

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ HƠI AXIT ĐẾN HOẠT ĐỘNG TIN CẬY CỦA ỐNG TRÌNH ĐỘC OTĐ-36

HÀ NGỌC THIÊN ⁽¹⁾, VƯƠNG VĂN TRƯỜNG ⁽¹⁾, ĐỖ THỊ THÙY TRANG ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chất độc loét da Yperit (HD, MOB-4 hay còn được gọi là khí mù tạt) là một chất độc tế bào được sử dụng trong nhiều cuộc chiến tranh trước đây như trong cuộc chiến tranh giữa Vương Quốc Anh và Hồng Kong (1919), giữa Trung Quốc và Liên Xô (1934), trong chiến tranh Tân Cương (1937), Đức đối với Ba Lan và Liên Xô trong thời gian Chiến tranh thế giới thứ hai, Nhật Bản chống lại Trung Quốc trong 1937-1945, Iraq chống lại Iran và người Kurd trong 1983-1988... Chất độc Yperit tinh khiết là hợp chất hữu cơ nóng chảy ở 14°C và bị phân hủy trước khi đun sôi ở 218°C, có công thức là $S(CH_2CH_2Cl)_2$. MOB-4 có tính sát thương lớn, gây ra những vết bỏng hóa học trên da, mắt và phổi. Nó có thể gây chết người, khiến nạn nhân tàn tật, gây ung thư hoặc mù vĩnh viễn. Theo Trung tâm Kiểm soát và phòng ngừa bệnh dịch Mỹ, khí mù tạt có thể tồn tại trong môi trường nhiều ngày, thậm chí nhiều tuần [1, 2, 3]. Một trong những phương tiện sử dụng để phát hiện và đánh giá mức độ nguy hiểm của chất độc HD là sử dụng ống trình độc OTĐ-36 (IT-36). Thực tế cho thấy sử dụng ống trình độc OTĐ-36 với chất độc HD công nghiệp hay chất HD đã bảo quản lâu thì OTĐ-36 không phát hiện được chất độc (không hiện màu được), nguyên nhân chính là do chất độc HD bị lẫn hơi axit [4, 5]. Tuy nhiên, chưa có công bố về ảnh hưởng của nồng độ hơi axit đến chỉ thị màu của ống trình độc. Nội dung của bài báo này, sẽ giới thiệu một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ hơi axit đến hoạt động tin cậy của ống trình độc OTĐ-36.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Metanol (TQ), axit sunfuric (TQ), natri clorua (TQ), ống trình độc OTĐ-36 (TCVN/QS 1373:2008, Việt Nam), chất HD tinh khiết (hàm lượng trên 98%, Việt Nam), chất HD công nghiệp (Đây là các mẫu HD được lưu trữ để phục vụ việc kiểm tra, đánh giá chất lượng trang bị phòng hóa, do Binh chủng Hóa học cung cấp).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp tạo hơi axit: Hơi axit sử dụng trong nghiên cứu là dung dịch HCl trong Metanol. Nhỏ từ từ một lượng axit sunfuric đặc vào muối natri clorua, khí thoát ra được dẫn qua axit sunfuric đặc và được hấp thụ trong metanol lạnh.

2.2.2. Phương pháp xác định nồng độ hơi axit trong mẫu: Nồng độ hơi axit (khí HCl) được xác định bằng phương pháp đo quang theo tiêu chuẩn TCVN 7244.2003. Lấy V ml khí bằng bơm hút với lưu lượng 50 ml/phút sục vào 20 ml nước cất. Kết thúc lấy mẫu chuyển 20 ml mẫu vào bình định mức 25 ml, định mức bằng nước cất đến vạch. Hút 10 ml mẫu, thêm HNO_3 ; $NH_4Fe(SO_4)_2$ và $Hg(SCN)_2$. Đợi dung dịch chuyển màu trong 20 phút rồi tiến hành đo hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng $\lambda = 460$ nm. Lâm tương tự với mẫu trắng không chứa hơi axit.

