

## تهیه ماده رفع آلودگی از رزین مبادله گر کاتیونی و شناسایی محصولات واکنش تخریبی آن با ۲-کلرواتیل فنیل سولفید

بزرگمهر مداح<sup>۱\*</sup>، مهدی احمدزاده وسطی کلایی<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، ۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشکده و پژوهشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)

(دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۱۲، پذیرش: ۱۳۹۰/۰۶/۰۷)

### چکیده

رزین دی‌کلروآمین به عنوان یک عامل رفع آلوده کننده برای پدافند در مقابل عوامل شیمیایی، طی ۳ مرحله، از رزین مبادله‌گر کاتیونی سنتز گردید. ساختار محصولات هر مرحله، به وسیله تکنیک FT-IR بررسی گردید و میزان کلر فعال محصول نهایی با آزمون یدومتری در حدود ۹-۱۱٪ تعیین گردید. کارایی این ماده به عنوان رفع آلودگی کننده، به وسیله واکنش آن با ۲-کلرواتیل فنیل سولفید (شبه عامل خردل) در دمای محیط توسط دستگاه GC بررسی شد، سپس محصولات تخریب آن یعنی هیدروکسی اتیل فنیل سولفون و دی فنیل دی سولفید توسط دستگاه GC-MS شناسایی شدند.

کلیدواژه‌ها: رزین کلرو آمین، رفع آلودگی کننده، مبادله‌گر کاتیونی، ۲-کلرواتیل فنیل سولفید، کلر فعال.

## Preparation of Decontamination Agent from Cation Exchange Resin and Identification of its Destructive Reaction Products with 2-Chloro Ethyl Phenyl Sulfide

B. Maddah<sup>\*1</sup>, M. Ahmazadeh Vostakolaie<sup>2</sup>

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Imam Hossein University

(Received: 07/03/2011, Accepted: 08/29/2011)

### Abstract

Dichloramine resin has been synthesized in three steps by using cation-exchange resin as precursor for chemical warfare agent decontamination. The product of each step was characterized by FT-IR. The active chlorine in final product was obtained about 9-11%, using iodometric titration. The resin efficacy as a decontaminator has been investigated by treating it with 2-chloroethyl phenyl sulfide (mustard simulant) at ambient temperature and the degradation products; i.e. hydroxyethyl phenyl sulfone and diphenyl disulfide have been identified using a GC-MS instrument.

**Keywords:** Dichloramine Resin, Decontamination, Cation Exchanger, 2-Chloroethyl Phenyl Sulfide, Active Chlorine.

\*Corresponding author E-mail: bozorgmaddah@yahoo.com

## ۱. مقدمه

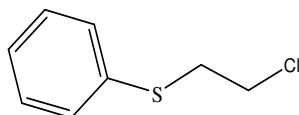
عصبی، جاذب مناسبی برای این عوامل بوده اما برای عامل HD مناسب نیستند [۱۰]. مواد جاذب پلیمری دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به مواد مشابه هستند. ظرفیت جذب در این پلیمرها بیش از دو برابر کربن فعال گرانولی است. مواد جاذب پلیمری در رطوبت بالا عملکرد خوبی داشته و تحت شرایط معتدل نیز می‌توان آنها را احیا کرد. رزین واکنشی نوع خاصی از مواد جاذب پلیمری‌اند که دارای تعداد زیادی گروه‌های عامل هستند. این رزین‌ها نیز دارای ظرفیت بالایی مشابه مواد جاذب پلیمری بوده و هم دارای تعداد گروه‌های شیمیایی فعال متفاوت هستند. این گروه‌های شیمیایی شامل گروه‌هایی هستند که به‌طور معمول در رزین تعویض یونی یافت شده و نیز شامل گروه‌هایی‌اند که به‌طور خاص برای کاربرد رفع آلودگی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

سرعت واکنش گروه‌های عاملی متصل به رزین‌های پلیمری بیش از گروه‌های مشابه متصل به مولکول‌های کوچک است. علاوه بر آن، الحاق این گروه‌های فعال به مولکول‌های پلیمری بزرگ، در مقایسه با مولکول کوچک، موجب کاهش خوردگی سطوح رفع آلودگی مانند فلزات، رنگ‌ها و پوست می‌شود [۳].

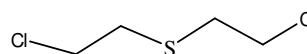
رزین‌های واکنش‌پذیر اخیرا توسعه یافته و به عنوان جایگزین کیفیت رفع آلودگی M258A1 مطرح شده است. این مواد رفع آلودگی جدید، ترکیبی از دو رزین آنیونی و کاتیونی قوی و یک رزین کربن‌دار با قابلیت جذب زیاد می‌باشد [۱۱]. گاز خردل گوگردی (HD) که ساختار شیمیایی آن در شکل (۱-الف) نشان داده شده است، یکی از سمی‌ترین و پایدارترین عوامل شیمیایی تاول‌زا می‌باشد [۱۲]. به همین دلیل رفع آلودگی از آن و شبه‌عامل‌های آن بسیار مورد توجه می‌باشد. در سال‌های ۲۰۰۷ و ۲۰۰۸، گوج و همکارانش، تأثیر پودر پلیمری N,N-دی‌کلرو پلی‌استایرن سولفونامید و پودر کوپلیمر N,N-دی‌کلرو پلی (استایرن-دی‌وینیل بنزن) سولفونامید را بر شبه‌عامل خردل (۲-کلرواتیل فنیل سولفید) بررسی کردند [۱۳ و ۱۴]. طی این مطالعات، مشخص گردید که این پلیمر و کوپلیمر آن، قادر به اکسایش شبه‌عامل ۲-کلرواتیل فنیل سولفید می‌باشند. در این تحقیق با استفاده از رزین مبادله‌گر کاتیونی، رزین واکنش‌پذیر تهیه شده و کارایی آن برای رفع آلودگی با استفاده از شبه‌عامل خردل یعنی ۲-کلرواتیل فنیل سولفید (2-CEPS) مورد بررسی قرار گرفته است.

