

## فرمولاسیون ژل رفع آلودگی L-Gel و بررسی واکنش جزء فعال آن (اوکسون) با ترکیبات شبه خردل

مهدی فرحی پور، حسین فخرانیان\*

دانشگاه جامع امام حسین(ع)، دانشکده و پژوهشکده علوم پایه، گروه شیمی

(دریافت: ۸۹/۰۸/۱۶، پذیرش: ۸۹/۱۲/۱۴)

### چکیده

L-Gel به عنوان یک واکنشگر رفع آلودگی مؤثر برای عوامل شیمیایی (CW) و عوامل بیولوژیکی (BW) می باشد. فرمولاسیون آن شامل محلول آبی اوکسون به عنوان عامل اکسند و کابوسیل به عنوان عامل ژل کننده است. L-Gel نسبتاً ارزان، غیرسمی، غیرمخرب برای محیط زیست، نسبتاً غیرخورنده، دارای سیستم پاشش ساده و به دلیل ماهیت تیکسوتروپیک دارای بیشترین زمان تماس است. برای تهیه فرمولاسیون بهینه L-Gel اجزاء سازنده آن به نسبت های مختلف با یکدیگر مخلوط شد و با اندازه گیری های خواص متفاوت ژل از جمله گرانیروی و چگالی، فرمولاسیون بهینه نهایی به دست آمد. این فرمولاسیون شامل محلول آبی ۱ مولار اوکسون به همراه کابوسیل به میزان ۱۵ درصد وزنی بود. مدت زمان هم زدن لازم برای تشکیل ژل، ۳۰ دقیقه به دست آمد. بعد از این مدت، گرانیروی ژل با گذشت زمان در اثر ساکن ماندن افزایش یافت. استفاده از این فرمولاسیون بعد از هم زدن و کاهش گرانیروی امکان پذیر می شود. عامل اصلی رفع آلودگی L-Gel، اوکسون است که جزء اصلی واکنش دهنده آن، پتاسیم پروکسی مونوسولفات ( $KHSO_5$ ) می باشد. برای بررسی میزان رفع آلودگی ترکیبات شبه خردل از روش GC و  $^1H$  NMR استفاده شد. متیل فنیل سولفید (MPS) در واکنش سریع با اوکسون در مدت ۳ دقیقه به متیل فنیل سولفوکسید و متیل فنیل سولفون تبدیل شد ولی کلرواتیل فنیل سولفید (CEPS) واکنش بسیار کندتری با اوکسون داشت و بعد از ۲ ساعت به کلرواتیل فنیل سولفون تبدیل گردید.

**کلیدواژه ها:** L-Gel، اوکسون، کابوسیل، رفع آلودگی، متیل فنیل سولفید، کلرواتیل فنیل سولفید، شبه عوامل خردل، عوامل جنگ شیمیایی

## Formulation of L-Gel Decontaminating Agent and Investigation of its Active Ingredient (Oxone) Reaction with Mustard Simulants

M. Farahipour, H. Fakhraian\*

Department of Chemistry, Imam Hossein University

### Abstract

"L-Gel" is a decontamination reagent that is effective both against chemical warfare (CW) and biological warfare (BW) agents. This reagent consists of an aqueous solution, Oxone, together with a fumed silica gelling agent Cab-O-Sil EH-5. L-Gel is relatively inexpensive, non-toxic, environmentally friendly, relatively non-corrosive, requires simple delivery system and maximizes contact time due to its thixotropic nature. Experiments to achieve optimized formulation for L-Gel were conducted. Different mixtures of Oxone and Cab-O-Sil were prepared and their viscosity and density were measured. The final optimized formulation of gel included 1.0M aqueous solution of Oxone gelled with 15% W/W of Cab-O-Sil EH-5. A stirring time of 30 minutes was achieved after which viscosity of gel increased over time. To be suitable for decontamination of chemical warfare agents, this formulation should be less viscous and stirred well before use. The effective agent for decontamination is Oxone, in which active ingredient is potassium peroxymonosulfate " $KHSO_5$ ". The reaction mixture was analyzed by GC and  $^1H$  NMR for HD simulants. In 3 minutes, Methyl phenyl sulfide (MPS) was converted to methyl phenyl sulfoxide and methyl phenyl sulfone as decontamination products with a higher reaction rate while chloro ethyl phenyl sulfide (CEPS) was decontaminated with a lower rate leading to chloro ethyl phenyl sulfone in 2 hours.

**Keywords:** L-Gel, Oxone, Cab-O-Sil EH-5, Decontamination, Methyl Phenyl Sulfide (MPS), Chloro Ethyl Phenyl Sulfide (CEPS), Mustard Simulants, Chemical Warfare Agents

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

## ۱. مقدمه

به منظور حفاظت در برابر عوامل شیمیایی، رفع آلودگی از اهمیت اجتناب ناپذیری برخوردار می‌باشد. هدف از رفع آلودگی در واقع تبدیل سریع و مؤثر عامل به ترکیبات بی‌ضرر و یا زدودن آن از پرسنل و تجهیزات و محیط است [۱]. داشتن توان رفع آلودگی بالا برای نیروهای خودی، میزان تأثیرپذیری در مقابل حمله‌های شیمیایی را کاهش داده و می‌تواند یک عامل بازدارنده در مقابل حمله‌های شیمیایی دشمن باشد. رفع آلودگی در صحنه‌های نبرد به معنای حذف سریع عوامل شیمیایی از خودروهای نظامی، دستگاه‌ها، پرسنل و امکانات توسط روش‌های فیزیکی و شیمیایی است [۲] ولی باید با استفاده از هشدار و پیش‌بینی‌های لازم، نیاز به رفع آلودگی را به حداقل ممکن کاهش داد. به عنوان مثال تجهیزات باید پوشانده شود و یا مقاوم‌سازی تجهیزات آسیب‌پذیر در مقابل آلودگی، با یک طراحی مناسب پوششی صورت گیرد [۲]. عوامل عصبی و عواملی که باعث آسیب‌های پوستی و ضایعات تنفسی می‌شوند به راحتی حل شده و می‌توانند در مواد مختلفی مانند رنگ، پلاستیک و لاستیک نفوذ نمایند و در نتیجه رفع آلودگی را مشکل‌تر نمایند [۱].