2.2.3. Phương pháp xác định tổng axit trong dung dịch: Tổng axit trong dung dịch xác định theo phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch NaOH chỉ thị phenolphthalein. Hút 5 ml dung dịch mẫu nghiên cứu vào phễu chiết, thêm 15 ml nước cất, sau đó lắc đều và chiết để loại bỏ phần hữu cơ, rửa lại 2 lần mỗi lần 10 ml nước. Sau đó gộp dịch chiết lại và chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,005 N chỉ thị phenolphthalein.

2.2.4. Phương pháp xác định nồng độ chất độc tạo ra trong không khí: Hàm lượng chất độc tạo ra được xác định dựa trên phương pháp đo quang trên máy đo UV-VIS.

2.2.5. Phương pháp đánh giá chất lượng OTĐ bằng chất độc có lẫn hơi axit: phương pháp đánh giá dựa trên cơ sở TCVN/QS 1373:2008 [6]. Sử dụng ống trình độc OTĐ-36 phát hiện chất độc HD trên thiết bị khí động lực GĐU-109K.406.000. So sánh màu nhận được trên chất nền của OTĐ với màu chuẩn trên bao đựng ứng với nồng độ yperit 0,002÷0,003 mg/lít.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả xác định nồng độ hơi axit trong các mẫu chất độc nghiên cứu

Các mẫu chất độc HD nghiên cứu gồm 6 mẫu HD công nghiệp (được ghi nhãn với các hàm lượng 20÷30%, 2 mẫu; hàm lượng 50÷55%, 2 mẫu; hàm lượng 99%, 2 mẫu) và 2 mẫu HD do Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga (TTND Việt - Nga) điều chế năm 2013 và 2019. Các mẫu được kiểm tra phân tích hàm lượng bằng sắc ký khí, kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng các mẫu HD công nghiệp

TT	Tên mẫu	Thông tin trên nhãn	Hàm lượng, %		
			Mustard gas	Sesquimustard	O-mustard
1	MOB-1.1	99%	79,05	1,99	0,14
2	MOB-1.2	99%	77,64	2,15	-
3	MOB-2.1	50÷55%	44,01	12,86	14,75
4	MOB-2.2	50÷55%	53,98	11,64	-
5	MOB-3.1	20÷30%	40,88	27,76	24,08
6	MOB-3.2	20÷30%	7,87	13,79	0,89
7	MOB-4.2013	98,79	96,54	Không phát hiện	Không phát hiện
8	MOB-4.2019	98,39	98,39	Không phát hiện	Không phát hiện

Từ kết quả bảng 1 có thể thấy sau thời gian bảo quản các mẫu chất độc HD công nghiệp đã suy giảm chất lượng khá nhiều, hàm lượng chất chính còn từ 40÷79% (trừ mẫu MOB-3.2 hàm lượng chất chính chỉ còn 7,87%). Các tạp chất chính là sesquimustard và o-mustard. Hàm lượng thực tế của chất độc HD trong mẫu thu được so với thông tin ghi trên nhãn mác là khác nhau khá nhiều. Đối với các mẫu chất độc HD tinh khiết do TTND Việt - Nga điều chế năm 2013, hàm lượng chất chính là 96,54% (so với 98,79 khi điều chế năm 2013); mẫu HD tinh khiết điều chế tháng 7 năm 2019, hàm lượng chất chính là 98,39%.

Nồng độ hơi axit (khí HCl) được xác định bằng phương pháp đo quang theo tiêu chuẩn TCVN 7244.2003 (mục 2.2.2). Nồng độ axit tổng trong dung dịch được xác định theo phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch NaOH chỉ thị phenolphthalein (mục 2.2.3). Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả phân tích nồng độ hơi axit và axit tổng của các mẫu HD nghiên cứu