با گسترش گروه‌های ترورستی و همچنین تجهیز آنها به سلاح‌های پیشرفته و خطرناک از جمله عوامل و سلاح‌های شیمیایی و میکروبی، یکی از تهدیدهای موجود در دوره حاضر، احتمال حملات ترورستی به‌وسیله عوامل شیمیایی و میکروبی به مناطق عمومی نظیر مترو، بنادر، فرودگاه‌ها و غیره می‌باشد [۱،۲]. استفاده از روش‌ها و مواد بی‌خطری که بتوانند به آسانی این‌گونه عوامل شیمیایی و میکروبی را خنثی کرده و تلفات جانی حاصل از آن را به حداقل رسانند، می‌تواند یکی از اهداف دفاع غیرعامل باشد. برای جلوگیری از خسارات صدمات، ضروری است که این آلاینده‌ها توسط جاذب‌ها جذب و خنثی شود. خصوصیات این جاذب‌ها باید به گونه‌ای باشد که پس از خنثی‌سازی، دوباره قابلیت بازیابی را داشته باشد تا باعث کاهش هزینه تولید گردد.

مواد جاذب خشک، پودرهای جامدی هستند که برای جذب عوامل، مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد جاذب رایج استفاده شده جهت رفع آلودگی، کربن فعال، خاک لکه‌گیر، سیلیکاژل، پودر آلومینیوم، نانو اکسیدهای فلزی، رزین‌های فنولی، مواد پلیمری و رزین‌های واکنشی می‌باشد [۳]. کربن فعال جاذب عمومی بوده با ظرفیت بالا و سرعت جذب زیاد، یکی از مواد جاذب برای گازها به شمار می‌رود. به همین دلیل، معمولا به‌عنوان صافی در بسیاری از ماسک‌ها و وسایل حفاظت جمعی، مثل لباس‌های آغشته به زغال استفاده می‌شود. خاک لکه‌گیر که ترکیبات آن سیلیس و اکسید آلومینیوم است، شدیداً جاذب است و گزارش شده است که توانایی زودودن فیزیکی عوامل عصبی را دارد [۴]. اما متاسفانه این خاک دارای ظرفیت پایین می‌باشد. سیلیکاژل هنگامی که با خاک رس مخلوط می‌شود یک جاذب موثر است که می‌تواند در صورت پخش روی لباس آلوده بیش از ۸۰٪ عامل را رفع آلودگی کند [۵]. پودر آلومینیوم دارای سرعت جذب بسیار بالا بوده ولی ظرفیت جذبی آن از خاک لکه‌گیر نیز کمتر است [۵]. گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از نانو اکسیدهای فلزی (مانند اکسید منیزیم و اکسید آلومینیوم) در رفع آلودگی از عوامل شیمیایی شده است. این ترکیبات جاذب‌های بسیار قوی بوده و نسبت به کربن فعال دارای ظرفیت بالاتری نیز می‌باشند. عیب اساسی این اکسیدها، قیمت بالا و حساس بودن به رطوبت می‌باشد [۶-۹]. رزین‌های فنولی به دلیل برقراری پیوند هیدروژنی با عوامل



ب



HD

الف

شکل ۱. الف) ساختار خردل گوگردی و ب) ۲-کلرواتیل فنیل سولفید

## ۲. بخش تجربی

## ۱-۲-۱. مواد و دستگاه‌ها

رزین مبادله‌گر کاتیونی (پلی (استایرن-دی‌وینیل بنزن) سولفونیک اسید)، متانول، کلروفرم، فسفرواکسی کلرید، آمونیاک و محلول سدیم هیپوکلریت از شرکت مرک خریداری گردید. ۲-کلرواتیل فنیل سولفید (شبه‌عامل) مورد استفاده در این تحقیق از شرکت آلدریچ تهیه شد.

دستگاه کروماتوگرافی گازی، مدل Varian Star 3400 CX مجهز به آشکارساز FID و ستون پرشده  $OV-101C/WHP\ 80/100,\ 2m \times 1.8\ in$  مورد استفاده قرار گرفت. دمای تزریق و آشکارساز  $210^\circ C$  انتخاب شد. برنامه‌ریزی دمایی اعمال شده به دستگاه GC شامل انتخاب دمای اولیه  $60^\circ C$  برای ستون به مدت ۶ دقیقه، سپس افزایش دمای ستون با شیب  $20^\circ C/min$  از  $60^\circ C$  به  $200^\circ C$  و ثابت ماندن دمای ستون به مدت ۱۳ دقیقه در  $200^\circ C$  بود. برای شناسایی محصولات تخریب شبه‌عامل 2-CEPS توسط رزین دی‌کلروآمین، از دستگاه GC-MS مدل Varian Star 3400 CX با منبع یونش الکترونی و ستون موئین (DB 5 MS, 0.1 mic,  $30m \times 0.25mm$ ) و جریان گاز He با سرعت  $10\ ml/min$  استفاده شد. زمان بازداری بر اساس برنامه دمایی  $60-200$  ( $10^\circ C/min$ ) و دمای آشکارساز و دمای تزریق  $210^\circ C$  انتخاب شد.