چنان‌که عامل شیمیایی در عمق کافی نفوذ کند، حتی اگر ظاهراً سطوح مواد رفع آلودگی شده باشند تا مدت‌ها می‌تواند با متصاعد نمودن گازهای سمی موجب آلودگی شود [۳]. با افزایش برخی ترکیبات به عامل می‌توان گرانروی و در نتیجه، چسبندگی و ماندگاری آن‌را در محیط افزایش داد؛ در این صورت رفع آلودگی چنین عواملی مشکل‌تر خواهد بود [۳].

روش‌های رفع آلودگی بسیاری از جمله: محلول‌ها، فوم‌ها، ژل‌ها و فناوری‌های گازی و بخار برای رفع آلودگی عوامل شیمیایی و بیولوژیکی جنگی صورت پذیرفته است که هر یک دارای مزایا و معایبی می‌باشند [۱۳-۴]. فناوری مایع، شامل کاربرد مستقیم محلول‌های مایع رفع آلودگی بر روی سطوح آلوده شده با عامل شیمیایی یا بیولوژیکی می‌باشد. هفت فناوری در این طبقه قرار دارند که عبارتند از: هیپوکلریت (مانند بلیچ)، هیدروژن پراکسید آبی، دی‌اکسید کلر آبی،  $\text{HPO}_2$ ، DS2، TechXtract و نانو امولسیون. با استفاده از این فناوری‌ها، محلول‌ها قابل استفاده برای رفع آلودگی سطوح یا مواد شده و محلول‌ها نیز در اثر خشک شدن یا خلاء مرطوب پس از کاربرد حذف می‌شوند. از جمله معایب این روش‌ها، عدم امکان استفاده مناسب و مؤثر در

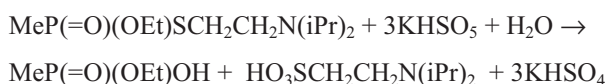
سطوح عمودی و افقی بالاسری است. فناوری‌های فوم و ژل طوری طراحی می‌شوند که میزان رفع آلودگی عوامل شیمیایی و بیولوژیکی را در اثر رهاکردن فرمولاسیون‌های رفع آلودگی در ماتریسی که می‌تواند در سطوح افقی یا عمودی کاربرد داشته باشد، افزایش دهند. این ویژگی، امکان کاربرد آن‌ها را در دیوارها با زمان تماس کافی فراهم و تضمین می‌کند که عامل شیمیایی و بیولوژیکی با این عوامل به‌طور مؤثر رفتار کند. سه فناوری در این طبقه ارزیابی می‌شوند: ساندیافوم/دی‌کون‌گرین<sup>۱</sup>، CASCAD و L-Gel. فناوری‌های گازی و بخار شامل: گاز دی‌اکسید کلر، اتیلن اکسید، هیدروژن پراکسید فاز بخار، پارافرمالدهید، اوزون و متیل‌برمید می‌باشد [۲]. از جدیدترین و مؤثرترین این روش‌ها، می‌توان به رفع آلودگی با L-Gel اشاره نمود [۱۴]. در رفع آلودگی از مناطق آلوده به‌ویژه مناطق جنگی، سرعت رفع آلودگی از تجهیزات و نیروها از یک سو و عدم تخریب و آسیب به تجهیزات و ادوات جنگی از سوی دیگر بسیار مهم می‌باشد، L-Gel به دلیل ماهیت غیرسمی و غیرخورندگی و سرعت بالای رفع آلودگی، یک عامل رفع آلودگی بسیار مناسب برای کاربردهای نظامی و غیرنظامی می‌باشد ضمن اینکه هیچ آسیبی به محیط زیست وارد نمی‌سازد [۱۴].

L-Gel متشکل از دو جزء اصلی یعنی عامل اکسنده و عامل ژل‌کننده می‌باشد [۱۴]. اوکسون با فرمول مولکولی  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  عامل اکسنده در L-Gel است. اوکسون یک ترکیب غیر کلره است که برای کلرزایی و ضدعفونی کردن استفاده می‌شود. به‌طور مشابه در فرمولاسیون ساندیافوم، این ماده اکسیدان‌ها را با سورفاکتانت برای تخریب عوامل بیولوژیکی ترکیب می‌کند. مشخص شده است که اوکسون به‌طور مؤثر با عوامل شیمیایی واکنش می‌دهد. جزء فعال در اوکسون، پتاسیم پروکسی مونوسولفات ( $\text{KHSO}_5$ ) است. آنیون پروکسی مونوسولفات یک اکسنده ملایم با قدرت کافی برای اکسیدکردن آنیون هالید به هالوژن (خنثی) یا به آنیون هیپوهالیت، کاتیون آهن (II) به آهن (III) و کاتیون منگنز

1. Sandia Foam/Decon Green

می‌شود [۱۵].

در آزمایش‌های انجام شده توسط رابر و مک کواری<sup>۱</sup> مشخص شد که اوکسون باعث اکسید شدن VX به اتیل متیل فسفونیک اسید و دی ایزو پروپیل تائورین می‌شود [۱۶]:



عامل ژل کننده در L-Gel، کابوسیل فیوم سیلیکا<sup>۲</sup>، یک کلئید سیلیکا بی شکل سنتزی (سیلیکون دی اکسید) تهیه شده توسط شرکت کابوت<sup>۳</sup> می‌باشد. خلوص بالا، ساختار متراکم، سایز کمتر از میکرون ذرات، چگالی پایین، سطح تماس بالا ( $380 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و سطح آب دوست از ویژگی‌های برتر نوع EH-5 نسبت به سایر انواع کابوسیل می‌باشد. اندازه متوسط ذرات EH-5 که فقط در حدود  $0.2-0.3$  میکرومتر است، دارای سطح خیلی بالایی از فیوم سیلیکا است که باعث تغلیظ و ایجاد خاصیت تیکسوتروپی، افزایش و پایداری گرانیروی در سیستم‌های مایع و ایجاد استحکام کافی سیلیکون و لاستیک‌های آلی می‌شود [۱۷].

L-Gel به صورت یک ماده نیمه جامد ژلاتینی با گرانیروی بالا بسته‌بندی و نگهداری می‌شود. این ماده نیمه جامد در اثر هم‌زدن یا تکان دادن به مایع ژلاتینی تبدیل شده و به راحتی با استفاده از تجهیزات پاشش استفاده می‌شود. قابل ذکر است که به دلیل ماهیت اسیدی L-Gel، نازل‌ها باید از جنس فولاد ضدزنگ باشند [۱۴].