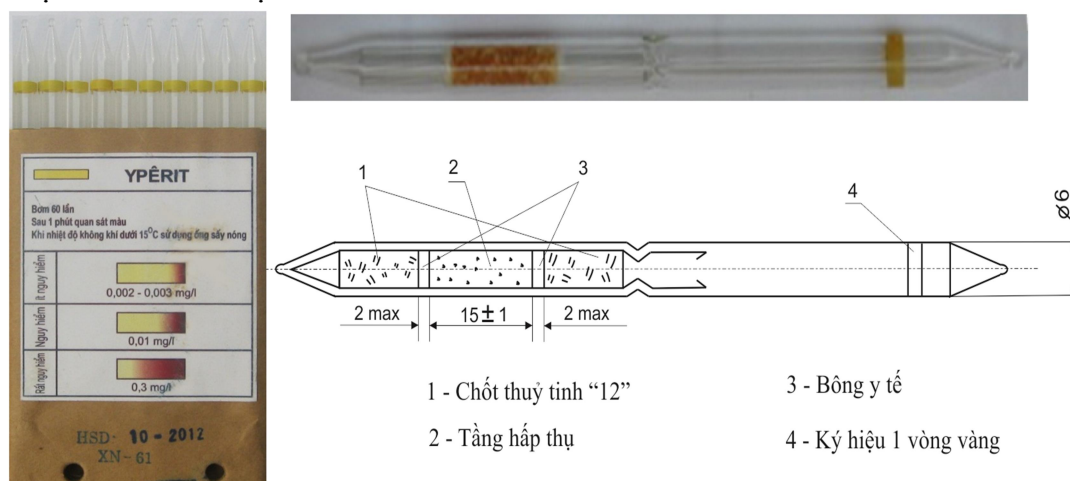
TT	Tên mẫu		Nồng độ hơi HCl, $\mu\text{g/l}$	Tổng axit trong mẫu HD (theo HCl), mg/l
1	MOB-1.1	Sau khi mở niêm	120	Không thực hiện
		Sau khi trộn đều *	150	12,65
2	MOB-1.2	Sau khi mở niêm	150	Không thực hiện
		Sau khi trộn đều	187	14,02
3	MOB-2.1	Sau khi mở niêm	720	Không thực hiện
		Sau khi trộn đều	750	80,23
4	MOB-2.2	Sau khi mở niêm	585	Không thực hiện
		Sau khi trộn đều	624	76,98
5	MOB-3.1	Sau khi mở niêm	620	Không thực hiện
		Sau khi trộn đều	770	81,74
6	MOB-3.2	Sau khi mở niêm	1390	Không thực hiện
		Sau khi trộn đều	1430	181,95
7	MOB-4.2013	Sau khi trộn đều	32	Không thực hiện
8	MOB-4.2019	Sau khi trộn đều	0	Không thực hiện

* *Trộn đều bằng cách rót dung dịch qua lại không dưới 5 lần*

Từ kết quả bảng 2 có thể thấy sự khác biệt đôi chút trong kết quả phân tích nồng độ hơi HCl của các mẫu sau khi mở niêm và sau khi trộn đều. Nồng độ hơi axit trong các mẫu HD công nghiệp sau khi mở niêm (từ 120 đến 720 $\mu\text{g/l}$) thấp hơn so với nồng độ hơi axit tương ứng sau khi trộn đều (từ 150 đến 770 $\mu\text{g/l}$). Nguyên nhân là do mẫu đã bị phân hủy và tách thành 2 lớp (lớp dầu mỏng phía trên và lớp dung dịch bên dưới), thông thường HCl sẽ hòa tan ở lớp dung dịch nhiều hơn. Điều này hoàn toàn phù hợp với quy định trong tài liệu chuyển giao công nghệ, khi sử dụng các mẫu HD cần phải được trộn đều [4]. Nồng độ tổng axit trong dung dịch các mẫu chất độc HD công nghiệp là khá cao, từ 12,65 đến 81,84 mg/l . Riêng đối với mẫu MOB-3.2 nồng độ hơi axit sau khi mở niêm (1390 $\mu\text{g/l}$) và sau khi trộn đều (1430 $\mu\text{g/l}$) cũng như hàm lượng axit tổng tương ứng (181,95 mg/l) ở mức rất cao. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích sắc ký khí, hàm lượng chất chính trong mẫu MOB-3.2 còn rất thấp chỉ là 7,87%, chứng tỏ mẫu này đã bị phân hủy rất nhiều. Đối với mẫu HD tinh khiết do TTND Việt - Nga điều chế năm 2013 (Mẫu MOB-4.2013) cũng đã xuất hiện hơi axit ở mức 32 $\mu\text{g/l}$. Mẫu HD tinh khiết điều chế năm 2019 (Mẫu MOB-4.2019) không chứa hơi axit.