## ۲-۲-۲. مراحل سنتز رزین دی‌کلروآمین ((N,N- دی‌کلروپلی (استایرن- دی‌وینیل بنزن) سولفونامید))

سنتز رزین دی‌کلروآمین طی سه مرحله توسط روش پیشنهاد شده توسط گوچ و همکارانش سنتز گردید (شکل (۲)) [۱۳-۱۵].

## ۲-۲-۱. مرحله اول: سنتز رزین سولفونیل کلراید

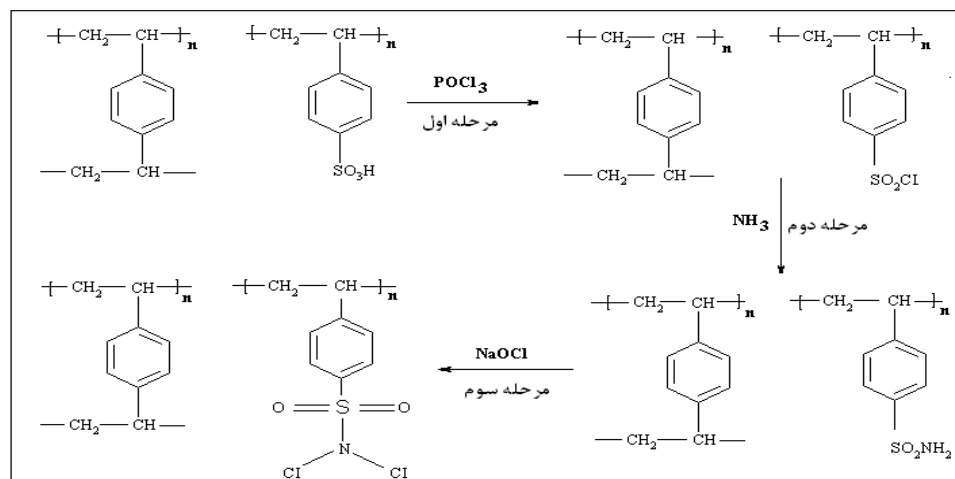
$5/0\ g$  از رزین مبادله‌گر کاتیونی که به طور کامل پودر شده با  $50\ ml$  فسفریل کلراید مخلوط و به مدت ۵ ساعت رفلکس گردید (نکته حائز اهمیت، این است که این مرحله به دلیل سمیت و بوی نامطبوع فسفریل کلراید، باید زیر هود و با رعایت کامل نکات ایمنی انجام شود). پس از سپری شدن مدت زمان لازم، جامدی قهوه‌ای رنگ حاصل شد. فسفریل کلراید باقیمانده با استفاده از تقطیر در خلا تبخیر و جامد باقیمانده در ته ظرف با متانول شسته شد و در دمای محیط خشک گردید. محصول این مرحله پودر قهوه‌ای کم‌رنگ بود.

## ۲-۲-۲. مرحله دوم: سنتز رزین سولفونامید

$4/3\ g$  از پودر به‌دست آمده از مرحله قبل در یک بالن تک دهانه ریخته شد، سپس به آن  $75\ ml$  آمونیاک غلیظ اضافه گردید و به مدت ۵ ساعت رفلکس شد. پس از سپری شدن زمان لازم، محصول جامدی با رنگ زرد پررنگ به‌دست آمد که پس از صاف کردن در دمای محیط خشک شد.

## ۲-۲-۳. مرحله سوم: سنتز رزین دی‌کلرو آمین

$2/3\ g$  از رزین سولفونامید به‌دست آمده در مرحله قبل، به‌همراه  $80\ ml$  سدیم هیپوکلریت در یک بالن تک دهانه ریخته شد، این مخلوط به مدت ۳ ساعت و در دمای  $2$  درجه به‌هم خورد، محصول جامدی با رنگ زرد متمایل به سفید به‌دست آمد. مخلوط حاصل صاف و پس از شستشو با محلول آب و متانول در دمای محیط خشک شد که وزن محصول به‌دست آمده  $2/0\ g$  تعیین شد.



شکل ۲. مراحل سنتز رزین دی‌کلرو آمین از رزین مبادله‌گر کاتیونی [۱۳]

### ۳-۲. تعیین درصد کلر فعال

برای تعیین درصد کلر فعال، آزمون یدومتری انجام شد [۱۶]. ابتدا ۰/۱ g از رزین دی کلروآمین در ۵ ml آب ریخته شد و سپس محلول KI به مقدار اضافی به آن اضافه شد که موجب تغییر رنگ محلول به رنگ قهوه‌ای شد. محلول با تیوسولفات تیترو گردید و زمانی که رنگ محلول به زرد کم‌رنگ تبدیل شد، برای بهتر مشخص شدن نقطه پایانی، به آن ۲ ml محلول چسب نشاسته اضافه شد که موجب تغییر رنگ محلول به بنفش گردید، سپس تیتراسیون تا بی‌رنگ شدن محلول ادامه یافت و با استفاده از فرمول زیر میزان کلر فعال در دسترس این پلیمر محاسبه شد.

$$Cl\% = \frac{0.035NV}{m} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله N نرمالیه تیوسولفات، V حجم تیوسولفات مصرفی و m مقدار گرم جامد تیترو شده است.

با تکرار فرآیند سنتز رزین دی کلروآمین با استفاده از رزین مبادله گر کاتیونی، محصولات با مقادیر متفاوت کلر فعال سنتز شد. به طور کلی درصد کلر فعال محصولات در محدوده ۹-۱۱٪ قرار داشت.