خردل حل شده در آب به سرعت هیدرولیز می‌شود، اما انحلال آن در آب کند است؛ بنابراین سم‌زدایی در محلول آبی از طریق اکسیداسیون صورت می‌گیرد و هیدرولیز روش مناسبی برای رفع آلودگی نیست [۳]. محصولات عمده رفع آلودگی خردل (HD) از طریق اکسیداسیون، سولفوکسید (HDO) و سولفون (HDO<sub>2</sub>) است. سولفوکسید دارای سمیت بیشتری نسبت به سولفون است، بنابراین سعی می‌شود شرایط واکنش به گونه‌ای باشد که محصول سولفون ایجاد شود [۱۰-۱۳].

با توجه به این ویژگی‌ها، در این پژوهش فرمولاسیون ژل رفع آلودگی کننده L-Gel و رفع آلودگی شبه عوامل خردل توسط جزء موثر آن (اوکسون) مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲. بخش تجربی

### ۲-۱. مواد و دستگاه‌ها

اوکسون از شرکت مرک<sup>۴</sup> و کابوسیل EH-5 از شرکت کابوت تهیه شدند. برای تعیین گرانیروی به روش دستگاهی از دستگاه ویسکومتر DV-II + Pro بروکفیلد<sup>۵</sup> استفاده شد. طیف‌های H NMR توسط دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته مدل بروکر<sup>۶</sup> با قدرت میدان  $250$  مگاهرتز در حضور حلال‌های CDCl<sub>3</sub> و D<sub>2</sub>O به دست آمد. کروماتوگرام‌های گازی (GC)، توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل واریان<sup>۷</sup> با ستون پر شده ("10% OV-101 CWHP 80/100, 2m×1.8") و جریان گاز حامل He با سرعت  $10 \text{ ml/min}$  به دست آمد. زمان‌های بازداری بر اساس برنامه دمایی  $100-250$  °C ( $5$  °C/min) و دمای دتکتور و دمای محل تزریق  $210$  °C گزارش شده است. آنالیز GC-MS به روش یونیزاسیون الکترونی با دستگاه واریان<sup>۸</sup> مدل و ستون کاپیلاری (DB 5 MS, 0.1 micron, 30m×0.25mm) و جریان گاز حامل He با سرعت  $10 \text{ ml/min}$  انجام شده است. زمان بازداری بر اساس برنامه دمایی  $100-250$  °C ( $10$  °C/min) و دمای دتکتور و دمای محل تزریق  $200$  °C گزارش شده است.

### ۲-۲. تهیه فرمولاسیون بهینه L-Gel

فرمولاسیون بهینه L-Gel شامل محلول آبی ۱ مولار اوکسون به همراه ۱۵٪ وزنی محلول کابوسیل EH-5 بود. برای تهیه ژل پایدار و مناسب، ابتدا ۱۵ میلی لیتر محلول یک مولار اوکسون (۲/۲۹ گرم اوکسون در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر) تهیه و سپس ۲/۶ گرم کابوسیل به آرامی و طی چندین مرتبه به محلول فوق اضافه شد و توسط همزن دستی به مدت ۱۰-۵ دقیقه به سرعت هم‌زده شد. سرعت هم‌زدن در یکنواختی ژل تهیه شده بسیار موثر است، ضمن این‌که باید با هم‌زدن زیاد از کلئید شدن ذرات کابوسیل جلوگیری کرد. سپس ژل اولیه با استفاده از همزن مغناطیسی (یا همزن مکانیکی در حجم زیاد) با سرعت نسبتاً بالایی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. اگر نیاز به استفاده سریع L-Gel باشد، بعد از ۳۰ دقیقه، ژل باید به مدت یک ساعت بدون هم‌زدن در تماس با هوا باشد تا شبکه

4. Merck

5. DV-II + Pro Brookfield

6. Bruker ADVANCE DPX 250 MHz

7. Varian STAR 3400CX

8. SATURN 4D

1. Ellen Raber & Raymond McGuire

2. Cab-O-Sil EH-5 fumed silica

3. Cabot

بوده و گرانشی ژل افزایش می‌یابد، بخشی از ژل غلیظ بر روی اسپندل جمع شده و باعث ایجاد خطا در سنجش گرانشی می‌شود.

## ۲-۵. رفع آلودگی متیل فنیل سولفید (MPS)

۰/۰۰۱ مول (۰/۰۱۲ گرم) MPS به ۱ میلی‌لیتر محلول ۰/۵ مولار (۰/۰۷۶ گرم) اوكسون اضافه شد. نمونه ابتدا به رنگ زرد تبدیل شد که با هم‌زدن، به تدریج رنگ زرد از بین رفت و بی‌رنگ شد. نمونه پس از ۳ دقیقه واکنش توسط دی‌کلرومتان استخراج و کروماتوگرام آن گرفته شد.

## ۲-۶. رفع آلودگی کلرواتیل فنیل سولفید (CEPS)

ابتدا ۰/۰۰۲ مول (۰/۰۳۴ گرم) CEPS به همراه ۱ میلی‌لیتر اتانول به عنوان حلال به ستون GC تزریق و کروماتوگرام آن گرفته شد. سپس ۰/۰۰۲ مول (۰/۰۳۴ گرم) CEPS به ۱ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار (۰/۳ گرم) اوكسون اضافه و با هم‌زدن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. مخلوط حاصل ابتدا دو فاز شد؛ به طوری که CEPS به صورت ذرات ریز معلق در زیر فاز آبی ته‌نشین شد که در اثر واکنش با اوكسون به صورت ذرات ریز در بالای فاز آبی قرار گرفت و با گذشت زمان از فاز پایینی کاسته و به فاز بالایی افزوده می‌شد. بعد از طی زمان‌های معین بخشی از نمونه توسط دی‌کلرومتان استخراج و کروماتوگرام آن گرفته شد.

برای اثبات ساختار ترکیبی که در اثر اکسیداسیون CEPS با اوكسون به دست آمده ابتدا طیف  $^1\text{H NMR}$  کلرواتیل فنیل سولفید در کلروفرم گرفته شد. سپس ۱ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار (۰/۳ گرم) اوكسون به محلول ۰/۱۳ مولار (۰/۰۲۳ گرم) کلرواتیل فنیل سولفید اضافه و بعد از ۱۵ دقیقه واکنش، نمونه با استفاده از حلال  $\text{CDCl}_3$  استخراج و طیف  $^1\text{H NMR}$  و GC-MS آن بررسی شد.