3.2. Kết quả nghiên cứu nồng độ hơi axit tối thiểu gây nhiễu cho OTĐ-36

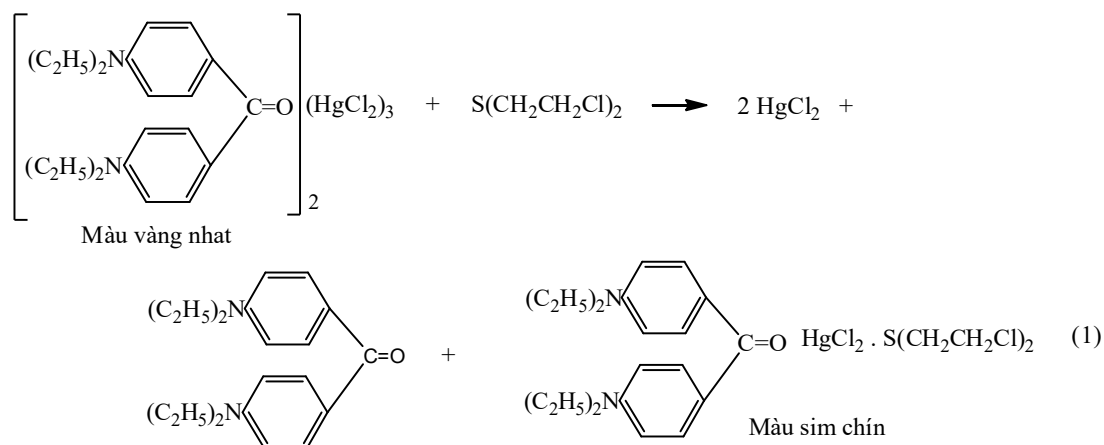
Ống trình độc OTĐ-36 (hình 1) sử dụng để phát hiện và đánh giá mức độ nguy hiểm của chất độc yperit trong không khí. Độ nhạy của ống trình độc OTĐ-36 là $0,002 \div 0,003$ mg/l. Ống trình độc được sử dụng đồng bộ với máy trình sát hóa học trong các phòng thí nghiệm hóa học dã chiến và để đồng bộ các phương tiện kỹ thuật trình sát hóa học.



Hình 1. Bao ống trình độc và cấu tạo ống OTĐ-36

Tầng hấp thụ của ống trình độc gồm một tầng silicagel tẩm dung dịch chứa: HgCl_2 và N, N, N', N'-tetraethyl- 4,4'-diaminobenzophenone, methanol và xiclohexanol. Tỷ lệ mol: HgCl_2 : N, N, N', N'-tetraethyl- 4,4'-diaminobenzophenone = 3 : 2.

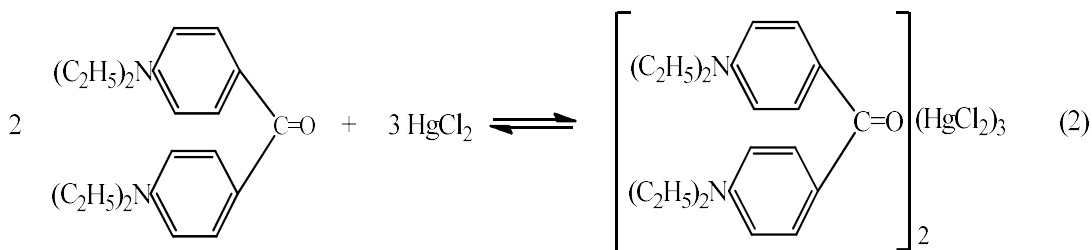
Nguyên lý hiện màu của ống trình độc OTĐ-36: Khi hút không khí có chất độc loét da yperit qua ống trình độc, tại tầng hấp thụ (chất nền silicagel có màu vàng nhạt đã được tẩm dung dịch chỉ thị) sẽ xảy ra phản ứng giữa chất độc với hỗn hợp thuốc thử tạo ra sản phẩm có màu hồng đến màu sim chín theo sơ đồ phản ứng như trong hình 2.