### ۴-۲. روش تهیه نمونه برای آنالیز با دستگاه GC-MS برای بررسی واکنش رفع آلودگی

ابتدا برای پی بردن به زمان‌های بازداری شبه‌عامل 2-CEPS و استاندارد داخلی، کروماتوگرام شاهد تهیه شد. سپس ۶ میکرولیتر از ماده 2-CEPS در ۱ ml متانول حل و ۰/۰۸g رزین دی کلروآمین دارای ۱۰٪ کلر فعال به محلول اضافه و مخلوط واکنش توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد و بعد مخلوط واکنش سانتریفیوژ و فیلتر شد (جریان ملایم از گاز نیتروژن برای تخییر محلول تا حجم ۵۰ میکرولیتر استفاده شد). ۱ میکرولیتر از محلول آماده شده به دستگاه تزریق شد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. سنتز رزین دی کلروآمین

در این مطالعه محصولات هر مرحله از مراحل سنتز رزین دی کلروآمین به وسیله تکنیک FT-IR تایید شد. طیف‌های مربوط به محصولات هر مرحله در شکل (۳) نشان داده شده است.

در طیف FT-IR پلی (استایرن-دی‌وینیل بنزن) سولفونیک اسید، پیک‌های ظاهر شده در نواحی  $755\text{cm}^{-1}$  (C-H خارج از صفحه)،  $1154\text{cm}^{-1}$  (C-C پیوندی)،  $1371\text{cm}^{-1}$  (C-H خمشی) و پیک‌های متعدد در ناحیه  $2800-3000\text{cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس‌های کششی C-H های آلیفاتیک و اولفینی است. از طرف دیگر، پیک‌هایی نیز در ناحیه‌های  $3445\text{cm}^{-1}$  (OH کششی)،  $1413\text{cm}^{-1}$  و  $1183\text{cm}^{-1}$

(ارتعاشات نامتقارن و متقارن گروه  $\text{SO}_2$ ) ظاهر می‌شوند. پیک مربوط به OH کششی به قدری قوی است که تقریباً پیک چند شاخه مربوط به C-H های حلقه آروماتیک را می‌پوشاند. در طیف FT-IR رزین سولفونیل کلراید با جانشینی گروه OH توسط Cl، پیک پهن مربوط به OH کششی حذف می‌شود. در طیف رزین سولفونامید پیک پهنی در  $3448\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{NH}_2$  ظاهر می‌شود. در طیف رزین دی کلروسولفونامید پیک‌هایی در  $3448\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ )،  $3200\text{cm}^{-1}$  (Ar-H)،  $1382\text{cm}^{-1}$  و  $1184\text{cm}^{-1}$  (ارتعاشات نامتقارن و متقارن  $\text{SO}_2$ ) و  $832\text{cm}^{-1}$  (N-Cl) ظاهر می‌شود. لازم به تذکر است که تمامی پیک‌های ذکر شده با پیک‌های گزارش شده برای این ترکیبات، همخوانی مناسبی دارند [۲، ۱۳].

هم‌چنین، با انجام آزمون یدومتری تعیین گردید که پلیمرهای سنتز شده به‌طور متوسط دارای ۱۰٪ کلر فعال می‌باشد. افزایش ۲ درصدی کلر فعال در مقایسه با کار انجام شده توسط گوچ و همکاران، احتمالاً به این دلیل است که قبل از انجام مرحله ۱ واکنش، سنتز رزین دی کلروآمین، کاملاً رزین مبادله کننده یون به صورت پودر در آورده شده بود که این امر باعث افزایش سطح تماس گروه‌های سولفون به محلول فسفریل کلراید و در نهایت باعث افزایش راندمان تولید کلر فعال گردید [۱۳].

### ۳-۲. بررسی پایداری کلر فعال رزین دی کلروآمین

#### ۳-۲-۱. تأثیر زمان

یکی از نکات مهم در تولید ترکیبات رفع آلودگی، میزان پایداری آن ترکیبات می‌باشد. به‌طور معمول، مواد رفع آلودگی دارای پایداری محدودند و با گذشت زمان از کارایی آنها در خنثی‌سازی عوامل شیمیایی و بیولوژیکی کاسته می‌شود. بنابراین یافتن ساختار مناسب برای مواد رفع آلودگی که با گذشت زمان از کارایی آنها کاسته نشود، می‌تواند یکی از اهداف عمده در مبحث مواد رفع آلودگی باشد.

برای بررسی پایداری دی کلروآمین، در یک ظرف شیشه‌ای بدون درب، ۱۰ گرم از رزین دی کلروآمین ریخته شد و در روی میز آزمایشگاه در مجاورت نور طبیعی و رطوبت آزمایشگاه نگهداری گردید. نمونه‌های ۰/۱g از رزین دی کلروآمین در داخل یک بشر ریخته شد و میزان کلر فعال رزین آن با روش تیتراسیون یدومتری اندازه‌گیری شد.

در هفته اول هر روز، سپس تا پایان ماه اول هر هفته یک بار و پس از پایان ماه اول هر ماه یک بار میزان کلر فعال آن اندازه‌گیری شد که برخی از نتایج در جدول (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که از جدول (۱) استنباط می‌شود، در طی ۶ ماه پس از تهیه رزین دی-کلروآمین، کاهش اندکی در میزان کلر فعال رزین دیده می‌شود که این نتایج بیانگر پایداری قابل قبول این رزین در دما و رطوبت محیط می‌باشد.

