aktivni ugljen + DMMP (1000 ×)

Slika 84. SEM slike različitih uvećanja aktivnog ugljena kao sorbensa



e) Aktivni ugljen + DMMP (5000 ×)

Slika 84. SEM slike različitih uvećanja aktivnog ugljena kao sorbensa [nastavak]

Kod uzoraka aktivnog ugljena (**Slika 84.-a**) radi se o česticama koje su bitno veće, nego kod ostalih uzoraka te je vidljivo da se radi o jedinom sorbensu koji je organskog, bolje rečeno biljnog porijekla (**Slika 84.-b**). Ovdje se radi o česticama čiji promjer obično prelazi 1 mm, prosječne su veličine 1,3 mm × 0,6 mm × 0,4 mm, nepravilne građe u obliku prirodnih lomljenih kamenčića. Prosječni volumen čestica aktivnog ugljena iznosi oko 0,3 mm³. Stoga se može uočiti da na svojoj površini aktivni ugljen ima niz pora u obliku rupa i kanala koje mogu zadržati kemijske spojeve određene veličine. Ne vidimo značajnije razlike između slika netretiranog aktivnog ugljena i uzoraka slika tretiranog aktivnog ugljena s organskom otopinom DMMP-a. Uvećanja nisu dovoljna da bismo vidjeli promjene na molekularnoj razini.

Na temelju dobivenih rezultata upotrebom pretražne elektronske mikroskopije ne može se utvrditi mehanizme sorpcije koji se dešavaju na površini ili unutar strukture istraživanih sorbensa. Raspoloživa uvećanja nisu bila dostatna za utvrđivanje ikakvih pouzdanijih zaključaka. Može se jedino utvrditi da nakon prolaska otopine imitanata bojnih otrova dolazi do stvaranja većih koagulanata u sorbensu, ali to može uzrokovati i samo otapalo. Kod većih uvećanja vjerojatno bi se moglo utvrditi što se dešava na površini svakog sorbensa nakon propuštanja otopine imitanata bojnih otrova kroz sorbens, na žalost takva tehnologija nije bila dostupna.

5. ZAKLJUČCI

Rezultati istraživanja i odgovori na postavljene ciljeve ovog doktorskog rada mogu se sažeto opisati sljedećim zaključcima:

1. Razvojem metoda plinske kromatografije sa spektrometrijom masa postignuti su sljedeći optimalni uvjeti:
 - a. za DMMP i 2-CEES na vezanom sustavu plinske kromatografije sa spektrometrijom masa Bruker EM 640S, izabrana je kolona na GC-u kapilarna DB 5 (SE-30 m), 0,25 mm ID, 0,25 μ m df, protok plina nosioca helij 30 mL/min, područje skeniranja masa 55 – 200 Da, volumen injektiranja 5 μ L, temperaturni program: početak analize na 70 °C uz 1 minutu temperaturnog zadržavanja, od 70 °C do 100 °C porast temperature od 10 °C po minuti, od 100 °C do 150 °C porast temperature od 20 °C po minuti te temperaturno zadržavanje na 150 °C 1 minutu, vrijeme trajanja analize 6,5 minuta, vrijeme zadržavanja na koloni – za DMMP t_R = 3,54 minute, a za 2-CEES t_R = 4,04 minute.
 - b. za malation na vezanom sustavu plinske kromatografije sa spektrometrijom masa Thermo Trace 1300, izabrana je kolona na GC-u kapilarna Rastek (30 m) 0,25 mm ID, 0,25 μ m df, protok plina nosioca helij 50 mL/min, područje skeniranja masa 45 – 450 Da, volumen injektiranja 1 μ L, temperaturni program: početak analize na 40 °C uz 1 minutu temperaturnog zadržavanja, od 40 °C do 280 °C porast temperature od 10 °C po minuti, te temperaturno zadržavanje na 280 °C 1 minutu, vrijeme trajanja analize 33 minute, vrijeme zadržavanja malationa na koloni t_R = 22,09 minuta.
2. Razvojem metoda tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti postignuti su sljedeći optimalni uvjeti: za DMMP, 2-CEES i malation na uređaju UHPLC Thermo Ultimate 3000 na koloni C18 duljine 20 cm s pokretnom fazom od 80 % dvostruko deionizirane vode i 20 % metanola s protokom od 1 mL/min s temperaturom kolone od 32 °C, volumenom injektiranja uzorka od 20 μ L s vremenom analize od 10 minuta, s detektorom s nizom dioda (DAD) kod valne duljine od 227 nm, vrijeme trajanja analiza 10 minuta, vrijeme zadržavanja na koloni – za DMMP t_R = 0,93 minute, za 2-CEES t_R = 5,80 minute, a za malation t_R = 1,30 minute.

3. FTIR analiza korištena je za utvrđivanje mehanizama sorpcije DMMP, 2-CEES i malationa na istraživanim sorbensima. Korištena je ATR metoda uzorkovanja. Rezultati FTIR analize omogućavaju kvalitativnu ili kvantitativnu analizu uzoraka s vrlo malom ili nikakvom pripremom uzorka, što je znatno ubrzalo analizu uzoraka.
4. Raman spektar čistih standarda DMMP, 2-CEES-a i malationa kao i spektri sorbena teretiranih navedenim spojevima bili su pobuđeni zračenjem na 785 i 532 nm. Nisu primjećene nove veze u spektrima. Najvjerojatniji razlog je taj da korištena Ramanova spektrometrija nema dovoljnu osjetljivost za detekciju niskih koncentracija navedenih spojeva ili njihovih razgradnih produkata.
5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) korištena je za karakterizaciju sorbena. Utvrđena je građa i veličina čestica. Temeljem raspoloživih uvećanja do maksimalno $5000 \times$ nije moguće pretražnom elektronskom mikroskopijom objasniti i uočiti sorpcijski mehanizam na površini istraživanih sorbena. SEM analizom utvrđeno je da pravilnu kristalnu kubnu građu čestica imaju sintetski zeoliti i aluminijev oksid, magnezijev oksid ima pahuljastu građu čestica, a ostali istraživani sorbensi su nepravilne velične i građe čestica.
6. Rezultati ispitivanja djelotvornosti sorpcije imitanata na sorbense iz organske i vodene otopine pokazali su dobra sorpcijska svojstva istraživanih sorbena u sorpciji svih triju imitanata bojnih otrova, znatno bolja u sorpciji DMMP i malationa, negu u sorpciji 2-CEES.
7. Potvrđena je eksperimentalno kromatografskom analizom volumena prodora sorpcija imitanata živačnih i kožnih bojnih otrova iz organske otopine na prirodnom zeolitu klinoptilolitu, na sintetskom zeolitu MCC i na metalnim oksidima te njihovim smjesama.
8. Svi istraživani sorbensi pokazuju značajan sorpcijski afinitet u sorpciji DMMP i malationa iz organske otopine. Samo mali broj istraživanih sorbena pokazuju značajan sorpcijski afinitet u sorpciji 2-CEES, u prvom redu aluminijev oksid, smjesa titanijevog oksida i sintetskog zeolita MCC Na te smjese aluminijevog oksida s magnezijevim oksidom i sintetskim zeolitom MCC Na što govori da se veza $P=O$ ili $P-O-$ bolje veže na aktivna mjesta u sorbensima nego veza $C-Cl$ ili veza $C-S$. Gotovo svi istraživani sorbensi pokazali su značajan sorpcijski afinitet u sorpciji imitanata bojnih otrova na vrlo visokim

koncentracijama u sorpciji DMMP iz organske otopine, a bitno se smanjuje u sorpciji malationa na nižim koncentracijskom području što ukazuje na značajan utjecaj otapala na djelotvornost sorpcije.