Hình 2. Sơ đồ phản ứng hiện màu của ống trình độc OTĐ-36

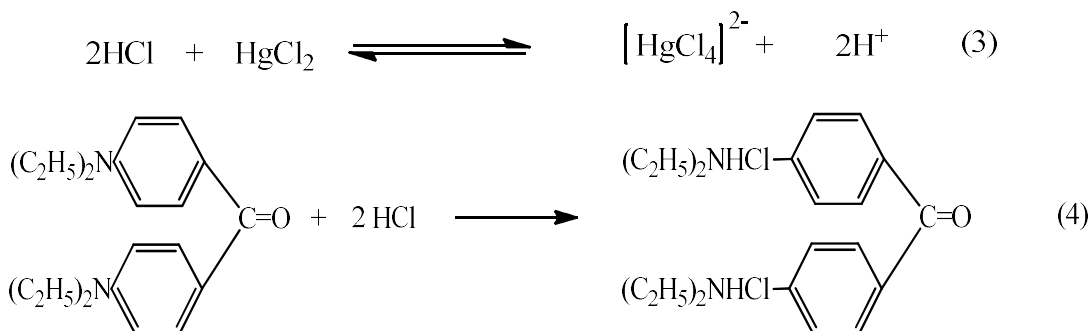
Theo [4, 5], trong không khí có lẫn các tạp chất có tính axit sẽ làm cho chất chỉ thị không hiện màu, dẫn đến ống trình độc OTĐ-36 không phát hiện được chất độc. Điều này được giải thích như sau:

Trong tầng hấp phụ của ống trình độc OTĐ-36 luôn có cân bằng tạo phức:



Phức này chính là chất có mặt trong phản ứng hiện màu của OTĐ-36.

Khi có mặt HCl, xảy ra các phản ứng:

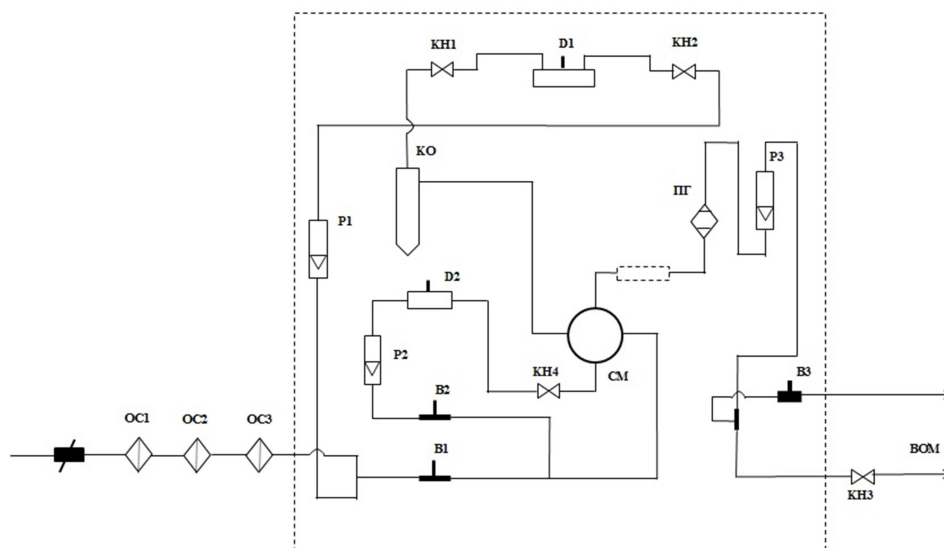


Các phản ứng (3) và (4) xảy ra làm cho phản ứng (2) chuyển dịch theo chiều nghịch, tức tầng hấp phụ bị hỏng, một phần hoặc hoàn toàn, dẫn đến hiện màu không chính xác hoặc không hiện màu.