### ۳-۳. بررسی قابلیت فعال‌سازی دوباره رزین

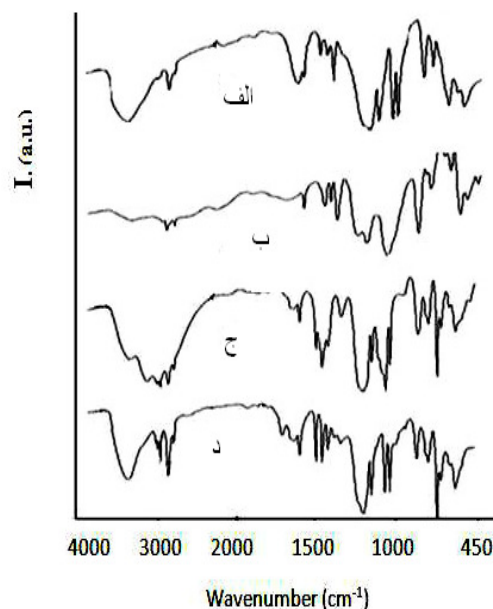
مشکل اساسی که امروزه در ذخیره مواد رفع آلودگی وجود دارد، این است که این مواد دارای تاریخ انقضاء کوتاهی هستند که باعث می‌شود بعد از مدتی فعالیت خود را از دست داده و امکان بازیابی فعالیت این مواد وجود نداشته باشد. از طرف دیگر، امحاء این مواد (مواد فعالیت از دست داده) باعث آلوده شدن محیط و صرف هزینه زیاد می‌گردد. برای بررسی اینکه رزین قابلیت فعال‌سازی دوباره دارد، آزمایشی به شرح زیر انجام گرفت:  $0.108 \text{ g}$  از رزین دی‌کلروآمین با  $6 \text{ ml}$  میکرولیتر شبه‌عامل 2-CEPS در  $2 \text{ ml}$  متانول واکنش داده شد و سپس  $1 \text{ ml}$  پتاسیم یدید  $1 \text{ Molar}$  اضافه شد تا اطمینان حاصل شود که تمام کلر فعال از بین رفته است. رزین شسته شده و دوباره واکنش مرحله ۳ سنتز رزین تکرار شد. آزمون یدومتری بر روی رزین کلردار شده تکرار گردید و این چرخه ۵ بار تکرار شد. نتایج آزمایش‌ها در جدول (۴) نشان داده شده است. از طرف دیگر، فعال‌سازی دوباره رزین دی‌کلروآمین با سفیدکننده خانگی پس از واکنش رفع آلودگی، مورد بررسی قرار گرفت و میزان کلر فعال آن، مشابه با زمانی که از هیپوکلریت سدیم ساخت شرکت مرک استفاده گردیده بود به دست آمد.

**جدول ۲.** درصد کلر فعال رزین دی‌کلروآمین در شرایط دمایی مختلف بعد از ۲۴ ساعت

نمونه	۱	۲	۳
درصد کلر فعال	٪۹	٪۱۰	٪۱۱
دمای $60^\circ\text{C}$	٪۷	٪۸	٪۹
دمای $4^\circ\text{C}$	٪۹	٪۱۰	٪۱۱

**جدول ۳.** پایداری رزین دی‌کلروآمین در آب

نمونه	۱	۲	۳
درصد کلر فعال در ابتدا	٪۹	٪۱۰	٪۱۱
درصد کلر فعال بعد از ۵ ساعت	٪۶/۷	٪۷/۵	٪۸



**شکل ۳.** طیف‌های FT-IR: الف) رزین مبادله‌گر کاتیونی، ب) رزین سولفونایی کلراید ج) رزین سولفونامید، د) رزین دی‌کلروآمین

### ۳-۲-۲. تأثیر دما

برای بررسی تأثیر دما بر روی کلر فعال رزین دی‌کلروآمین،  $0.108 \text{ g}$  از رزین در دمای  $60^\circ\text{C}$  و  $4^\circ\text{C}$  برای مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد و بعد از آن، مقدار کلر مانند مرحله ۲-۳ اندازه‌گیری شد. نتایج این مرحله در جدول (۲) نشان داده شده است.

### ۳-۲-۳. تأثیر آب

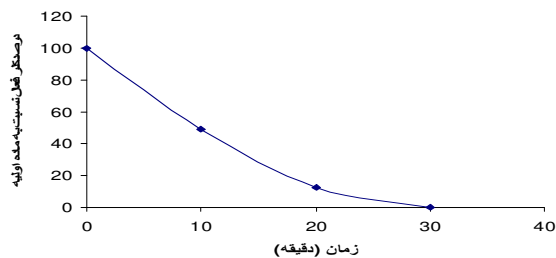
$0.108 \text{ g}$  رزین دی‌کلروآمین در درون آب به مدت ۵ ساعت قرار داده شد و سپس پودر درون آب توسط صافی جدا و مقدار کلر آن توسط روش یدومتری و با استفاده از معادله (۱) اندازه‌گیری گردید. درصد کلر فعال باقیمانده در جدول (۳) آورده شده است. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که در محیط آبی، کلر فعال رزین به شدت کاهش می‌یابد (کاهش ٪۲۵ در ۵ ساعت).

**جدول ۱.** پایداری رزین دی‌کلروآمین با گذشت زمان

زمان (روز)	۱	۳	۷	۱۴	۲۱	۲۸	۶۰	۹۰	۱۲۰	۱۵۰	۱۸۰
درصد کلر فعال	۸/۹۲	۸/۹۲	۸/۷۸	۸/۶۸	۸/۶۴	۸/۵۷	۸/۵۴	۸/۴۷	۸/۴۰	۸/۳۶	۸/۳۳

### ۳-۵. بررسی واکنش پذیری 2-CEPS با رزین دی کلروآمین با روش GC

اثر رفع آلودگی کنندگی رزین دی کلروآمین در دو حالت مختلف مورد بررسی قرار گرفته شد. رفع آلودگی در حلال، بدین ترتیب که ابتدا شبه عامل در حلال متانول حل شده و سپس اثر رفع آلودگی کنندگی رزین دی کلروآمین با محلول شبه عامل مورد بررسی قرار گرفت. کروماتوگرام های GC حاصل از واکنش شبه عامل 2-CEPS با رزین دی کلروآمین در دمای محیط ثبت شد و از نسبت سطح زیر پیک شبه عامل و مرجع درونی، درصد رفع آلودگی به دست آمد. نتایج استخراج شده از کروماتوگرام های GC مربوط به واکنش رفع آلودگی شبه عامل 2-CEPS با رزین دی کلروآمین نشان دهنده این است که ۱۰۰٪ رفع آلودگی از شبه عامل 2-CEPS پس از ۳۰ دقیقه توسط رزین انجام می گیرد. شکل (۵) میزان کاهش شبه عامل را به صورت تابعی از زمان نشان می دهد. با توجه به اینکه رزین کاتیونی فقط ۹٪ از 2-CEPS را جذب فیزیکی می نماید، می توان نتیجه گرفت که تقریباً ۹۱٪ از میزان کاهش 2-CEPS به خاطر تخریب شیمیایی می باشد.



شکل ۵. تغییرات کلر فعال رزین بعد از واکنش با 2-CEPS در حلال متانول بر حسب زمان

از آنجا که یکی از اهداف سنتز رزین دی کلروآمین، استفاده از رزین تهیه شده در پوشش محافظ وسایل و افراد در برابر عوامل شیمیایی جنگی می باشد، بنابراین بررسی میزان تخریب 2-CEPS در شرایط خشک (بدون استفاده از حلال)، بسیار مشابه شرایط عملیاتی، ضروری می باشد. برای بررسی میزان رفع آلودگی در شرایط خشک، ۶ میکرولیتر از 2-CEPS در در یک ظرف کوچک به ۰/۰۸g رزین دی کلروآمین دارای ۱۰٪ کلر فعال اضافه شد و پس از گذشت ۳۰ دقیقه، محصولات واکنش رفع آلودگی به وسیله متانول حاوی استاندارد درونی دکان استخراج و به دستگاه GC تزریق گردید. در شکل (۶) کروماتوگرام های GC محلول قبل و بعد از واکنش شبه عامل 2-CEPS با رزین دی کلروآمین در دمای محیط نشان داده شده است. همان طور که از شکل (۶) مشخص می گردد، پس از ۳۰ دقیقه، پیک مربوط به شبه عامل 2-CEPS به طور کامل حذف گردیده است.

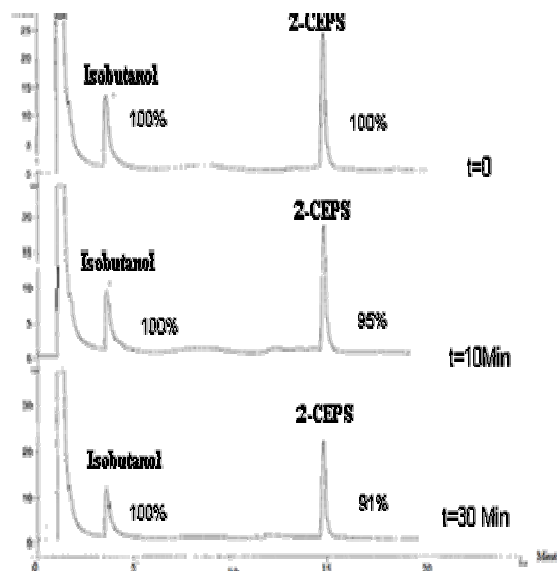
جدول ۴. نتایج مربوط بازیابی رزین دی کلروآمین N = ۵

نمونه	۱	۲
درصد کلر فعال	٪۹	٪۱۰
درصد احیاء سازی	۹۶ ± ۳	۹۵ ± ۴

همان طور که از داده های جدول (۴) استنباط می گردد، این رزین سنتز شده را می توان برای رفع آلودگی استفاده نمود و همچنین پس از شستشوی رزین، دوباره با هیپوکلریت یا سفیدکننده خانگی، کلر فعال رزین را احیا نموده و برای رفع آلودگی مجدد به کار برد. این توانایی منحصر به فرد و خاص (این رزین) باعث می شود که در هزینه نگهداری، تولید و از بین بردن مواد رفع آلودگی صرفه جویی های زیادی انجام شود.

### ۳-۴. اندازه گیری میزان جذب 2-CEPS توسط رزین کاتیونی

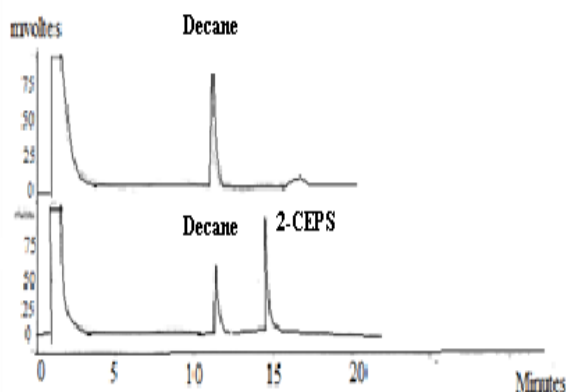
۶ میکرولیتر از شبه عامل 2-CEPS به ۰/۱ گرم از رزین کاتیونی اضافه شد و میزان جذب 2-CEPS بر روی رزین در زمان های ۰، ۱۰ و ۳۰ دقیقه توسط GC مورد بررسی قرار گرفت که کروماتوگرام ها در شکل (۴) نشان داده شده است. همان طور که از شکل (۴) مشخص است، تا زمان ۳۰ دقیقه حداکثر ۹٪ از شبه عامل 2-CEPS توسط رزین کاتیونی جذب می شود.



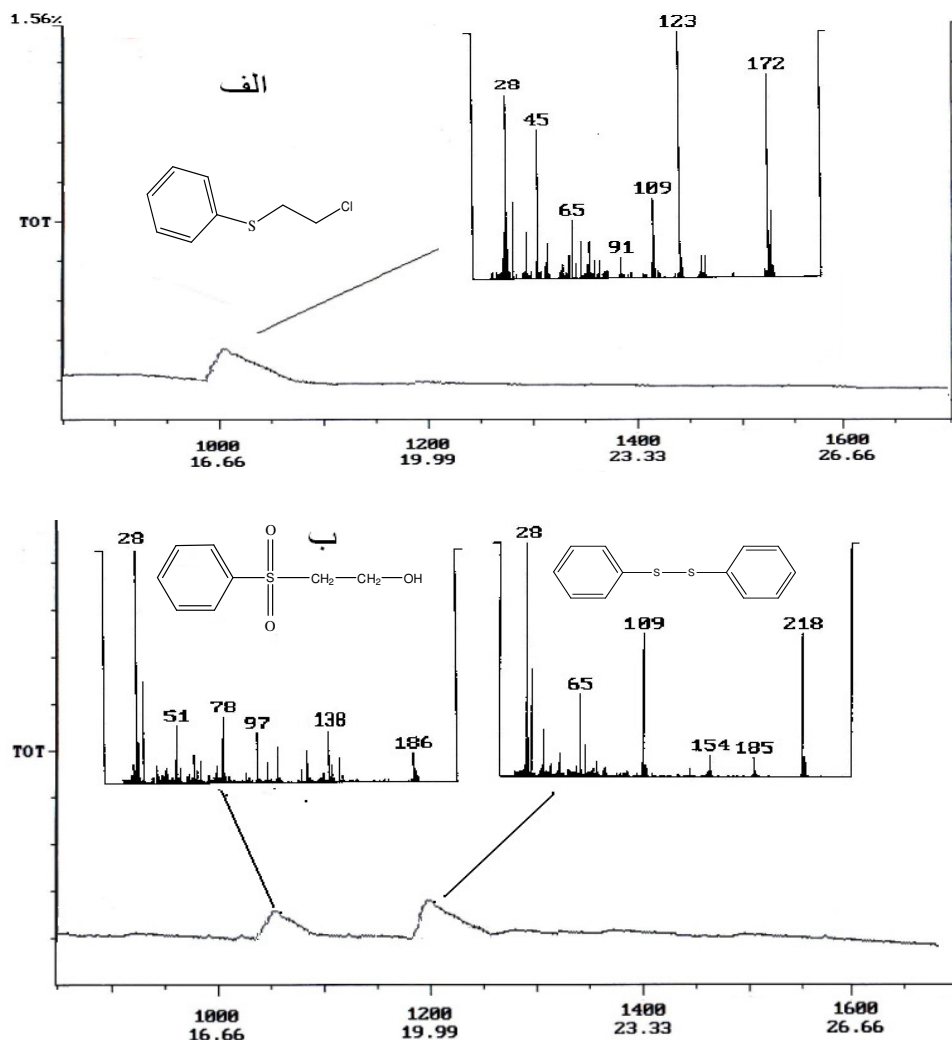
شکل ۴. درصد نسبی پیک ها در کروماتوگرام های واکنش جذبی رزین کاتیونی و 2-CEPS در طی زمان

### ۳-۶. شناسایی محصولات تخریبی واکنش 2-CEPS با رزین دی‌کلروآمین

به‌منظور شناخت محصولات رفع آلودگی شبه‌عامل 2-CEPS توسط رزین دی‌کلروآمین، ابتدا شبه‌عامل 2-CEPS به دستگاه GC-MS تزریق و سپس واکنش رفع آلودگی با دی‌کلروآمین انجام شد. کروماتوگرام‌های نشان داده شده در شکل (۷-الف و ب)، به محلول شبه‌عامل قبل و بعد از یک ساعت از شروع رفع آلودگی توسط رزین مربوط می‌باشد، هم‌چنین طیف جرمی ماده اولیه و محصولات در شکل (۸) نشان داده شده است. مطابق شکل (۷-الف) پیک ظاهر شده با زمان بازداری ۱۷ دقیقه مربوط به ۲-کلرواتیل فنیل سولفید است. با توجه به الگوی شکستگی طیف‌های جرمی در شکل (۷-ب)، می‌توان اولین پیک ظاهر شده در شکل با زمان بازداری ۱۸ دقیقه را به ۲-هیدروکسی اتیل فنیل سولفون ( $m/z=186$ ) نسبت داد.



شکل ۶. کروماتوگرام‌های GC حاصل از واکنش شبه‌عامل خردل 2-CEPS در حالت خشک (کروماتوگرام پایین مربوط به محلول شاهد ( $t=0$ ) و کروماتوگرام بالا مربوط به محلول واکنش ( $t=30$ ) می‌باشد)



شکل ۷. کروماتوگرام GC-MS محلول 2-CEPS، الف) قبل، ب) بعد از یک ساعت از شروع رفع آلودگی توسط رزین دی‌کلروآمین در متانول

## ۶. مراجع

- [1]. Okumura, T.; Takasu, N. "Report on 640 Victims of the Tokyo Subway Sarin Attack."; *Ann. Emerg. Med.* 1996, 28, 129-135.
- [2]. Morita, H.; Yanagisawa, N.; Nakajima, T. "Sarin Poisoning in Matsumoto."; *Lancet* 1995, 346, 290-293.
- [3]. MIL-HDBK-783, "Chemical and Biological (CB) Contamination Avoidance and Decontamination."; 1990.
- [4]. Stanford, T. B. "Sorbent Powder for Chemical Warfare Decontamination."; Report No. ASD-TR-82-5010; 1982.
- [5]. Barude, G. L. "Research and Feasibility Studies on Clothing and Decontamination." Contract No. DA-18-AMC-287, 1970.
- [6]. Rodriguez, J. A.; Fernandez-Garcia, M. "Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanomaterials."; John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [7]. Lucas, E.; Decker, S.; Khaleel, A.; Seitz, A.; Fultz, S.; Ponce, A.; Li, W.; Carnes, C.; Klabunde, K. J. "Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents."; *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 2505-2510.
- [8]. Rajagopalan, S.; Koper, O.; Decker, S.; Klabunde, K. J. "Nanocrystalline Metal Oxides as Destructive Adsorbents for Organophosphorus Compounds at Ambient Temperatures."; *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 2602-2607.
- [9]. Wagner, G. W.; Procell, L. R.; O'Connor, R. J.; Munavalli, S.; Carnes, C. L.; Kapoor, P. N.; Klabunde, K. J. "Reactions of VX, GB, GD, and HD with Nanosize Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Formation of Aluminophosphonates."; *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 1636-1640.
- [10]. Sides, G. D. "Evaluation of Decontamination Formulations."; Report No. Arcl-81050, 1981.
- [11]. Grotta, H. M. "Development of Novel Decontamination Techniques for Chemical Agents."; Report No. DRXTH-TE-CR-83208, 1983.
- [12]. Sidell, F. R.; Patrick, W. C.; Dashiell, T. R. "Janes Chem-Bio Handbook."; Janes Information Group, Surrey, UK, 1999, 42.
- [13]. Gutch, P. K.; Shrivastava, R. K.; Sekhar, D. K. "Polymeric Decontaminant: N,N-Dichloro poly (styrene-co-divinyl benzene) Sulfonamide- Synthesis, Characterization, and Efficacy Against Simulant of Sulfur Mustard."; *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 105, 2203-2207.
- [14]. Gutch, P. K.; Shrivastava, R. K.; Sekhar, D. K. "Polymeric Decontaminant 2 (N,N-Dichloro polystyrene Sulfonamide): Synthesis, Characterization, and Efficacy Against Simulant of Sulfur Mustard."; *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 107, 4109-4115.
- [15]. Gutch, P. K.; Singh, R.; Acharya, J. "N,N-Dichloro Poly (styrene-co-divinyl benzene) Sulfonamide Polymeric Bead: An Efficient and Recyclable Decontaminating for O,S-Diethyl Methyl Phosphothiolate, Simulate of VX."; *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 121, 2250-2256.
- [16]. Jeffery, G. H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R. C. "Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis.", Longman scientific & Technical, 1991.

همچنین در شکل می توان دومین پیک با زمان بازداری ۱۹ دقیقه را به دی فنیل دی سولفید ( $m/z=218$ ) نسبت داد. گوج و همکارانش تأثیر رزین دی کلروآمین بر روی 2-CEPS را در آب و استونیتریل مورد بررسی قرار دادند [۱۳ و ۱۴].

نتایج کار آنها نشان داد که در محیط آبی در مدت ۳۰ دقیقه ۹۵٪ از 2-CEPS و بعد از یک ساعت ۱۰۰٪ شبه عامل تجزیه می گردد. محصول اصلی حاصل از واکنش تخریبی در محیط آبی، فنیل وینیل سولفوکسید و محصولات فرعی از جمله، فنیل وینیل سولفون، بنزن (۲-کلرواتیل) سولفون می باشد. همچنین بررسی های مشابهی را در حلال تولوئن انجام دادند که مشخص گردید فقط ۸۵٪ شبه عامل 2-CEPS بعد از ۲۴ ساعت تجزیه می گردد و عمده محصولات حاصل از آن دی فنیل دی سولفید، بنزن سولفونیل کلراید و فنیل وینیل سولفون می باشد.

## ۵. نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص شد که رزین دی کلروآمین به آسانی طی سه مرحله از رزین مبادله کننده کاتیونی تجارتي سنتز می گردد و این رزین با داشتن ۱۰٪ کلر فعال می تواند به راحتی در واکنش رفع آلودگی شرکت کند. این رزین علاوه بر اینکه جاذب قوی برای عوامل می باشد، به راحتی و با سرعت زیاد، ۱۰۰ درصد شبه عوامل تاول را تخریب می کند. از طرف دیگر، این مواد قادرند راحت و سریع و بدون آنکه محصول سمی از خود به جا بگذارند، باعث خنثی سازی عامل تاول را شوند که این امر می تواند در جهت ارتقاء روحیه نیروهای مردمی و نظامی و همچنین کاهش استرس استفاده یا احتمال استفاده دشمن از عوامل شیمیایی نقش مهمی داشته باشد. همچنین رزین دی کلروآمین دارای پایداری مناسبی می باشد و کلر فعال آن پس از شرکت در واکنش رفع آلودگی، به راحتی توسط سفیدکننده خانگی به طور کامل بازیابی گردد که این امر باعث می شود استفاده از این ماده رفع آلودگی، مقرون به صرفه باشد.