9. Temeljem podataka dobivenih iz volumena prodora za svaki ispitivani sorbens najbolji sorbens u sorpciji DMMP, 2-CEES i malationa je aluminijev oksid i njegove smjese s magnezijevim oksidom i sintetskim zeolitom MCC Na. Vrlo dobri sorbensi su još i magnezijev oksid i njegove smjese te aktivni ugljen. Dobre rezultate pokazuje i titanijev oksid, a prosječne i ispod prosječne rezultate pokazuju cinkov oksid i sintetski zeoliti. Klinoptilolit je puno bolji sorbens za organofosforne spojeve (DMMP i malation) nego, što je za 2-CEES te ga se u svrhu sorpcije organofosfornih spojeva, svakako, može koristiti. Titanijev oksid ima konstantne rezultate u sorpciji svih triju imitanata bojnih otrova, a njegova smjesa sa sintetskim zeolitom je vrlo dobar sorbens za sorpciju 2-CEES iz organske otopine. Aktivni ugljen pokazao se kao vrlo dobar sorbens za imitante bojnih otrova, značajno bolji u sorpciji DMMP i malationa, a nešto slabiji u sorpciji 2-CEES, ali se zbog drugih svojih svojstava ne koristi kao praškasti dekontaminant bojnih otrova.
10. Temeljem dobivenih rezultata može se pretpostaviti da će se na korištene sorbense puno lakše vezati organofosforni bojni otrovi G i V skupine (osobito sarin, soman i VX) nego sumporni iperiti.
11. Najznačajnije promjene istraživanih imitanata bojnih otrova tijekom FTIR analize njihove sorpcije na istraživanim sorbensima pokazao je cinkov oksid, ali to na žalost nije potvrđeno kromatografskom analizom. Može se smatrati da dolazi do značajne dekompozicije malationa jer temeljem FTIR analize primjećeno je gotovo kod svih sorbensa pojava novih vrpci koje nisu karakteristične ni za čisti malation ni za otapalo. Pojava vrpci za P–H i P–OH skupinu koje nisu prisutne u čistom malationu ukazuju na mogući mehanizam sorpcije i dekompozicije malationa na upotrebljenim sorbensima.
12. Predložen je mehanizam sorpcije sorbensa u sorpciji DMMP, 2-CEES i malationa propuštanjem organskih otopina imitanata bojnih otrova kroz sorbense uz stalne uvjete protoka i temperature pomoću FTIR analize.

13. Moguće je dizajnirati djelotvorne sorbense, jeftine, dostupne i ekološki prihvatljive koji se mogu djelotvorno koristiti kao sorbensi i/ili dekontaminanti najtoksičnijih organskih spojeva poput bojnih otrova i pesticida. Nadalje, mogla bi se dizajnirati najdjelotvornija smjesa više sorbensa različitih količinskih omjera koja bi imala najbolju komercijalnu primjenjivost. Najbolje bi bile smjese na bazi aluminijevog i magnezijevog oksida, prirodnog zeolita klinoptilolita i titanijevog oksida. Aktivni ugljen ne bi se koristio u smjesama za dekontaminaciju, ali bi se mogao koristiti u smjesama koje bi služile za ekološko uklanjanje visoko toksičnih kemikalija iz okoliša. Najbolji omjer pojedinih sorbensa u smjesi za svaku pojedinačnu uporabu trebalo bi dodatno istražiti. Zadnji korak je dizajniranje i produkcija ekološki prihvatljivog dekontaminanta na bazi istraživanih sorbensa koji bi se mogao koristiti u okviru vojnih i civilnih kapaciteta u svrhu zaštite od djelovanja bojnih otrova.

6. LITERATURNI IZVORI

- [1] Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, Technical Secretariat of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, Den Hag, 1997, str. 12-50.
- [2] S. Bokan, A. Čižmek, B. Ilijaš, I. Jukić, Z. Orehovec, Ž. Radalj, Oružja za masovno uništavanje: nuklearno-kemijsko-biološko i toksinsko oružje, Pučko otvoreno učilište Zagreb, Zagreb, 2004, str. 203-293.
- [3] T. C. Marrs, R. L. Maynard, F. R. Sidell, Chemical Warfare Agents. Chichester – Wiley & Sons, New York, 2007, str. 1-45.
- [4] S. Chauhan, R. D'Cruz, S. Faruqi, K.K. Singh. S. Varma. M. Singh. V. Karthik, Chemical warfare agents, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 26 (2008) 113-122.
- [5] J. T. S. Chan, R. S. D. Yeung, S. Y. H. Tang, An overview of chemical warfare agents, *Hong Kong journal of emergency medicine* 9 (2002) 201-205.
- [6] A. R. Wilmsmeyer, Ultrahigh Vacuum Studies of the Fundamental Interactions of Chemical Warfare Agents and Their Simulants with Amorphous Silica, Dissertation Virginia Polytechnic Institute, 2012, str. 2-22.
- [7] S. L. Bartelt-Hunt, D. R. U. Knappe, M. A. Barlaz, A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for the Study of Applied Catalysis, *BiBehavior, Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 38 (2008) 112.
- [8] J. Lavoie, S. Srinivasan, R. Nagarajan, Using cheminformatics to find simulants for chemical warfare agents, *Journal of Hazardous Materials* 194 (2011) 85-91.
- [9] T. Missiaen, M. Söderström, I. Popescu, P. Vanninen, Evaluation of a chemical munition dumpsite in the Baltic Sea based on geophysical and chemical investigations, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 3536–3553.
- [10] H. Sanderson, P. Fauser, M. Rahbek, J. B. Larsen, Review of exposure concentrations of chemical warfare agent residues and associated the fish community risk following the construction and completion of the Nord Stream gas pipeline between Russia and Germany, *Journal of Hazardous Materials* 279 (2014) 518-526.
- [11] H. Sanderson, P. Fauser, M. Thomsen, P. B. Sørensen, Human health risk screening due to consumption of fish contaminated with chemical warfare agents in the Baltic Sea, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 416-422.
- [12] H. Sanderson, P. Fauser, M. Thomsen, P. B. Sørensen, Screening level fish community risk assessment of chemical warfare agents in the Baltic Sea, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 846–857.

- [13] D. Guillén, A. Ginebreda, M. Farré, R. M. Darbra, M. Petrovic, M. Gros, D. Barceló, Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: Analytical, modeling and regulatory perspective, *Science of the Total Environment* 440 (2012) 236–252.
- [14] S. N. Westin, S. Winter, E. Karlsson, A. Hin, F. Oeseburg, On modeling of the evaporation of chemical warfare agents on the ground, *Journal of Hazardous Materials A* 63 (1998) 5–24.
- [15] D. Karote, B. Walker, H. Dai, R. Krishnamoorthi, J. Voo, S. Rajagopalan, Chemical Warfare Agent Simulants in Gamble's Fluid: Is the Fluid Toxic? Can It Be Made Safer by Inclusion of Solid Nanocrystalline Metal Oxides, *Journal of Chemistry* 2013 (2012) 1-14.
- [16] T. Okumura, N. Takasu, S. Ishimatsu, S. Miyanoki, A. Mitsuhashi, K. Kumada, K. Tanaka, S. Hinohara, Report on 640 victims of the Tokyo subway sarin attack, *Annals of Emergency Medicine* 28 (2) (1996) 129-135.
- [17] NATO AEP-10 Handbook for sampling and identification of biological and chemical agents volume 1 Procedures and techniques, Edition 5 (2000), str. 22-95.
- [18] P. Vanninen, Recommended operating procedures for analysis in the verification of chemical disarmament, University of Helsinki (2011) str. 1-250.
- [19] A. Östin, Review of Analytical Methods for the Analysis of Agents Related to Dumped Chemical Weapons for the CHEMSEA project, European CBRNE Center (2012) str. 4-46.
- [20] A. Bosak, Organofosforni spojevi: klasifikacija i reakcije s enzimima, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 57 (2006) 445-457.
- [21] N. B. Munro, K. R. Ambrose, A. P. Watson, Toxicity of the Organophosphate Chemical Warfare Agents GA, GB, and VX: Implications for Public Protection, Health Sciences Research Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831- 6383 USA.
- [22] V. Racakova, M. Hrabínova, D. Jun, K. Kuča, Substituted monoquaternary oximes as reactivators of cyclosarin and chlorpyrifos-inhibited acetylcholinesterase, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 57 (2006) 387-390.
- [23] T. R. Fukuto, Mechanism of Action of Organophosphorus and Carbamate Insecticides, *Environmental Health Perspectives* 87 (1990) 245-254.
- [24] E. Reiner, Organophosphorus compounds and esterases: current research topics concerning the toxicity of and protection against organophosphates, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 52 (2001) 323-331.

- [25] T. A. Haigh, Chemical Warfare Agents and their Hydrolysis Products, Prepared for NEMC Conference, Cambridge, MA, 20-24 (2007) str. 1-15.
- [26] inhibitors, http://www.atsdr.cdc.gov/csem/cholinesterase/cholinesterase_inhibitors.html (pristup 15. siječanj 2015.).
- [27] J. G. Lundin, Development and Analysis of Self-decontaminating Coatings, Disertation, George Mason University, 2011. str. 1-26.
- [28] J. K. Grimsley, B. Calamini, J. R. Wild, A. D. Mesecar, Structural and mutational studies of organophosphorus hydrolase reveal a cryptic and functional allosteric-binding site, Archives of Biochemistry and Biophysics 442 (2005) 169–179.
- [29] M. K. Ram, A. Kumar, Decontamination using nanotechnology, Nanotechnology Education Research Center, University of South Florida, Tampa, Florida, 2010, p. 4-20.
- [30] N. Sharma and R. Kakkar, Recent advancements on warfare agents/metal oxides surface chemistry and their simulation study, Advanced Materials Letters 4 (7) (2013) 508-521.
- [31] A. Gautam, R. Vijayaraghavan, M. Sharma, K. Ganesan, Comparative Toxicity Studies Of Sulfur Mustard (2,2'-Dichloro Diethyl Sulfide) And Monofunctional Sulfur Mustard (2-Chloroethyl Ethyl Sulfide), Administered Through Various Routes In Mice, Journal of Medical Chemical, Biological and Radiological Defense 4 (2006) 1-21.
- [32] P. K. Sharma, G. Gupta, A. K. Nigam, P. Pandey, M. Boopathi, K. Ganesan, B. Singh, Photoelectrocatalytic degradation of blistering agent sulfur mustard to non-blistering substances using pPy/NiOBPC nanocomposite, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 366 (2013) 368– 374.
- [33] D. Matatagui, M. J. Fernández, J. Fontecha, J. P. Santos, I. Grfcia, C. Cané, M. C. Horrillo, Love-wave sensor array to detect, discriminate and classify chemical warfare agent simulants, Sensors and Actuators B175 (2012) 173-178.
- [34] A. B. Kanu, P. E. Haigh, H. H. Hill, Surface detection of chemical warfare agent simulants and degradation products, Analytica Chimica Acta 553 (2005) 148-159.
- [35] M. F. M. Nogueira, E. M. Fisher, Effects of dimethyl methylphosphonate on premixed methane flames, Combustion and Flame 132 (2003) 352–363.
- [36] S. Fichtner, J. Hofmann, A. Möller, C. Schrage, J. M. Giebelhausen, B. Böhringer, R. Gläser, Decomposition of 2-chloroethylethylsulfide on copper oxides to detoxify polymer-based spherical activated carbons from chemical warfare agents, Journal of Hazardous Materials 262 (2013) 789-795.

- [37] S. C. Stout, S. C. Larsen, V. H. Grassian, Adsorption, desorption and thermal oxidation of 2-CEES on nanocrystalline zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* 100 (2007) 77-86.
- [38] B. Singh, T. H. Mahato, A. K. Srivastava, G. K. Prasad, K. Ganesan, R. Vijayaraghavan, R. Jain, Significance of porous structure on degradation of 2,2-dichloro diethyl sulphide and 2-chloroethyl ethyl sulphide on the surface of vanadium oxide nanostructure, *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 1053–1057.
- [39] A. Saxena, A. K. Srivastava, B. Singh, A. Goyal, Removal of sulphur mustard, sarin and simulants on impregnated silica nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* 211 – 212 (2012) 226-232.
- [40] K. Newhart, Applied Catalysis, BI Fate of Malathion, California Applied Catalysis, BI Protection Agency Department of Pesticide Regulation Applied Catalysis, BI Monitoring Branch October 11, 2006, str. 1-16.
- [41] A. Sreekumaran-Nair, T. Pradeep, Extraction of Chlorpyrifos and Malathion from Water by Metal Nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7 (2007) 1–7.
- [42] R. K. Singhal, B. Gangadhar, H. Basu, V. Manisha, G. R. K. Naidu, A. V. R. Reddy, Remediation of Malathion Contaminated Soil Using Zero Valent Iron Nano-Particles, *American Journal of Analytical Chemistry*, 3 (2012) 76-82.
- [43] D. M. Fouad, M. Bakr Mohamed, Comparative Study of the Photocatalytic Activity of Semiconductor Nanostructures and Their Hybrid Metal Nanocomposites on the Photodegradation of Malathion, *Journal of Nanomaterials* (2012) , 1-8.
- [44] K. Akilandeswari, V. Sona, Efficiency of *Staphylococcus aureus* in the degradation of organophosphorous pesticide, malathion, *Journal of Pharmaceutical and Scientific Innovation* 6 (2013) 13-21.
- [45] malathion, <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0172.html> (pristup 12. ožujka 2016.)
- [46] P. C. Hoyle, Guidelines for Nonclinical Toxicology Studies for Chemical Warfare Agent (CWA) Antidotes and Pretreatments, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 8 (1988) 367-375.
- [47] J. A. Cragan, M. C. Ward, C. B. Mueller, Modeling the pH dependent hydrolysis of VX for aqueous releases, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 72–78.
- [48] S. Sundarrajan, S. Ramakrishna, Fabrication of nanocomposite membranes from nanofibres and nanoparticles for protection against chemical warfare stimulants, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 8400-8407.

- [49] D. M. Mizrahi, S. Saphier, I. Columbus, Efficient heterogeneous and Environmentally friendly degradation of nerve agents on a tungsten-based POM, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 495–499.
- [50] K. L. Koenig, C. J. Boatright, J. A. Hancock, C. A. Kahn, C. H. Schultz, Health care facility-based decontamination of victims exposed to chemical, biological, and radiological materials, *American Journal of Medicine* 26 (2008) 71-80.
- [51] W. A Lake, P. D. Fedele, S. M. Marshall, Guidelines for Mass Casualty Decontamination During a Terrorist Chemical Agent Incident, U.S. Army, ECBC ATTN: AMSSB-REN-HD-DI (2000) str. 1-21.
- [52] R. P. Moody, H. I. Maibach, Skin decontamination: Importance of the wash-in effect, *Food and Chemical Toxicology* 44 (2006) 1783–1788.
- [53] V. Vojković, V. Allegretti, B. Tamhina, D. Škare, A new simple method for monitoring permeation through clothing materials of dibutyl sulphide, a chemical warfare agent simulant, *Journal of Hazardous Materials* 56 (1997) 307-314.
- [54] E. Raber, R. McGuire, Oxidative decontamination of chemical and biological warfare agents using L-Gel, *Journal of Hazardous Materials* 93 (2002) 339–352.
- [55] C. M. Reynolds, D. B. Ringelberg, L. B. Pery, G. W. Wagner, Performance of an emerging all-weather decontamination solution against nerve and mustard agent simulants at subfreezing temperatures, *Cold Regions Science and Technology* 52 (2008) 244-253.
- [56] Y. Seto, Research and Development of On-site Decontamination System for Biological and Chemical Warfare Agents, *Journal of Health Sciences* 57 (2011) 311-333.
- [57] B. Singh, G. K. Prasad, K. S. Pandey, R. K. Danikhel, R. Vijayaraghavan, Decontamination of Chemical Warfare Agents, *Defence Science Journal* 60(4) (2010) 428-441.
- [58] A. H. Love, C. G. Bailey, M. L. Hanna, S. Hok, A. K. Vu, D. J. Reutter, E. Raber, Efficacy of liquid and foam decontamination technologies for chemical warfare agents on indoor surfaces, *Journal of Hazardous Materials* 196 (2011) 115– 122.
- [59] B. Salter, J. Owens, R. Hayn, R. McDonald, E. Shannon, N-chloramide modified Nomex* as a regenerable self-decontaminating material for protection against chemical warfare agents, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 2069-2078.
- [60] A. J. Midey, T. M. Miller, A. A. Viggiano, Survey of ion energetics properties of chemical weapon agent (CWA) breakdown products using G3(MP2) theory, *Journal of Mass Spectrometry* 315 (2012) 1– 7.

- [61] S. Pascal, D. Moussa, E. Hnatiuc, J.-L. Brisset, Plasma chemical degradation of phosphorous-containing warfare agents simulants, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 1037–1041.
- [62] J. Millerioux, C. Cruz, A. Bazire, G. Lallement, L. Lefeuvre, D. Josse, *In vitro* selection and efficacy of topical skin protectants against the nerve agent VX, *Toxicology in Vitro* 23 (2009) 539–545.
- [63] T. Nagano, S. Nakashima, S. Nakayama, K. Osada, M. Senoo, Color variations associated with rapid formation of goethite from proto-ferrihydrite at pH 13 and 40 degrees C, *Clays and Clay Minerals* 40 (1992) 600-607.
- [64] A. K. Meena, G. K. Mishra, S. Kumar, C. Rajagopal, Low cost adsorbents for the removal of mercury (II) from aqueous solution: a comparative study, *Defence Science Journal* 54 (4) (2004) 537-548.
- [65] A. Satya, S. Subramanian, R. Seeram, Functionalized Cellulose: PET Polymer Fibers with Zeolites for Detoxification Against Nerve Agents, *Journal of Inorganic Materials* 27 (2012) 332-336.
- [66] J. Selbe, Applications of aluminosilicate and zincosilicate materials: aqueous phase ion exchange and gas phase adsorption, Dissertation, Kansas State University, 2005, str. 2-20.
- [67] V. H. Grassian, S. C. Larsen, Applications of Nanocrystalline Zeolites to CWA Decontamination, *Nanoscience and Nanotechnology for Chemical and Biological Defense*, Eds. R. Nagarajan, W. Zukas, T. A. Hatton, S. Lee, ACS Symposium Series Book, 2009, str. 1-9.
- [68] D. Waysbort, D. J. McGarvey, W.R. Creasy, K. M. Morrissey, A decontamination system for chemical weapons agents using a liquid solution on a solid sorbent, *Journal of Hazardous Materials* 194 (2008) 1114-21.
- [69] B. Singh, A. Saxena, A. K. Nigam, K. Ganesan, P. Pandey, Impregnated silica nanoparticles for the reactive removal of sulphur mustard from solutions, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 933-940.
- [70] M. Rožić, Z. Bolanča i Š. Cerjan-Stefanović, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kemija u Industriji* 53 (2004) 449-458.
- [71] L. Ćurković, Š. Cerjan-Stefanović, T. Filipan, M. Modrić, Utjecaj obrade prirodnog zeolita na djelotvornost uklanjanja bakrovih(II) iona, *Kemija u Industriji* 48 (1999) 441-445.
- [72] L. Ćurković, Vezanje bakrovih(II) iona na prirodni zeolit, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, 1999, str. 3-50.

- [73] L. Tosheva, Zeolite Macrostructures, Disertation, Luleå University of Technology, Luleå 1999. Str. 1-17.
- [74] T. Armbruster, M. E. Gunter, Natural Zeolites: Occurrence, properties, application, 45, p.. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Chantilly, Virginia. 2001. str.1–57
- [75] S. K. A. Al-Nasri, Treatment of wastewater containing cobalt (Co-59) and strontium (Sr-89) as a model to remove radioactive Co-60 and Sr-90 using hierarchical structures incorporating zeolites, Dissertation, University of Manchester, School of Chemical Engineering and Analytical Science, 2013.
- [76] I. Polatoglu, Chemical behaviour of Clinoptilolite rich natural zeolite in aqueous medium Master of Science, Dissertation, Izmir Institute of Technology, 2005, str. 3-9.
- [77] D. Kešelj, D. Lazić, B. Škudrić, J. Penavin-Škudrić, M. Peručić, The possibility of hydrothermal synthesis of NaY Zeolite using different mineral acids, International Journal of Latest Research in Science and Technology 4 (2015) 37-41.
- [78] A. Vučemilović, M. Hadžija, I. Jukić, Efficacy of mineral cationic carrier against sulfur mustard in skin decontamination, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju 59 (2008) 289-293.
- [79] K. Knagge, M. Johnson, V. H. Grassian, S. C. Larsen, Adsorption and Thermal Oxidation of DMMP in Nanocrystalline NaY, Langmuir 22 (2006) 11077-11084.
- [80] U. Wingenfelder, B. Nowack, G. Furrer, R. Schulin, Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite, Water Research 39(14) (2005) 3287-3297.
- [81] W. A. Khanday, S. A. Majid, S. C. Shekar, R. Tomar, Dynamic adsorption of DMMP over synthetic zeolite-Alpha, Arabian Journal of Chemistry 7 (2014) 115-123.
- [82] M. D. Brickhouse, T. A. Lalain, T. G. D'Onofrio, L. R. Procell, Z. B. Zander, Evaluation of Silver-Exchanged Zeolites Under Development by University of Maine for Chemical Warfare Agent Decontamination Applications, Edgewood Chemical Biological Center Aberdeen proving ground md, 2007, p. 2-7.
- [83] S.-W. Yang, D. C. Doetschman, J. T. Schulte, J. B. Sambur, C. W. Kanyi, J. D. Fox, C. O. Kowenje, B. R. Jones, N. D. Sherma, Sodium X-type faujasite zeolite decomposition of dimethyl methylphosphonate (DMMP) to methylphosphonate: Nucleophilic zeolite reactions I, Microporous and Mesoporous Materials 92 (2006) 56–60.
- [84] M. W. Ackley, S. U. Rege, H. Saxena, Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, Microporous and Mesoporous Materials 61 (2003) 25–42.

- [85] A. M. Grancarić, Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita, *Tekstil* 56 (9) (2007) 543-553.
- [86] zeoliti, www.kzz.hr/rudarsko-geoloske-studije-kzz/KZZ_Rudarsko_geoloska_studija.pdf, (pristup 12. srpnja 2016.)
- [87] A. Chojnacki, K. Chojnacka, J. Hoffmann, H. Gorecki, The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale, *Minerals Engineering* 17 (2004) 933–937.
- [88] B. Bogdanov, D. Georgiev, K. Angelova, K. Yaneva, Natural Zeolites: Clinoptilolite Review, International Science conference, 2009, Stara Zagora, Bulgaria p.a. 5-9.
- [89] E. Y.-Y. Siu, Interaction between Organophosphorus and Oxide Surface for Air Pollution, Dissertation, Arizona State University (2011) str. 4-55.
- [90] G. K. Prasad, P. V. R. K. Ramacharyulu, K. Batra, B. Singh, A. K. Srivastava, K. Ganesan, R. Vijayaraghavan, Decontamination of Yperite using mesoporous mixed metal oxide nanocrystals, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 847–852.
- [91] E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz, S. Fultz, A. Ponce, W. Li, C. Carnes, K. J. Klabunde, Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents, *Journal of Inorganic Chemistry* 7 (12) (2001) 2505-2510.
- [92] N. E. Zander, E. Kowalski, A. M. Rawlett, J. A. Orlicki, Decontamination of Chemical Agent Simulant by Nanometal Oxides, ARL-TR-4133 (2007) 1-10.
- [93] M. B. Mitchell, V. N. Sheinker, E. A. Mintz, Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Metal Oxides, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 11192-11203.
- [94] G. K. Prasad, Decontamination 2 chloro ethyl phenyl sulphide using mixed metal oxide nanocrystal, *Journal of Scientific and Industrial Research* 69 (2010) 835-840.
- [95] V. N. Sheinker, M. B. Mitchel, Quantitative study of the decomposition of dimethyl methylphosphonate on metal oxides at room temperature and above, *Chemistry of Materials* 14 (3) (2002) 1257.
- [96] H. Tang, Z. Cheng, H. Zhu, G. Zuo, M. Zhang, Effect of acid and base sites on the degradation of sulfur mustard over several typical oxides, *Applied Catalysis B* 179 (2008) 323-333.
- [97] G. K. Prasad, P. V. Ramacharyulu, B. Singh, Nanomaterials based decontaminants against chemical warfare agents, *American Journal of Scientific and Industrial Research* 70 (2011) 91-104.

- [98] B. Nazaria, M. Jaafari, New method for the synthesis of MgO nanoparticles for the destructive adsorption of organo-phosphorus compounds, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 5 (4) (2010) 909-917.
- [99] G. W. Wagner, L. R. Procell, R. J. O'Connor, M. Shekar, C. L. Carnes, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde, Reactions of VX, GB, GD and HD with nanosize Al_2O_3 . Formation of aluminium-phosphates, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 1636–1644.
- [100] G. W. Wagner, L. R. Procell, ^{27}Al , $^{47,49}\text{Ti}$, ^{31}P , AND ^{13}C MAS NMR Study of VX, GB, GD and HD reactions with nanosize Al_2O_3 , TiO_2 , aluminum and titanium, U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center, Aberdeen OMB No. 0704-0188 (2003) 1-7.
- [101] A. K. Verma, A. K. Srivastava, B. Singh, D. Shah, S. Shrivastava, C. K. P. Shinde, Alumina-supported oxime for the degradation of sarin and diethylchlorophosphate, *Chemosphere* 90 (2013) 2254–2260.
- [102] V. B. Raj, H. Singh, A. T. Nimal, M. U. Sharma, V. Gupta, Oxide thin films (ZnO , TeO_2 , SnO_2 , and TiO_2) based surface acoustic wave (SAW) E-nose for the detection of chemical warfare agents, *Sensors and Actuators B* 178 (2013) 636– 647.
- [103] L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, V. Deo, M. P. Kaushik, Detection of dimethyl methyl phosphonate – a simulant of sarin: The highly toxic chemical warfare – using platinum activated nanocrystalline ZnO thick films, *Sensors and Actuators B* 161 (2012) 372– 380.
- [104] L. Österlund, V. Štengl, A. Mattsson, S. Bakardjieva, P. O. Andersson, F. Opluštil, Effect of sample preparation and humidity on the photodegradation rate of CEES on pure and Zn doped anatase TiO_2 nanoparticles prepared by homogeneous hydrolysis, *Applied Catalysis B* 88(1) (2009) 194-203.
- [105] G. K. Prasad, T. H. Mahato, B. Singh, K. Ganesan, P. Pandey, K. Skhar, Detoxication reactions of sulphur mustard on the surface of zinc oxide nanosized rods, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 460-464.
- [106] T. H. Mahato, G. K. Prasad, B. Singh, J. Acharya, A. R. Srivastava, R. Vijayaraghavan, Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2008) 928-932.
- [107] D-S. Zhao, J-L. Wang, X-H. Zhao, J. Zhang, TiO_2/NaY Composite as Photocatalyst for Degradation of Omethoate, *Chemical Research in Chinese Universities* 25(4) (2009) 543—549.

- [108] P. V. R. K. Ramacharyulu, G. K. Prasad, K. Ganesan, B. Singh, Photocatalytic decontamination of sulfur mustard using titania nanomaterials, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353– 354 (2012) 132– 137.
- [109] A. S. Besov, A. V. Vorontsov, V. N. Parmon, Fast adsorptive and photocatalytic purification of air from acetone and dimethyl methylphosphonate by TiO₂ aerosol, *Applied Catalysis B* 189 (2009) 602–612.
- [110] E. Kozlova, P. G. Smirniotis, A. V. Vorontsov, Comparative study photocatalytic oxidation of four organophosphorus simulants of chemical warfare agents in aqueous suspension of titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 503-511.
- [111] J-G Ma, C-R. Zhang, J-J. Gong, Y-Z. Wu, S-Z. Kou, H. Yang, Y-H. Chen, Z-J. Liu, H-S. Chen, The Electronic Structures and Optical Properties of Alkaline-Earth Metals Doped Anatase TiO₂ : A Comparative Study of Screened Hybrid Functional and Generalized Gradient Approximation, *Materials* 8 (2015) 5508-5525.
- [112] G. K. Prasad, Silver ion exchanged titania nanotubes for decontamination of 2 chloro ethyl phenyl sulphide and dimethyl methyl phosphonate, *Journal of Scientific and Industrial Research* 68 (2009) 379-384.
- [113] K. Sato, T. Hirakawa, A. Komano, S. Kishi, C. K. Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, H. Ichinose, N. Negishi, Y. Seto, K. Takeuchi, Titanium dioxide photocatalysis to decompose isopropyl methylphosphonofluoridate (GB) in gas phase, *Applied Catalysis B* 106 (2011) 316– 322.
- [114] A. Komano, T. Hirakawa, K. Sato, S. Kishi, C. K. Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, N. Negishi, H. Ichinose, Y. Seto, K. Takeuchi, Titanium dioxide photocatalytic decomposition of ethyl-S-dimethylaminoethyl methylphosphonothiolate (VX) in aqueous phase, *Applied Catalysis B* 134– 135 (2013) 19– 25.
- [115] T. Hirakawa, K. Sato, A. Komano, S. Kishi, C. K. Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, N. Negishi, H. Ichinose, Y. Seto, K. Takeuchi, Specific properties on TiO₂ photocatalysis to decompose isopropyl methylphosphonofluoridate and dimethyl methylphosphonate in Gas Phase, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 264 (2013) 12-17.
- [116] V. Štengl, T. Matys Grygar, F. Opluštil, T. Nemec, Ge⁴⁺ doped TiO₂ for stoichiometric degradation of warfare agents, *Journal of Hazardous Materials* 227– 228 (2012) 62– 67.

- [117] A. Mattsson, C. Lejon, V. Štengl, S. Bakardjieva, F. Opluštil, P. O. Andersson, L. Österlund, Photodegradation of DMMP and CEES on zirconium doped titania nanoparticles, *Applied Catalysis B* 92(3) (2009) 401-410.
- [118] A. Kiselev, A. Mattson, M. Andersson, A. E. Palmqvist, L. Österlund, Adsorption and photocatalytic degradation of diisopropyl fluorophosphate and dimethyl methylphosphonate over dry and wet rutile TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 184(1) (2006) 125-134.
- [119] V. Štengl, V. Houšková, S. Bakardjieva, N. Murafa, M. Maříková, F. Opluštil, T. Němec, Zirconium doped nano-dispersed oxides of Fe, Al and Zn for destruction of warfare agents, *Materials Characterization* 61 (2010) 1080-1088.
- [120] Y. H. Park, H. K. Song, C. S. Lee, J. G. Jee, Fabrication and its characteristic of metal-loaded TiO₂/SnO₂ thick-film gas sensor for detecting dichloromethane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (2008) 818-823.
- [121] V. Štengl, D. Kralova, F. Opluštil, T. Němec, Mesoporous manganese oxide for warfare agents degradation, *Microporous and Mesoporous Materials* 156 (2012) 224–232.
- [122] G. K. Prasad, B. Singh, M. V. S. Suryanarayana, B. S. Batra, Kinetics of degradation of sulphur mustard on impregnated carbons, *Journal of Hazardous Materials B* 121 (2005) 159–165.
- [123] V. M. Bermudez, Adsorption on carbon nanotubes studied using polarization-modulated infrared reflection-absorption spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B* 109(20) (2005) 9970-9979.
- [124] C. Y. Tso, C. Y. H. Chao, S. C. Fu, Performance analysis of a waste heat driven activated carbon based composite adsorbent – Water adsorption chiller using simulation model, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55 (2012) 7596–7610.
- [125] W. Stelmaszuk, Activated carbon for removal of organophosphorus and organofluorine chemical warfare agents from water, *Ekotekhnologi i Resursos Berezhenie* 6 (2003) 56.
- [126] sorption, www.hslu.ch/en/lucerne-school-of-engineering-architecture/research/kompetenzzentren/thermische-energiesysteme-und-verfahrenstechnik/sorption/cctevt-kuehlen-mit-sorption/ (pristup 18. lipanj 2016.)
- [127] International Union of Pure and Applied Chemistry, Applied chemistry division, Commission on atmospheric chemistry, Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990)", *Pure and Applied Chemistry* 62 (1990) 2168-2171.

- [128] T. M. Alam, C. J. Pearce, J. E. Jenkins, Ab initio investigation of Sarin micro-hydration, *Computational and Theoretical Chemistry* 995 (2012) 24–35.
- [129] A. Baghel, B. Singh, P. Pandey, R. K. Dhaked, A. K. Gupta, K. Ganeshan, K. Sekhar, Adsorptive removal of water poisons from contaminated water by adsorbents, *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 396–400.
- [130] O. Inel, F. Albayrak, A. Askin, Cu and Pb adsorption on same bentonitic clays, *Turkish Journal of Chemistry* 22(3) (1998) 243–252.
- [131] E. J. Park, Y. D. Kim, Adsorption and Desorption of Chemical Warfare Agent Simulants on Silica Surfaces with Hydrophobic Coating, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 34 (2013) 1967–1971.
- [132] E. Viveiros, Evaluation of titanium dioxide for the adsorption and reactivity of the sulfur mustard simulant 2-chloroethyl ethyl sulfide, Master's Theses, Northeastern University Boston, Massachusetts, 2008.
- [133] J. Abelard, A. R. Wilmsmeyer, A. C. Edwards, W. O. Gordon, E. M. Durke, C. J. Karwacki, D. Troya, J. R. Morris, Adsorption of 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide on Silica: Binding Mechanism and Energy of a Bifunctional Hydrogen-Bond Acceptor at the Gas–Surface Interface, *Journal of Physical Chemistry C* 119(1) (2014) 365–372.
- [134] K. Bielicka-Daszekiewicz, A. Voelkel, Theoretical and experimental methods of determination of the breakthrough volume of SPE sorbents, *Talanta* 80 (2009) 614–621.
- [135] N. Fontanalas, R. M. Marcé, M. Galiá, F. Borrull, Preparation and characterization of highly polar polymeric sorbents from styrene–divinylbenzene and vinylpyridine–divinylbenzene for the solid-phase extraction of polar organic pollutants, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (2003) 1927–1933.
- [136] N. Fontanalas, M. Galiá, R. M. Marcé, F. Borrull, Extraction properties of new polymeric sorbents in SPE/GC analysis of phenol and hydroquinone from water samples, *Journal of Chromatography A* 1030 (2004) 63.
- [137] M. Hrubec, J. Hradil, M. J. Beneš, Extraction of alkyl methylphosphonic acids from aqueous samples using a conventional polymeric solid-phase extraction sorbent and a molecularly imprinted polymer, *Reactive and Functional Polymers* 59 (2004) 105.
- [138] S. Le Moullec, L. Truong, C. Montauban, A. Begos, V. Pichon, B. Bellier, The synthesis of new polymeric sorbent and its application in preconcentration of cadmium and lead in water samples, *Journal of Chromatography A* 1139 (2007) 171.

- [139] Y. Seto, M. K. Kataoka, K. Tsuge, I. Ohsawa, K. Matsushita, H. Sekiguchi, T. Itoi, K. Iura, Y. Sano, S. Yamashiro, Sensing technology for chemical-warfare agents and its evaluation using authentic agents, *Sensors and Actuators B*, 108 (2005) 193-197.
- [140] P. Rearden, P. B. Harrington, Rapid screening of precursor and degradation products of chemical warfare agents in soil by solid-phase microextraction ion mobility spectrometry (SPME-IMS), *Analytica Chimica Acta* 545 (2005) 13-20.
- [141] D. B. Kim, B. Gweon, S. Y. Moon, W. Choe, Decontamination of the chemical warfare agent simulant dimethyl methylphosphonate by means of large-area low-temperature atmospheric pressure plasma, *Current Applied Physics* 9 (2009) 1093-1096.
- [142] J. M. Bowen, C. R. Powers, A. E. Ratcliffe, M. G. Rockley, A. W. Hounslow, Fourier Transform Infrared and Raman Spectra of Dimethyl Methylphosphonate Adsorbed on Montmorillonite, *Environmental Science and Technology* 22 (1988) 1178-1181.
- [143] C. Sosa, R. J. Bartlett, K. H. KuBulat, W. B. Person, A Theoretical Study of the Harmonic Vibrational Frequencies and Infrared Intensities of $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ and $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$), *Journal of Physical Chemistry* 93(2) (1989) 577-588.
- [144] FTIR, http://chemlibretext.org/Core/physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates (pristup 12. rujana 2015.).
- [145] O. Ruiz-Pesante, L. C. Pacheco-Londoño, O. M. Primera-Pedrozo, W. Ortiz, Y. M. Soto-Feliciano, D. E. Nieves, M. L. Ramirez, S. P. Hernández-Rivera, Detection of simulants and degradation products of chemical warfare agents by vibrational spectroscopy, *Defense and Security Symposium*, International Society for Optics and Photonics, 2007.
- [146] P. Mäkie, Surface Reactions of Organophosphorus Compounds on Iron Oxides, Dissertation, Kemiska Institutionen Umeå Sweden 2012, 62-90.
- [147] G. Quintás, A. Morales-Noé, S. Armenta, S. Garrigues, M. De-laGuardia, Fourier transform infrared spectrometric determination of Malathion in pesticide formulations, *Analytica Chimica Acta* 502 (2004) 213-220.
- [148] A. H. Kycia, M. Vezvaie, V. Zamlynny, J. Lipkowski, M. W. P. Petryk, Non-contact detection of chemical warfare simulant triethyl phosphate using PM-IRRAS, *Analytica Chimica Acta* 737 (2012) 45-54
- [149] F. Yan, D. L. Stokes, M. B. Wabuyele, G. D. Griffin, A. A. Vass, T. Vo-Dinh, Surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection for chemical and biological agents,

Biomedical Optics, International Society for Optics and Photonics, Oak Ridge National Laboratory 2004. 1-7.

- [150] T. Alizadeh, S. Zeynali, Electronic nose based on the polymer coated SAW sensors array for the warfare agent simulants classification, *Sensors and Actuators B*, 129 (2008) 412–423
- [151] A. A. Tomchenko, G. P. Harmer, B. T. Marquis, Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors, *Sensors and Actuators B*, 108 (2005) 41-55.
- [152] U. C. Meier, Detection and identification of hydrolysis products of sulfur mustards at trace levels in environmental samples using liquid chromatography solid phase extraction combined with off-line nuclear magnetic resonance analysis, *Journal of Chromatography A* 1286 (2013) 159– 165.
- [153] K. D. Cadwell, N. A. Lockwood, B. A. Nellis, M. E. Alf, C. R. Willis, N. L. Abbot, Detection of organophosphorous nerve agents using liquid crystals supported on chemically functionalized surfaces, *Sensors and Actuators B* 128 (2007) 91-98.
- [154] L. A. Patil, V. V. Deo, M. D. Shinde, A. R. Bari, M. P. Kaushik, Sensing of 2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES) – a CWA simulant – using pure and platinum doped nanostructured CdSnO₃ thin films prepared from ultrasonic spray pyrolysis technique, *Sensors and Actuators B* 160 (2011) 234– 243.
- [155] T. H. Mahato, G. K. Prasad, B. Singh, K. Batra, K. Ganesan, Mesoporous manganese oxide nanobelts for decontamination of sarin, sulphur mustard and chloroethyl ethyl sulphide, *Journal of Scientific and Industrial Research* 71 (2012) 205-209.
- [156] S. Kendler, A. Zifman, N. Gratziany, A. Zaltsman, G. Frishman, A new method and apparatus for on-site detection of trace levels of chemical warfare agents, *Analytica Chimica Acta* 548 (2005) 58–65.
- [157] J. P. Mercier, P. Morin, M. Dreuxa, A. Tambute, Liquid chromatography analysis of phosphonic acids on porous graphitic carbon stationary phase with evaporative light-scattering and mass spectrometry detection, *Journal of Chromatography A* 849 (1999) 197–207.
- [158] R. M. Black, R. W. Read, Analysis of degradation products of organophosphorus chemical warfare agents and related compounds by liquid chromatography– mass spectrometry using electrospray and atmospheric pressure chemical ionisation, *Journal of Chromatography A*, 794 (1998) 233–244.

- [159] R. Subramaniam, A. Östin, C. Nilsson, C. Ístot, Direct derivatization and gas chromatography – tandem mass spectrometry identification of nerve agent biomarkers in urine samples, *Journal of Chromatography B* 928 (2013) 98– 105.
- [160] P. A. D’Agostino, J. R. Hancock, L. R. Provost, Determination of sarin, soman and their hydrolysis products in soil by packed capillary liquid chromatography–electrospray mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 912 (2001) 291–299.
- [161] R. Subramaniam, C. Astot, L. Juhlin, C. Nilsson, A. Östin, Determination of S-2-(N,N-diisopropylaminoethyl)- and S-2-(N,N-diethylaminoethyl) methylphosphonothiolate, nerve agent markers, in water samples using strong anion-exchange disk extraction, in vial trimethylsilylation, and gas chromatography–mass spectrometry analysis, *Journal of Chromatography A* 1229 (2012) 86– 94.
- [162] H. H. Hill, S. J. Martin, Conventional analytical methods for chemical warfare agents, *Pure and Applied Chemistry* 74 (12) (2002) 2281–2291.
- [163] P. A. Smith, C. Jackson Lepage, M. Lukacs, N. Martin, A. Shufutinsky, P.B. Savage, Field-portable gas chromatography with transmission quadrupole and cylindrical ion trap mass spectrometric detection: Chromatographic retention index data and ion/molecule interactions for chemical warfare agent identification, *Journal of Mass Spectrometry* 295 (2010) 113–118.
- [164] D. R. Baker, B. Kasprzyk-Hordern, Critical evaluation of methodology commonly used in sample collection, storage and preparation for the analysis of pharmaceuticals and illicit drugs in surface water and wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 8036–8059.
- [165] O. Terzic, I. Swahn, G. Cretu, M. Palit, G. Mallard, Gas chromatography–full scan mass spectrometry determination of traces of chemical warfare agents and their impurities in air samples by inlet based thermal desorption of sorbent tubes, *Journal of Chromatography A* 1225 (2012) 182– 192.
- [166] B. T. Roen, E. Unneberg, J. Aa. Tornes, E. Lundanes, Headspace-trap gas chromatography–mass spectrometry for determination of sulphur mustard and related compounds in soil, *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 2171–2178.
- [167] M. D. Brickhouse, W. R. Creasy, B. R. Williams, K. M. Morrissey, R. J. O’Connor , H. Dupont Durst, Multiple-technique analytical characterization of a mixture containing

- chemical-weapons simulant from a munition, *Journal of Chromatography A*, 883 (2000) 185–198.
- [168] D. Pardasani, P. K. Kanaujia, A. K. Purohit, A. R. Shrivastava, D. K. Dubey, Magnetic multi-walled carbon nanotubes assisted dispersive solid phase extraction of nerve agents and their markers from muddy water, *Talanta* 86 (2011) 248– 255.
- [169] P. A. D’Agostino, J. R. Hancock, C. L. Chenier, Packed capillary liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry of mustard hydrolysis products in soil, *Journal of Chromatography A* 1058 (2004) 97–105.
- [170] E. W. J. Hooijschuur, C. E. Kientz, U. A. Th. Brinkman, Analytical separation techniques for the determination of chemical warfare agents, *Journal of Chromatography A* 982 (2002) 177–200.
- [171] S. Popiel, M. Sankowska, Determination of chemical warfare agents and related compounds in environmental samples by solid-phase microextraction with gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 8457– 8479.
- [172] J. Tian, J. Xu, F. Zhu, T. Lu, C. Su, G. Ouyang, Application of nanomaterials in sample preparation, *Journal of Chromatography A* 1300 (2013) 2– 16.
- [173] D. Pragney, U. V. R. V. Saradhi, Sample-preparation techniques for the analysis of chemical-warfare agents and related degradation products, *Trends in Analytical Chemistry* 37 (2012) 73-82.
- [174] P. Garg, A. Purohit, V. K. Tak, A. Kumar, D. K. Dubey, Liquid–liquid–solid microextraction and detection of nerve agent simulants by on-membrane Fourier transform infrared spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* 751 (2012) 71– 78.
- [175] P. K. Kanaujia, D. Pardasani, A. K. Gupta, D. K. Dubey, Extraction of chemical warfare agents from water with hydrophilic-lipophilic balance and C18 cartridges: Comparative study, *Journal of Chromatography A* 1139 (2007) 185-190.
- [176] I. Rodriguez, M. P. Llompert, R. Cela, Solid-phase extraction of phenols, *Journal of Chromatography A* 885 (2000) 291.
- [177] mass spectroscopy, [www.http://chemguide.uk/analysis/masspec/howitworks.htm](http://chemguide.uk/analysis/masspec/howitworks.htm) (pristup 12. veljače 2015.)
- [178] P. A. D’Agostino, C. L. Chenier, Analysis of Chemical Warfare Agents: General Overview, LC-MS Review, In- House LC-ESI-MS Methods and Open Literature Bibliography, Technical Report, DRDC Suffield TR 2006-022 str.1-75.

- [179] P. A. D'Agostino, C. L. Chenier, J. R. Hancock, Packed capillary liquid chromatography–electrospray mass spectrometry of snow contaminated with sarin, *Journal of Chromatography A* 950 (2002) 149–156.
- [180] G. Mršić, S. Žugaj; Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), *Policajska sigurnost* 16. 3-4 (2007) 179-200.
- [181] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Jr. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis Second Edition*, New York: Plenum Press, 1981. str. 280-322.
- [182] R. Zboril, M. Andrlé, 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, *Journal of Hazardous Materials* 211– 212 (2012) 126– 130.
- [183] Water contamination with aluminum, [www.http://cpurewaterproducts.com/articles/activated-alumina](http://cpurewaterproducts.com/articles/activated-alumina) (pristup 02. svibnja 2017.)

7. POPIS SLIKA

Slika 1. Fosforilizacija aktivnog mjesta na AChE pomoću OP agensa [26, 27].....	11
Slika 2. Alkilacija DNA iperitom i reakcija iperita i tiouree [6].....	12
Slika 3. Kemijska struktura dimetil metilfosfonata.....	13
Slika 4. 3D strukture DMMP i sarina.....	14
Slika 5. Kemijska struktura 2-kloroetiletil sulfida	15
Slika 6. 3D strukture 2-CEES i iperita	16
Slika 7. Kemijska struktura dietil ((dimetoksifosforotioil)sulfanil)butandioata	16
Slika 8. 3D strukture malationa i VX-a	18
Slika 9. Aluminijev (AlO_4) ⁵⁻ i silicijev (SiO_4) ⁴⁻ tetraedar [76, 77]	25
Slika 10. Naslage tufa s klinoptilolitom iz nalazišta u Donjem Jesenju [86].....	25
Slika 11. Presjek strukture zeolita [72]	25
Slika 12. Struktura klinoptilolita s atomima [74]	28
Slika 13. Struktura klinoptilolita [76]	29
Slika 14. Položaj Brönstedovih i Lewisovih kiselina u strukturi zeolita [76].....	29
Slika 15. Adsorpcija DMMP i 2-CEES (A – adsorpcija preko atoma sumpora ili klora i B – adsorpcija preko atoma sumpora i klora) na zeolitu [6]	30
Slika 16. Aktivna mjesta na metalnim oksidima [30, 91, 97]	31
Slika 17. Dekompozicija bojnih otrova na metalnim oksidima [6].....	32
Slika 18. Degradacija somana, VX-a i sumpornog iperita na MgO česticama [30]	33
Slika 19. Sorpcija DMMP na aluminijevom oksidu [97]	34
Slika 20. Reakcija eliminacije i hidrolize sumpornog iperita na ZnO nano šipkama [30, 97].....	35
Slika 21. Dekontaminacija sarina na TiO ₂ nanocijevima [30]	35
Slika 22. Dekontaminacija sumpornog iperita na TiO ₂ nanocijevima [30, 97].....	36
Slika 23. Mehanizam degradacije DMMP na metalnim oksidima [30]	39

Slika 24. Prikaz sorpcije na čvrsti sorbens iz tekuće faze [126]	41
Slika 25. Krivulja volumena prodora [134].....	44
Slika 26. Ekstrakcija tekuće-tekuće [177]	51
Slika 27. Ekstrakcija čvrstom fazom za uzorke bojnih otrova [175]	52
Slika 28. Prikaz temperaturnog programiranja u plinskoj kromatografiji [177]	56
Slika 29. Shematski prikaz HPLC uređaja	58
Slika 30. Ionizacija organske molekule pomoću elektrona [177]	59
Slika 31. Izvor elektronskih sudara [177].....	59
Slika 32. Prikaz kvadripolskog sistema spektrometra masa [177]	60
Slika 33. Spektar masa DMMP ($C_3H_9O_3P$, $M=124g/mol$).....	60
Slika 34. Shematski prikaz vezanog sustava plinske kromatografije i spektrometrije masa [177].....	62
Slika 35. Shema IR uređaja [144]	64
Slika 36. Shematski prikaz SEM uređaja [180].....	68
Slika 37. Oksidi a) magnezija, b) cinka, c) titana i d) aluminija	72
Slika 38. Diagram pripreme standardnih otopina ispitivanih imitanata bojnih otrova.....	73
Slika 39. Višekolonski vakuumski SPE ekstraktor	75
Slika 40. GCMS Bruker EM 640 S	75
Slika 41. Thermo Scientific UltiMate 3000 UHPLC	76
Slika 42. SEM – TESCAN VEGA 3 SBH Easy Probe	77
Slika 43. Bruker TENSOR 27 FTIR ATR.....	78
Slika 44. Perkin Elmer Spectrum 1000 PC	78
Slika 45. GC-MS Thermo Scientific Trace 1300	79
Slika 46. Umjerna krivulja za a) DMMP na GC-MS Bruker 640S, b) DMMP na UHPLC Ultimate 3000, c) 2-CEES na GC-MS Bruker 640S, d) 2-CEES na UHPLC Ultimate 3000, e) malation na Thermo Trace 1300, f) malation na UHPLC Ultimate 3000	88
Slika 47. a) Spektar masa DMMP na: Bruker EM 640 S na programu AMDIS, b) Kromatogram DMMP Thermo Scientific UltiMate 3000 na programu Cromeleon.....	89

Slika 48. a) Kromatogram i spektar masa 2-CEES na: Bruker EM 640 S na programu AMDIS, b) Kromatogram 2-CEES Thermo Scientific UltiMate 3000 na programu Cromeleon.....	90
Slika 49. a) Kromatogram i spektar masa malationa na Thermo Trace 1300 na programu Xcalibur, b) Kromatogram malationa na Thermo Scientific UltiMate 3000 na programu Cromeleon	91
Slika 50. Djelotvornost sorbensa u sorpciji a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa iz organske otopine ($\gamma = 0,5$ g/L).....	95
Slika 51. Djelotvornost sorbensa u sorpciji a) DMMP ($\gamma_0 = 1$ g/L), b) 2-CEES ($\gamma_0 = 1$ g/L) i c) malationa ($\gamma_0 = 0,1$ g/L) iz vodene otopine.....	97
Slika 52. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na klinoptilolitu i klinoptilolitu + MCC Na.....	103
Slika 53. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na sintetskim zeolitima MCC Na i MCC Ca.....	105
Slika 54. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na MgO, MgO + MCC Na i MgO + Al ₂ O ₃	107
Slika 55. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ + MCC Na i Al ₂ O ₃ + MgO.....	109
Slika 56. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na TiO ₂ i TiO ₂ + MCC Na.....	111
Slika 57. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na ZnO i ZnO + MCC Na.....	113
Slika 58. Volumen prodora sorpcije a) DMMP, b) 2-CEES i c) malationa na aktivnom ugljenu	115
Slika 59. FTIR spektar čistog tekućeg DMMP.....	122
Slika 60. FTIR spektri a) ZnO i b) ZnO tretiran s DMMP.....	123
Slika 61. Uvećani dijelovi FTIR spektra a) MCC Na, b) MCC Ca, c) Al ₂ O ₃ , d) TiO ₂ i e) TiO ₂ +MCC Na, tretirani s DMMP.....	124
Slika 62. Uvećani dijelovi FTIR spektra a) MgO, b) MgO+MCC Na i c) ZnO+MCC Na, tretirani s DMMP.....	125
Slika 63. Predložena struktura a) adsorpcije DMMP na Lewis-ovu bazu, b) adsorpcije DMMP na aktivni položaj Bronstad-ove baze (hidroksilna pozicija), c) disocirani DMMP duž površinski vezane metoksi skupine [43].....	127
Slika 64. FTIR spektar čistog tekućeg 2-CEES.....	128
Slika 65. FTIR spektri a) MgO, b) MgO+Al ₂ O ₃ , c) ZnO i d) TiO ₂ , tretirani s 2-CEES.....	129

Slika 66. Sorpcijski mehanizam za 2-CEES na metalnim oksidima i zeolitu [15, 59].....	131
Slika 67. FTIR spektar čistog tekućeg malationa s vrpčama funkcionalnih skupina.....	133
Slika 68. FTIR spektri a) heksana i otopine malationa u heksanu i b) aktivnog ugljena netretiranog i tretiranog otopinom malationa.....	134
Slika 69. FTIR spektri a) klinoptilolita i b) smjese klinoptilolita i MCC Na, netretiranih i tretiranih otopinom malationa.....	135
Slika 70. FTIR spektri a) MgO i b) MgO + MCC Na, netretiranih i tretiranih otopinom malationa.....	136
Slika 71. FTIR spektri a) Al ₂ O ₃ i b) Al ₂ O ₃ + MCC Na, netretiranih i tretiranih otopinom malationa.....	137
Slika 72. FTIR spektri a) TiO ₂ i b) TiO ₂ + MCC Na, netretiranih i tretiranih otopinom malationa	138
Slika 73. FTIR spektri ZnO i ZnO+ MCC Na, netretiranih i tretiranih otopinom malationa.	139
Slika 74. FTIR spektri a) MCC Na i b) smjese Al ₂ O ₃ i MgO, netretiranih i tretiranih otopinom malationa.....	140
Slika 75. Mogući mehanizam sorpcije malationa na istraživanim sorbensima.....	145
Slika 76. SEM slike različitih uvećanja sorbensa klinoptilolita.....	146
Slika 77. SEM slike različitih uvećanja sorbensa MCC Na i MCC Ca.....	149
Slika 78. SEM slike različitih uvećanja sorbensa Al ₂ O ₃ + MCC Na.....	151
Slika 79. SEM slike različitih uvećanja sorbensa MgO.....	155
Slika 80. SEM slike različitih uvećanja sorbensa Al ₂ O ₃	158
Slika 81. SEM slike različitih uvećanja sorbensa TiO ₂	161
Slika 82. SEM slike različitih uvećanja sorbensa ZnO + MCC Na.....	163
Slika 83. SEM slike različitih uvećanja sorbensa MgO + Al ₂ O ₃	165
Slika 84. SEM slike različitih uvećanja aktivnog ugljena kao sorbensa.....	167

8. POPIS TABLICA

Tablica 1. Upotreba bojnih otrova u ratovima i sukobima [1-2]	6
Tablica 2. Fizikalno-kemijska svojstva bojnih otrova i njihovih imitanata , kod 25 °C osim ako je drugačije navedeno	20
Tablica 3. Popis korištenih kemikalija.....	70
Tablica 4. Fizikalna svojstva sorbensa	71
Tablica 5. Popis korištenih instrumenata i ostale opreme	74
Tablica 6. Optimalni uvjeti GC-MS analize DMMP-a, 2-CEES-a i malationa na kromatografima ..	86
Tablica 7. Optimalni uvjeti UHPLC analize DMMP, 2-CEES i malationa na kromatografu	87
Tablica 8. Djelotvornost sorbensa u sorpciji imitanata bojnih otrova iz organske otopine ($\gamma_0 = 0,5$ g/L).....	94
Tablica 9. Djelotvornost sorbensa u sorpciji imitanata bojnih otrova iz vodene otopine za DMMP i 2-CEES ($\gamma_0 = 1$ g/L) te malationa ($\gamma_0 = 0,1$ g/L)	96
Tablica 10. Parameteri određeni za DMMP ($\gamma_0 = 0,5$ g/L) i 2-CEES ($\gamma_0 = 0,25$ g/L) na različitim sorbensima u frontalnoj analizi	100
Tablica 11. Parameteri determinirani za malation ($\gamma_0 = 0,025$ g/L) na na različitim sorbensima u frontalnoj analizi	101
Tablica 12. Ukupna djelotvornost sorbensa u sorpciji imitanata bojnih otrova	117
Tablica 13. FTIR veze čistog tekućeg DMMP i DMMP-a sorbiranog na različitim sorbensima.....	126
Tablica 14. FTIR veze čistog tekućeg 2-CEES i 2-CEES sorbiranog na različitim sorbensima.....	130
Tablica 15. FTIR veze malationa na različitim sorbensima	141

ŽIVOTOPIS

Dragutin Tušek [REDACTED] Osnovnu školu završio je u Radoboju, a srednju školu (opću srednju vojnu školu) u Zagrebu. Akademske godine 1988./89. upisao je Vojno-tehničku akademiju, te zbog pogoršane političke situacije u bivšoj državi, na vlastiti zahtjev, izlazi iz akademije, sredinom 1991., nastavlja školovanje na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, gdje je diplomirao 1994. godine na smjeru inženjer kemije. Od 1994. godine zaposlen je u Ministarstvu obrane Republike Hrvatske. Od 1995. do 1999. godine radio je kao načelnik ABKO 7. Gardijske brigade. Bio je i zamjenik zapovjednika bojne NBKO u razdoblju od 2000. do 2004. godine. Od 2008. godine raspoređen je u NBK Laboratorij gdje i danas radi. Sudjelovao je na nekoliko međunarodnih stručnih usavršavanja u analitici bojnih otrova i zaštiti od kemijskog oružja u Finskoj, Slovačkoj, Švicarskoj i Poljskoj. Sudjelovao je na niz konferencija, kongresa, simpozija i stručnih skupova iz problematike zaštite od kemijskog oružja u zemlji i inozemstvu.

Objavio je znanstveni rad (u časopisu referiranim u *Current Contents*), pod nazivom: „*Environmentally acceptable sorbents of chemical warfare agent simulants*“ u časopisu: *Journal of Materials Science*, Volumen 52, broj 2 u siječnju 2017. godine.