Từ cơ sở lý thuyết phân tích trên đây và thử nghiệm thực tế cho thấy hơi axit gây nhiễu cho các ống trình độc OTĐ-36. Xác định nồng độ hơi axit tối thiểu gây nhiễu cho ống trình độc OTĐ-36 chúng tôi sử dụng chất độc HD tinh khiết do TTND Việt - Nga điều chế năm 2019 (Mẫu MOB-4.2019). Các thí nghiệm được tiến hành trên thiết bị khí động lực GĐU-109K.406.000 (hình 3).

Nguyên lý thiết bị khí động lực GĐU-109K.406.000 như sau: Cho không khí đi qua bộ phận chuẩn bị không khí OC1, OC2, OC3 nhờ cơ cấu lấy không khí bất kỳ, một phần không khí cho đi qua lưu lượng kế P1, P2 vào các bình định lượng D1 chứa chất độc HD và D2 chứa tác nhân tạo hơi axit, ở đó không khí được bão hoà bằng hơi hoá chất và hơi axit tương ứng đi vào bình trộn. Bộ phận thứ hai của không khí sạch sẽ không đi qua lưu lượng kế P1, P2 mà đi trực tiếp vào bình trộn CM.

Điều chỉnh lưu lượng yêu cầu tại các lưu lượng kế khí P1, P2 và P3 bằng van KH3.



1. OC1-OC3: Bình thủy tinh; 2. P1- P3: Lưu lượng kế; 3. KO: Ống lấy mẫu; 4. D1, D2- Bình định lượng; 5. B1- B3- Kẹp; 6. KH1-KH4: Van; 7. CM: Bình trộn; 8. ΠΓ- Ống hấp thụ

Hình 3. Sơ đồ nguyên lý và hình ảnh hệ thống thiết bị GDU-109K.406.000

Điều chỉnh để ổn định dòng khí bằng cách xả không khí nhờ kẹp B3. Tổng lưu lượng của không khí nhiễm cần phải chỉnh cố định và bằng $(2 \pm 0,05)$ l/phút, và được kiểm tra bằng lưu lượng kế P2.

Tiến hành hiệu chỉnh lưu lượng khí vào đường thổi P1 nhờ kẹp B1 để đạt được nồng độ chất độc bão hòa theo yêu cầu và theo P2 nhờ kẹp B2 để điều chỉnh nồng độ hơi axit bão hòa trong hệ sau khi trộn.

Mẫu khí HCl được lựa chọn sử dụng cho nghiên cứu là hơi axit trong dung dịch HCl/MeOH nồng độ 0,52 mol/l. Để nghiên cứu sự ổn định của nồng độ hơi axit thoát ra từ dung dịch HCl/MeOH 0,52 M (ở 25°C) chúng tôi tiến hành phân tích nồng độ hơi axit thoát ra liên tục theo thời gian và lưu lượng khác nhau. Kết quả được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả phân tích nồng độ hơi axit trong mẫu HCl/MeOH 0,52 M

TT	Thời gian, phút	Lưu lượng khí, ml/phút	Thể tích khí, lít	Hàm lượng HCl, μg	Nồng độ khí HCl, $\mu\text{g/l}$
1	2	100	0,205	44	214,63
	10	100	1,010	211	208,91
	15	100	1,525	317	207,87
2	2	200	0,420	89	211,90
	10	200	2,005	407	202,99
	15	200	3,020	646	213,91
3	2	400	0,835	172	205,99
	10	400	4,030	866	214,89
	15	400	5,980	1251	209,20
Trung bình					210,03

Từ kết quả trên bảng 3 có thể thấy rằng nồng độ hơi axit HCl thoát ra từ dung dịch HCl/MeOH 0,52M ở các lưu lượng hút khác nhau (100, 200, 400 ml/phút) là ổn định, với nồng độ hơi HCl thoát ra là 210 $\mu\text{g/l}$. Chúng tôi sử dụng dung dịch HCl/MeOH 0,52M là nguồn phát khí HCl cho nghiên cứu tiếp theo.