## ۳. نتایج و بحث

### ۳-۱. تهیه فرمولاسیون بهینه L-Gel

برای تهیه فرمولاسیون بهینه، تأثیر عوامل مختلفی مانند حضور هوا، نحوه هم‌زدن، درصد کابوسیل و حضور اوكسون بر روی ژل، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در شکل‌های (۱) تا (۵) آمده است.

سه‌بعدی ژل کامل شده و گرانشی به مقدار بیشینه برسد ولی برای ذخیره‌سازی، باید بعد از ۳۰ دقیقه درب ظرف بسته شده و هنگام استفاده، ابتدا باید توسط همزن مکانیکی یا شیکر هم‌زده تا جایی که روان شود. و سپس به مدت چند ساعت بدون حرکت تا جایی که گرانشی مجدداً افزایش یافته و به شکل ژل ویسکوز قابل استفاده شود، نگه‌داشته می‌شود.

## ۲-۳. اندازه‌گیری گرانشی با روش سقوط آزاد جسم

### کروی

روش سقوط آزاد جسم کروی بر اساس قانون استوک، رابطه (۱) می‌باشد.

$$U_t = \frac{gD_p^2(\rho_p - \rho)}{18\mu} \quad (1)$$

$U_t$  = سرعت حد،  $D_p$  = قطر جسم کروی،  $\rho_p$  = چگالی جسم کروی،  $\rho$  = چگالی سیال،  $\mu$  = گرانشی سیال.

برای اندازه‌گیری گرانشی با این روش، ۷ میلی‌لیتر ژل داخل لوله آزمایش ریخته و در میانه لوله، دو علامت به فاصله ۷ سانتی‌متر گذاشته شد. گوی فلزی با وزن یک گرم و قطر ۶/۶ میلی‌متر که تمیز شده بود از بالای ستون درست روی سطح ژل در وسط ستون رها شد. وقتی گوی به علامت اول رسید با استفاده از کرنومتر، زمان حرکت گوی در فاصله بین دو علامت اندازه‌گیری و سپس با محاسبه سرعت و با استفاده از قانون استوک، گرانشی محاسبه گردید.

## ۲-۴. اندازه‌گیری گرانشی با استفاده از دستگاه

### ویسکومتر بروکفیلد

ویسکومتر DV-II + Pro دارای یک میله فلزی به نام اسپندل<sup>۱</sup> می‌باشد که این میله درون سیال با سرعت‌های متفاوت در حال چرخش است و در اثر چرخش آن، گرانشی اندازه‌گیری می‌شود. هرچه سرعت چرخش اسپندل درون سیال بیشتر باشد، دقت داده‌های خروجی دستگاه بیشتر است.

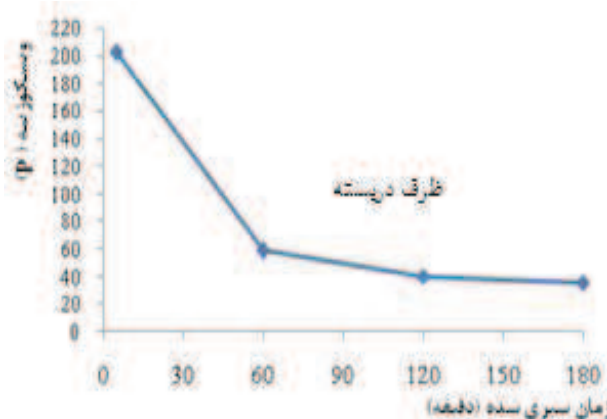
استفاده از این روش، تنها برای بررسی نحوه تغییرات گرانشی ژل بهینه‌هنگامی که شبکه آن در اثر هم‌زدن در حال گسستن می‌باشد مناسب است؛ زیرا وقتی شبکه ژل در حال تشکیل

1. Spindle

است به دلیل خاصیت تیکسوتروپی، گرانیروی در حال افزایش است. این افزایش تا زمانی که شبکه کامل شود ادامه خواهد داشت. پس از این که شبکه به تکامل خود برسد و گرانیروی بیشینه شود، اگر ژل همزده شود، شبکه دچار ضعف شده و مدت زمان بیشتری برای بازگشت شبکه به حالت قبلی لازم است، بنابراین گرانیروی کاهش می‌یابد.

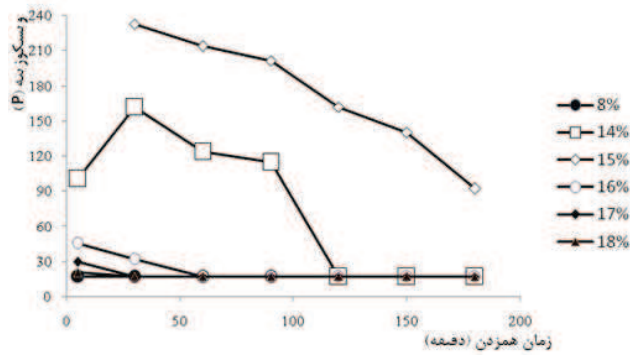
درصد کابوسیل نیز در کیفیت ژل تاثیر بسیار دارد. وقتی درصد کابوسیل کمتر از ۸٪ وزنی محلول باشد، ژل‌های حاصل ناپایدار و دوفازی هستند و حتی بعد از همگن کردن نمونه، مجدداً دوفازی می‌شوند. وقتی درصد آن بیشتر از ۸٪ وزنی محلول باشد، ژل‌های حاصل پایدار و تک فازی هستند به طوری که حتی پس از گذشت زمان و با سانتیفیوژ کردن نمونه با دور بالا نیز هم‌چنان همگن و تک‌فاز باقی می‌مانند. با افزایش میزان کابوسیل، گرانیروی افزایش می‌یابد و هنگامی که مقدار آن به ۱۵ درصد وزنی محلول می‌رسد، بیشینه مقدار گرانیروی مشاهده می‌شود. با ادامه یافتن افزایش میزان کابوسیل، روند تغییرات گرانیروی برعکس می‌شود و گرانیروی کاهش می‌یابد (شکل (۳) و (۴)). در ابتدای هم‌زدن ژل ویسکوز شده به منظور استفاده از آن، کاهش گرانیروی با سرعت زیادی انجام می‌شود، ولی بعد از آن، این روند با سرعت کمتری انجام می‌شود. این موضوع بیانگر این است که در ابتدا شبکه ژل دچار یک فروپاشی و گسستن ناگهانی می‌شود ولی در ادامه این روند کندتر می‌شود (شکل (۵)).

در اثر هم‌زدن به علت خاصیت تیکسوتروپی ژل، گرانیروی کاهش می‌یابد ولی وقتی نمونه در غیاب هوا باشد، گرانیروی با سرعت بیشتری کاهش می‌یابد، به طوری که در زمان‌ها و شرایط هم‌زدن یکسان، دارای گرانیروی کمتری نسبت به حالتی که در حضور هوا است، می‌باشد (شکل (۱)). سرعت هم‌زدن در تشکیل شبکه سه‌بعدی ژل مهم است (شکل (۲-الف، ب و ج)). ابتدا نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در شکل (۲-الف) توسط همزن دستی و در شکل (۲-ب) توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد و گرانیروی اولیه آن‌ها اندازه‌گیری شد. چون قدرت و سرعت هم‌زدن توسط همزن دستی کمتر از همزن مغناطیسی می‌باشد، شبکه هنوز کامل نشده و در حال کامل شدن می‌باشد، بنابراین گرانیروی آن نسبت به شکل (۲-ب) که دارای مدت هم‌زدن یکسان است، کمتر ولی در اثر ساکن ماندن و تکامل شبکه، گرانیروی در حال افزایش است. مدت زمان هم‌زدن نیز در تشکیل شبکه سه‌بعدی ژل مهم می‌باشد. با توجه به این که مدت زمان هم‌زدن اولیه در شکل (۲-ج)، سه برابر شکل (۲-ب) می‌باشد، شبکه نسبت به (ب) کامل‌تر و دارای گرانیروی بیشتری می‌باشد. کاهش گرانیروی در شکل (۲-ج) به دلیل هم‌زدن و خاصیت تیکسوتروپی ژل می‌باشد، به طوری که اگر نمونه به مدت چندین ساعت بدون هم‌زدن باقی بماند، گرانیروی آن مجدداً افزایش می‌یابد. زمان لازم برای کامل شدن شبکه ژل، ۳۰ دقیقه می‌باشد، به طوری که در اثر هم‌زدن بیش از این مدت، شبکه دچار اختلال شده و گرانیروی کاهش می‌یابد (شکل (۲-ج)). در شکل (۲-ب) شبکه در حال کامل شدن است و از طرفی چون ژل بدون حرکت

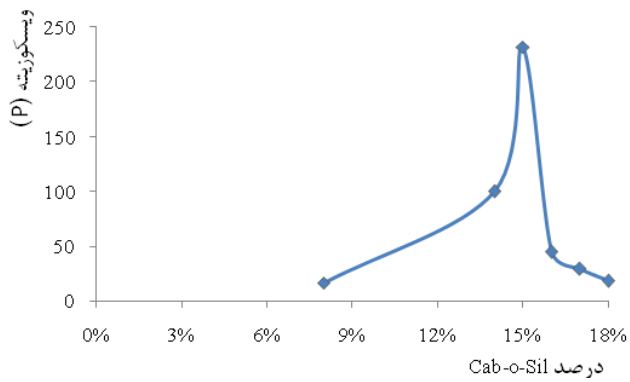


شکل ۱. تاثیر هوا بر روی گرانیروی نمونه A (محلول ۱ مولار اوکسون شامل ۱۰٪ وزنی کابوسیل)

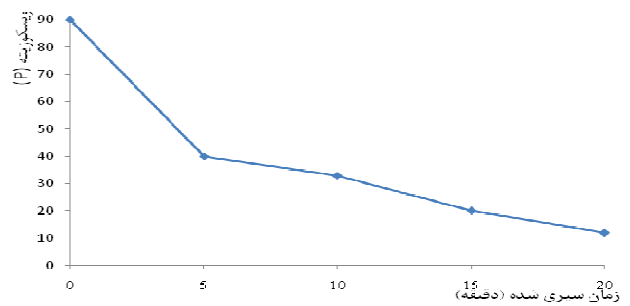




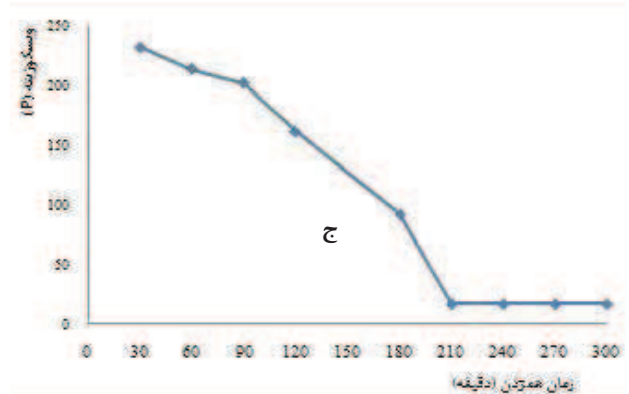
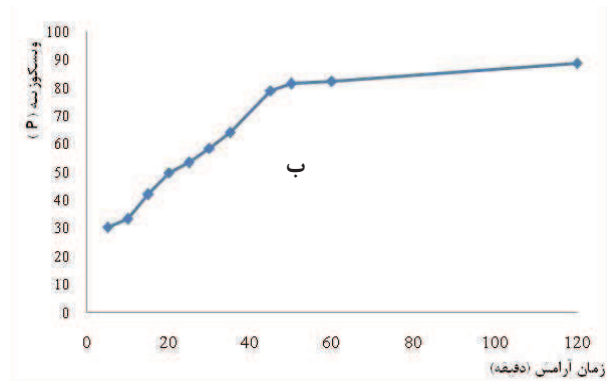
شکل ۳. تاثیر درصد کابوسیل بر روی گرانروی نمونه‌های حاوی محلول ۱ مولار اوکسون و ۸٪، ۱۴٪، ۱۵٪، ۱۶٪، ۱۷٪ و ۱۸٪ کابوسیل



شکل ۴. تاثیر درصد کابوسیل بر روی گرانروی بیشینه نمونه‌های حاوی محلول ۱ مولار اوکسون و ۸٪، ۱۴٪، ۱۵٪، ۱۶٪، ۱۷٪ و ۱۸٪ کابوسیل



شکل ۵. تغییرات گرانروی ژل نیمه‌جامد شده نمونه B (فرمولاسیون بهینه شامل محلول ۱ مولار اوکسون و ۱۵٪ وزنی کابوسیل) در اثر هم‌زدن



شکل ۲. تاثیر هم‌زدن بر روی گرانروی نمونه B ( فرمولاسیون بهینه شامل محلول ۱ مولار اوکسون و ۱۵٪ وزنی کابوسیل) (الف) هم‌زدن توسط همزن دستی به مدت ۱۰ دقیقه و سپس سکون نمونه، (ب) هم‌زدن توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه، سکون نمونه به مدت یک ساعت و مجدداً هم‌زدن، (ج) هم‌زدن توسط همزن مغناطیسی به‌طور پیوسته

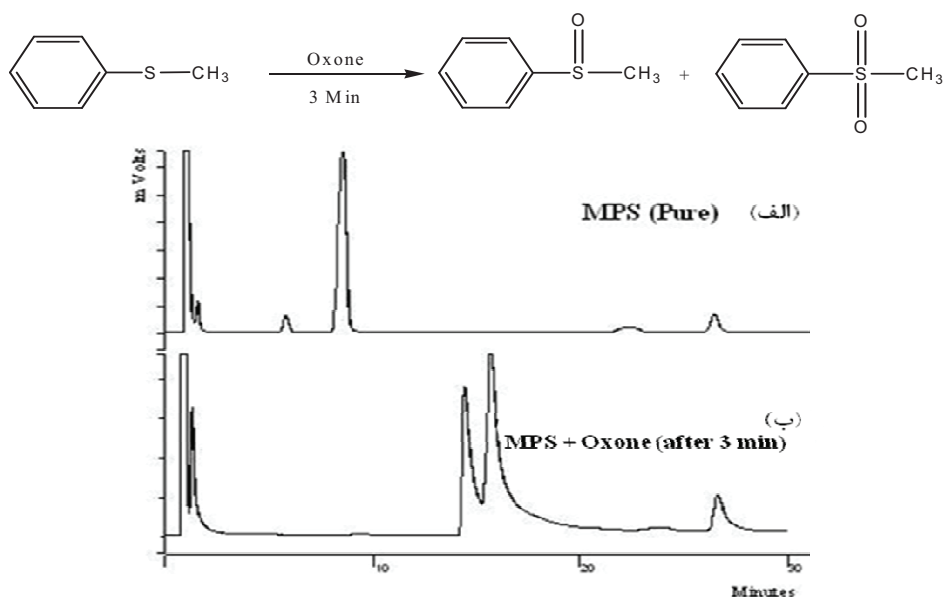
نتیجه‌گیری را نیز در مورد محصولات رفع آلودگی MPS توسط اوکسون داشت.

### ۳-۳. رفع آلودگی کلرواتیل فنیل سولفید (CEPS)

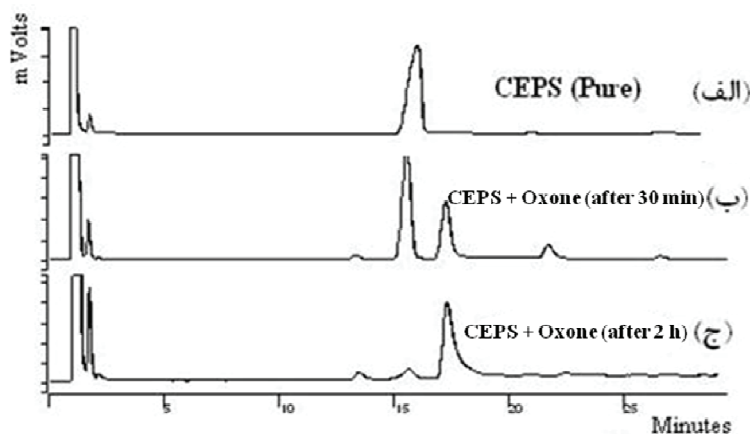
کروماتوگرام GC کلرواتیل فنیل سولفید خالص و مخلوط آن با اوکسون پس از ۳۰ دقیقه و ۲ ساعت در شکل (۷) نشان داده شده است. همان طور که در کروماتوگرام (الف) مشخص است، CEPS خالص دارای زمان بازداری در حدود ۱۶ دقیقه می‌باشد. با توجه به کروماتوگرام (ب)، پس از ۳۰ دقیقه CEPS کمی تخریب و دو محصول ایجاد شده است. با توجه به کروماتوگرام (ج)، CEPS در اثر واکنش با اوکسون پس از ۲ ساعت، کاملاً تخریب و به ترکیب دیگری تبدیل شده است.

### ۳-۲. رفع آلودگی متیل فنیل سولفید (MPS)

کروماتوگرام GC متیل فنیل سولفید خالص و مخلوط آن با اوکسون (۵۰۰ مول٪) پس از ۳ دقیقه در شکل (۶) نشان داده شده است. همان طور که در کروماتوگرام (الف) مشخص است، MPS خالص دارای زمان بازداری در حدود ۹ دقیقه است. با توجه به کروماتوگرام (ب)، MPS در اثر واکنش با اوکسون پس از ۳ دقیقه تخریب و به دو ترکیب دیگر با زمان بازداری حدود ۱۴ و ۱۶ دقیقه تبدیل شده است. اکسیداسیون MPS با هیدروژن پراکسید فعال شده نیز منجر به همین دو ترکیب با زمان‌های بازداری مشابه شده بود که بر اساس آنالیز GC-MS و الگوهای شکست، متیل فنیل سولفوکسید و متیل فنیل سولفون تشخیص داده شده بودند [۱۸]. با توجه به شرایط مشابه می‌توان همین



شکل ۶. کروماتوگرام GC متیل فنیل سولفید (الف) خالص و (ب) مخلوط آن با اوکسون (۵۰۰ مول٪) پس از ۳ دقیقه



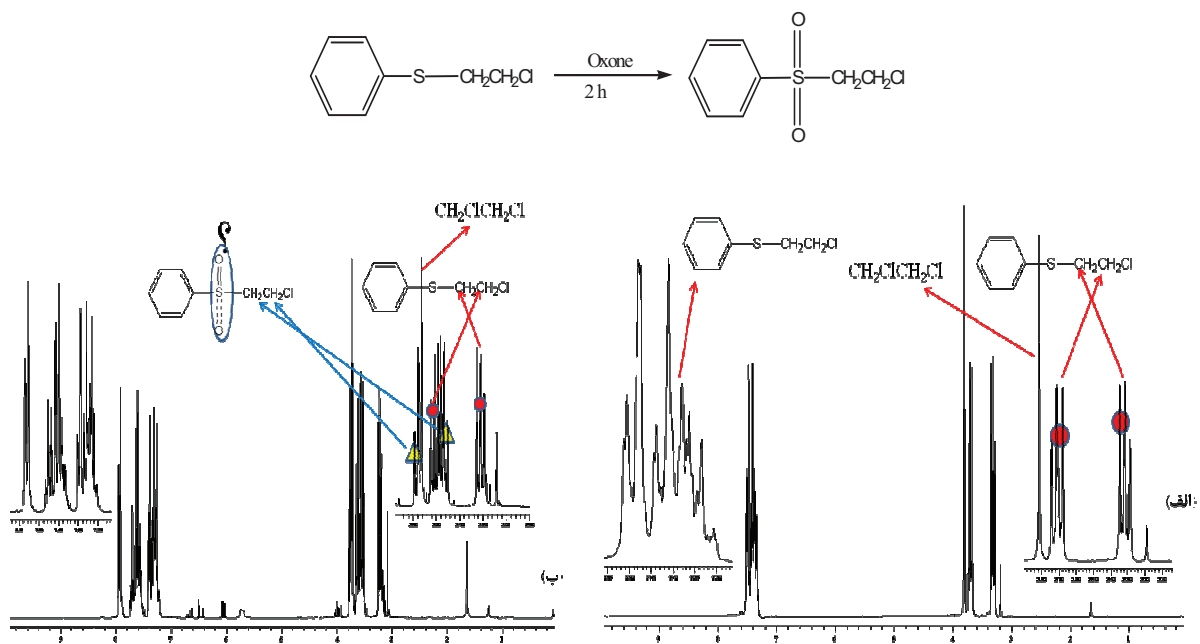
شکل ۷. کروماتوگرام GC کلرواتیل فنیل سولفید (الف) خالص، (ب) واکنش با اوکسون پس از ۳۰ دقیقه، (ج) واکنش با اوکسون پس از ۲ ساعت

همان‌طور که مشاهده می‌شود، اختلاف جابه‌جایی پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  در کلرواتیل‌فنیل‌سولفوکسید حدود  $0/7$  ppm است، در حالی‌که در کلرواتیل‌فنیل‌سولفون منطبق بر آن‌چه در مورد محصول رفع‌الودگی CEPS با اوکسون مشاهده می‌شود، حدود  $0/3$  ppm می‌باشد.

آنالیز GC-MS همین نمونه منجر به ترکیبی با زمان بازداری  $9/25$  دقیقه و اجزاء شکست با نسبت‌های جرمی و درصد حضور  $(m/z(\%))$   $205$  ( $28$ )  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ ،  $156$  ( $14$ )  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO})$  و  $141$  ( $100$ )  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)$  می‌گردد که متناسب با ترکیب کلرواتیل‌فنیل‌سولفون می‌باشد. بنابراین، کلرواتیل‌فنیل‌سولفید در اثر واکنش با  $15$  برابر اوکسون بعد از  $15$  دقیقه به میزان  $45$  درصد و بعد از  $2$  ساعت تقریباً به‌طور کامل تخریب و به کلرواتیل‌فنیل‌سولفون تبدیل شده است.

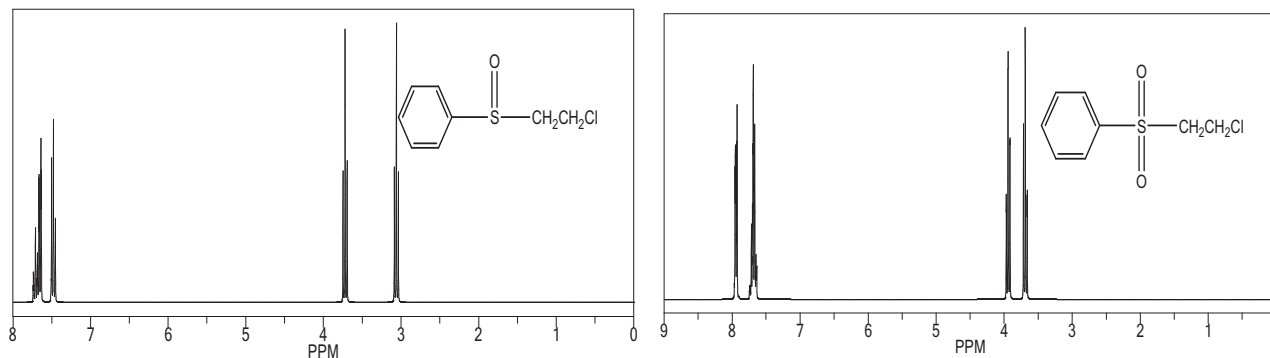
طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  کلرواتیل‌فنیل‌سولفید در کلروفرم و سپس محلول  $0/13$  میلی‌مول آن ( $0/23$  گرم) در حضور محلول  $2$  میلی‌مول اوکسون در یک میلی‌لیتر آب بعد از  $15$  دقیقه واکنش و استخراج شده با  $\text{CDCl}_3$  در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. طیف  $^1\text{H NMR}$  کلرواتیل‌سولفید دو نوع گروه  $\text{CH}_2$  با چندگانگی سه‌تایی و جابه‌جایی‌های شیمیایی متفاوت و گروه فنیل و هم‌چنین پیک دی‌کلرواتان همراه با ترکیب اصلی (که به‌عنوان حلال در سنتز ترکیب مورد استفاده قرار گرفته است) را نشان می‌دهد (شکل (۸-الف)).

با مقایسه طیف‌ها در شکل (۸-الف و ب)، وجود دو پیک جدید با چندگانگی سه‌تایی مربوط به دو نوع گروه  $\text{CH}_2$  و یک پیک جدید مربوط به حلقه فنیل کاملاً مشخص است. احتمال وجود محصول سولفوکسید یا سولفون بیشتر از سایر ترکیبات است. برای تعیین محصول حاصل از رفع‌الودگی، طیف در شکل (۱۰-ب) با طیف‌های محصولات احتمالی حاصل از واکنش که با استفاده از نرم‌افزار ChemOffice تهیه شدند (شکل (۹))، مقایسه شد.



شکل ۸. طیف  $^1\text{H NMR}$  (الف) کلرواتیل‌فنیل‌سولفید در کلروفرم (ب) محلول  $0/13$  مولار کلرواتیل‌فنیل‌سولفید در حضور محلول  $2$  مولار اوکسون بعد از  $15$  دقیقه در حلال  $\text{CDCl}_3$





شکل ۹. طیف‌های محصولات احتمالی حاصل از واکنش اکسیداسیون کلرواتیل‌فنیل‌سولفید با استفاده از نرم‌افزار ChemOffice

#### ۵. مراجع

- [1] Terrorism Handbook for Operational Responders (app. B).
- [2] EPA, 2005. U.S. Environmental Protection Agency. "Compilation of Available Data on Building Decontamination Alternatives."; <http://EPA.gov/nhsrc>.
- [3] Yang, Y. C.; Baker, J. A.; Ward, J. R. "Decontamination of Chemical Warfare Agents."; Chem. Rev. 1992, 92, 1729-1743.
- [4] Wagner, G. W.; Yang, Y. C. "Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents."; Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41(8), 1925-1928.
- [5] Krauter, P.; Garcia, E. "CBW Decontamination Agent Development."; in: Proceedings of the Decontamination Conference 2000 Symposium, Salt Lake City, 2000.
- [6] McGuire, R.; Alcaraz, A.; Shepley, D. "The Results of Agent Testing of A Decontaminating Gel."; in: Proceedings of 1999 Joint Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Nashville, 1999.
- [7] Yang, Y. C.; Szafraniec, L. L.; Beaudry, W. T.; Rohrbaugh, D. K. "Oxidative Detoxification of Phosphonothiolates."; J. Am. Chem. Soc. 1990, 112(18), 6621-6627.
- [8] Yang, Y. C. "Chemical Detoxification of Nerve Agent VX."; Acc. Chem. Res. 1999, 32, 109-115.
- [9] Wagner, G. W.; Sorrick, D. C.; Procell, L. R.; Brickhouse, M. D.; McVey, I. F.; Schwartz, L. I. "Decontamination of VX, GD, and HD on a Surface Using Modified Vaporized Hydrogen Peroxide."; Langmuir 2007, 23(3), 1178-1186.
- [10] Livingstone, S. R.; Kumar, D.; Landry, C. C. "Oxidation of 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide Using V-APMS."; J. Mol. Catal. A-Chem. 2008, 283, 52-59.
- [11] Samuel, J. B.; Beaudry, W. T.; Rohrbaugh, D. K.; Szafraniec, L. L.; Butrow, A. B.; Procell, L. R.; Sorrick, D. C.; Yang, Y. C. "Agent Neutralization Study II: Detoxification of HD with Aqueous Bleach."; ERDEC-TR-458, Edgewood Research Development and Engineering Center, DTIC Accession no. AD-A339448, 1998.

#### ۴. نتیجه‌گیری

مطالعات و بررسی‌های انجام شده نشان داد که وقتی درصد کابوسیل کمتر از ۰.۸٪ وزنی محلول باشد، ژل به‌دست آمده ناپایدار و دوفازی است و بعد از همگن کردن نمونه، مجدداً دوفازی می‌شود و وقتی درصد آن بیشتر از ۰.۸٪ وزنی محلول باشد، ژل به‌دست آمده پایدار و تک‌فازی است؛ به‌طوری‌که حتی پس از گذشت زمان و سانتریفوژ با دور بالا نیز همچنان همگن و تک‌فاز باقی می‌ماند. با افزایش میزان کابوسیل، گرانروی افزایش یافته و هنگامی که میزان کابوسیل به ۱۵ درصد وزنی محلول برسد، بیشینه مقدار گرانروی مشاهده می‌شود. با ادامه یافتن افزایش میزان کابوسیل، روند تغییرات گرانروی برعکس می‌شود و گرانروی کاهش می‌یابد. مدت زمان هم‌زدن لازم برای تشکیل شبکه ژل، ۳۰ دقیقه می‌باشد. بعد از این مدت، ژل در اثر سکون شروع به ویسکوز شدن می‌کند. نتایج رفع آلودگی متیل‌فنیل‌سولفید (MPS) و کلرواتیل‌فنیل‌سولفید (CEPS) به‌عنوان شبه عامل خردل توسط اوکسون نشان داد که MPS با ۵ برابر اوکسون بعد از ۳ دقیقه اکسید و به متیل‌فنیل‌سولفوکسید و متیل‌فنیل‌سولفون تبدیل می‌شود. واکنش CEPS کندتر بود و با ۱۵ برابر اوکسون بعد از ۱۵ دقیقه به میزان ۴۵ درصد و بعد از ۲ ساعت تقریباً به‌طور کامل اکسید و به کلرواتیل‌فنیل‌سولفون تبدیل شد.

- [12] Wyant, R. E.; Slivon, L. E.; Crenshaw, M. D.; Gieseke, J. A. "Final Report on Chemical Lists for Analyte Selection."; Battelle, Contract No. 92-H363340-000, 1993.
- [13] Franke, S. "Chemistry of Chemical Warfare Agents."; Manual of Military Chemistry, 1967, 1.
- [14] Raber, E.; McGuire, R. "Oxidative Decontamination of Chemical and Biological Warfare Agent Using L-Gel."; J. Haz. Mat. 2002, B93, 339-352.
- [15] DuPont, "DuPont Oxone Monopersulfate Compound Applications."; <http://www.dupont.com>, 2004.
- [16] McGuire, R.; Alcaraz, A.; Shepley, D.; Raber, E. "Oxone Based Decontamination."; in: Proceedings of International Workshop on Decontamination in a Chemical or Biological Warfare Environment. Durham, UK, 1999.
- [17] Cabot Co. "Overview of Cab-O-Sil Untreated Fumed Silica."; <http://www.cabot-corp.com>, 2002.
- [18] Fakhraian, H.; Valizadeh, F. "Activation of Hydrogen Peroxide via Bicarbonate, Sulfate, Phosphate and Urea in the Oxidation of Methyl Phenyl Sulfide."; J. Mol. Catal. A-Chem. 2010, 333, 69-72.