Kết quả xác định ảnh hưởng của hơi axit đến khả năng phát hiện chất độc của ống trình độc OTĐ-36 trên thiết bị khí động lực GĐU-109K.406.000 với nồng độ yperit $0,002 \pm 0,003$ mg/lít được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của hơi HCl đến khả năng phát hiện của OTĐ-36

TT	Lưu lượng HCl/ MeOH, lít/phút	Nồng độ hơi HCl, $\mu\text{g/lít}$	Kết quả
1**	0	0	Hiện màu theo quy định
2	0,10	10,52	Hiện màu theo quy định
3	0,15	15,77	Bắt đầu xuất hiện các đốm trắng do axit gây ra
4	0,20	21,03	Khả năng hiện màu của ống OTĐ giảm, các hạt trắng xuất hiện nhiều
5	0,25	26,29	Khả năng hiện màu của ống OTĐ-36 giảm chỉ còn 50÷60% so với bình thường
6	0,30	31,55	Khả năng hiện màu của ống OTĐ-36 giảm chỉ còn 20÷30% so với bình thường
7	0,35	36,80	Không hiện màu
8	0,40	42,06	Không hiện màu

** Mẫu trắng chỉ chứa methanol.

Kết quả bảng 4 cho thấy với nồng độ yperit $0,002 \div 0,003$ mg/lít khi nồng độ hơi axit là $15,77 \mu\text{g/l}$ trên ống trình độc OTĐ-36 đã bắt đầu xuất hiện các đốm trắng do axit gây ra; ở nồng độ $21,03 \mu\text{g/l}$ thì khả năng hiện màu của OTĐ-36 giảm. Nồng độ hơi axit tăng đến $36,80 \mu\text{g/l}$ thì ống OTĐ-36 hoàn toàn không hiện màu. Kết quả này đã giải thích tại sao ống OTĐ-36 không thể phát hiện được chất độc đối với các mẫu chất độc HD công nghiệp (có nồng độ hơi axit ở mức cao từ 150 đến $770 \mu\text{g/l}$) hay đối với mẫu HD tinh khiết do TTND Việt - Nga điều chế năm 2013 (Mẫu MOB-4.2013, có nồng độ hơi axit là $32 \mu\text{g/l}$).

4. KẾT LUẬN

Đã xác định được hàm lượng chất chính và nồng độ hơi axit trong 06 mẫu chất độc HD công nghiệp và 02 mẫu HD tinh khiết do TTND Việt - Nga điều chế năm 2013 và năm 2019. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ hơi axit gây nhiễu cho ống trình độc OTĐ-36 với nồng độ chất độc yperit $0,002 \div 0,003$ mg/lít cho thấy nồng độ hơi axit tối thiểu gây nhiễu cho ống trình độc OTĐ-36 là $15,77 \mu\text{g/l}$ và với nồng độ hơi axit đạt $36,80 \mu\text{g/l}$ thì ống trình độc mất hoàn toàn khả năng chỉ thị. Bên cạnh đó, có thể nhận định rằng với các chất độc HD công nghiệp và HD tinh khiết đã được bảo quản lâu dài (trên 6 năm như mẫu MOB-4.2013) sẽ bị phân hủy tạo thành hơi axit đủ để làm mất khả năng phát hiện của ống trình độc OTĐ-36.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Stanley H. Lillie, *Potential military chemical/biological agent and compounds*, 2005.
2. Nancy B. Munro, Sylvia S. Talmage, Guy D. Giffin, *The sources, Fate, and Toxicity of chemical Warfare Agent Degradation Products*, 1999, **107**(12):933-973.
3. Jeffrey P. Koplan, M. D., M. P. H., *Draft toxicological profile for mustard gas*, 2001, p. 1-58.
4. Tài liệu chuyển giao công nghệ: TY Y 6-00205104.406-2002, Технические условия ИТ-36.
5. Ống trình độc OTĐ-36, Tiêu chuẩn kỹ thuật, Nhà máy X61-Bộ Tư lệnh Hóa học, 2009.
6. TCVN/QS 1373:2008, Bộ Tư lệnh Hóa học, 2008.

Nhận bài ngày 05 tháng 02 năm 2020

Phản biện xong ngày 15 tháng 3 năm 2020

Hoàn thiện ngày 25 tháng 5 năm 2020

⁽¹⁾ Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga