مجله ایمنی زیستی
دوره ۱۴، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰
ISSN ۲۷۱۶-۹۸۰۴ الکترونیکی، ISSN ۲۷۱۷-۰۶۳۲ چاپی

بررسی جذب سطحی شبه‌عوامل شیمیایی گوگردی بر روی نانوالیاف پلی آکریلونیتریل و پلی اکسومولیبدات

نوع مقاله: پژوهشی 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4

رضا حداد[1*]، محمد حداد[2]

۱- استادیار، پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی ناجا، پژوهشکده تجهیزات و فناوری‌های انتظامی، دکتری تخصصی شیمی معدنی، ایران

۲- مربی، دانشگاه آزاد اسلامی خراسان جنوبی واحد بیرجند، ایران

haddad.reza2009@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۲۵، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۱۰

صفحه ۱۴۸-۱۳۵

چکیده

در پژوهش حاضر، نانوالیاف کامپوزیتی PAN/[Mo_{132}] با استفاده از پلی آکریلونیتریل (PAN) و نانوساختار درشت مولکول [Mo_{132}] تحت فرآیند الکتروریسی تهیه شد. هدف از این مطالعه بررسی جذب شبه‌عوامل شیمیایی تاول‌زا از قبیل ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید (CEES-۲) و ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید (CEPS-۲) در حضور نانوالیاف مذکور است. ساختار نانوالیاف، مورفولوژی سطح و دیگر خواص با استفاده از روش‌های SEM، FT-IR و UV-Vis مشخصه‌یابی شد. میانگین قطر نانوالیاف با استفاده از تصاویر SEM حدود ۸۰ نانومتر بود. نانوالیاف PAN/[Mo_{132}] کارایی جذب در حدود ۹۴-۹۲٪ بعد از حدود ۴ ساعت از خود نشان داد. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی بررسی شد. نتایج نشان داد که سرعت و مقدار جذب شبه‌عوامل ذکر شده با افزایش مقدار PAN/[Mo_{132}] افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی تاثیر و نقش این نانوالیاف در فرآیند جذب است. در این مطالعه اثر عواملی همچون مقدار PAN/[Mo_{132}]، زمان، دما و حلال بر سرعت فرآیند جذب بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: الکتروریسی، پلی آکریلونیتریل، حملات تروریستی، درشت مولکول، عوامل شیمیایی تاول‌زا.

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]
[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

مقدمه

عوامل تاول‌زا با هدف ایجاد آسیب و یا تلفات، اغلب با قصد کاهش حرکات نیروهای نظامی استفاده می‌شود. این عوامل بر روی چشم و ریه‌ها تاثیر می‌گذارند. قرار گرفتن در معرض غلظت بالا از این ترکیبات باعث مرگ ناگهانی خواهد شد. گاز خردل (mustard gas) یکی از رایج‌ترین عوامل تاول‌زا است که شامل خردل‌های نیتروژنی و لویزیت است (Jiefang et al. 2021; Victoria et al. 2021; Du et al. 2022; Beitong et al. 2022; Rong et al. 2016).

عوامل تاول‌زا، پوست را لایه‌برداری کرده و سوختگی‌های شیمیایی را به هر بخشی از بدن منتقل می‌کنند. در این حالت چشم‌ها، غشاهای مخاطی و ریه‌ها بسیار حساس هستند. برخلاف عوامل اعصاب که می‌توانند به سرعت فرد در معرض آلودگی را بکشند، عوامل تاول‌زا به‌طور عمده به‌منظور آسیب زدن و نه کشتن فرد استفاده می‌شوند. افراد آسیب‌دیده نیاز به رسیدگی و مراقبت دارند و بنابراین منابع بیشتری را نسبت به افراد مرده، به دشمن تحمیل می‌کنند (Stasiewicz et al. 2022; Yangyang et al. 2017).

حملات تروریستی و بیوتروریستی با عوامل شیمیایی محققان را وادار به طراحی و سنتز نانومواد جدید جهت جذب و حذف این عوامل کرده است (Bobbitt et al. 2017; Tobias et al. 2021). عوامل شیمیایی، مواد شیمیایی سمی هستند که به‌طور طبیعی وجود دارند، یا به‌طور مصنوعی ساخته می‌شوند. بسیاری از آنها برای اهداف قانونی صنعتی، کشاورزی یا پزشکی تولید و مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌عنوان مثال سیانید هیدروژن و کلر (با کاربرد صنعتی)، ارگانوفسفات‌ها (با کاربرد کشاورزی) و کاربامات‌ها (با کاربرد پزشکی). عوامل شیمیایی ساخته‌شده تحت برنامه‌های سلاح‌های شیمیایی نظامی بر مبنای ماهیت شیمیایی، فرّاریت و اثرات روانی به چند دسته تقسیم می‌شوند (Ganesan et al. 2010).

عوامل تاول‌زا، مانند خردل گوگردی، که به‌عنوان "گاز خردل" نیز شناخته می‌شود، که در اثر تماس و در صورت استنشاق دستگاه تنفسی باعث سوختگی و تاول روی پوست می‌شود. عوامل اعصاب، مانند سارین، که در انتقال‌دهنده عصبی استیل کولین اختلال ایجاد می‌کنند و باعث اسپاسم عضلات، افزایش ترشحات، نارسایی تنفسی و بیهوشی می‌شوند. عوامل خونی مانند سیانور، که مانع انتقال اکسیژن در خون و باعث تشنج و نارسایی تنفسی می‌شود. عوامل خفگی،

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

مانند فسژن، که باعث آسیب به ریه‌ها و در نتیجه مشکلات تنفسی می‌شوند. عوامل ناتوان‌کننده مانند فنتانیل (fentanyl) که برروی سیستم عصبی مرکزی اثر می‌گذارند و باعث ایجاد اثرات روانی و توهم، یا باعث بیهوشی و نارسایی تنفسی می‌شوند. عوامل تحریک‌کننده (همچنین به‌عنوان عوامل کنترل شورش یا "گاز اشک‌آور" شناخته می‌شوند)، مانند CS (chlorobenzylidenemalononitrile)، CN (chloroacetophenone)، CR (dibenzoxazepine) و اولئورسین فلفل قرمز (oleoresin capsicum)، که باعث تحریک چشم، پوست و دستگاه تنفسی می‌شوند. شدت بیماری و خطر مرگ ناشی از قرار گرفتن در معرض عوامل شیمیایی به عوامل مختلفی به‌ویژه به نوع عامل، نحوه و سطح قرارگرفتن در معرض عامل، میزان آسیب‌پذیری فرد و ارائه خدمات درمانی، بستگی دارد. خردل‌ها ممکن است در عرض یک یا دو دقیقه در پوست نفوذ کنند، اما علائم ممکن است برای ۲ و تا ۴۸ ساعت بعد قابل مشاهده نباشد. برخلاف خردل‌ها، لوویزیت (lewisite) در هنگام تماس، با درد سریع همراه می‌شود. آسیب‌های ناشی از عوامل تاول‌زا ممکن است تا چند ماه طول بکشد تا بهبود یابد. شدت آسیب ناشی از عوامل تاول‌زا به‌طور مستقیم مربوط به غلظت عامل، مسیر ورود و مدت زمان مواجهه است. بنابراین رفع آلودگی عوامل خردل در سال‌های اخیر به شدت مورد بررسی قرار گرفته است (Dong et al. 2017; Kumar at al. 2016). یکی از ترکیباتی که در سال‌های اخیر نقش مهمی در رفع آلودگی عوامل شیمیایی داشته خانواده‌ی ترکیبات پلی اکسومتال است. این ترکیبات کاربردهای مختلفی در زمینه های پزشکی، علم مواد، نوری، کاتالیزوری و الکتروشیمی دارند (Ahmad et al. 2022).

پلی اکسومتالات دسته‌ای از ترکیبات اکسید فلزی با اوربیتال d خالی هستند. پلی اکسومتالات درشت مولکول نوعی از این ترکیبات هستند که اولین‌بار توسط تیم تحقیقاتی مولرگزارش شدند (Muller et al. 1998). گزارشات مختلفی در خصوص رفع آلودگی عوامل شیمیایی خردل توسط پلی اکسومتال‌ها با سایر بسترها از جمله زئولیت‌ها (Frédéric. 2016)، کربن فعال (Sharma et al. 2009)، الیاف کربن فعال (Alcaniz-Monge et al. 2008) و غشاها (Popa et al. 2011) گزارش شده است.

به هر حال گزارشات زیادی در خصوص پلی‌اکسومتالات از سطح بستر گزارش شده است.

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

فرآیندهای مهم و تاثیرگذار در رفع آلودگی عوامل شیمیایی هیدرولیز، حذف و اکسایش است (Mahato et al. 2009).

با توجه به اینکه عوامل شیمیایی در میدان نبرد به‌صورت ذرات آئروسل و بخار هستند، از اینرو، به کار بردن اشکال پودر و دانه‌ایی شکل نانوذرات در میدان نبرد برای محافظت تجهیزات و انسان عملی نیست. بنابراین به یک بستر نگهدارنده نیاز است که کاربرد آنها را در مکان‌های مورد نیاز و شرایط بحران عملی کند. استفاده از لباس‌های محافظ و ماسک‌های شیمیایی در زمان‌های بحران و مواقع اضطراری یکی از روش‌های اصلی مقابله با این عوامل است. استفاده از بستری مناسب جهت تثبیت اکسیدهای فلزی یا نانوکاتالیست‌ها که قابلیت خوبی در تهیه‌ی لباس، پوشش‌های محافظتی و ماسک تنفسی داشته باشد از اهمیت ویژه‌ی برخوردار است (Baji et al. 2020).

از بین پلیمرها، پلی‌اکریلونیتریل (PAN) تحت عنوان الیاف اکریلیک به شکل گسترده در نساجی استفاده می‌شود. هموپلیمر اکریلیک به‌عنوان الیاف در سیستم‌های تصفیه گاز داغ، سایبان در فضای باز، بادبان قایق‌های بادبانی و در الیاف درون بتن استفاده می‌شود. کوپلیمر PAN اغلب به‌عنوان الیاف در لباس‌های دارای بافت مانند جوراب و ژاکت و نیز به‌عنوان چادر برای فضای باز و مانند آن استفاده می‌شود. PAN دارای خواصی شامل چگالی کم، پایداری حرارتی مطلوب، استحکام بالا و مدول الاستیسیته مناسب است. این ویژگی‌های منحصر به فرد سبب شده‌اند PAN یک پلیمر اساسی در فناوری پیشرفته باشد. خواص مکانیکی مطلوب از جمله استحکام کششی بالا و مدول کششی متوسط سبب شده‌اند که PAN در سازه‌های کامپوزیتی و تجاری مورد توجه قرار گیرند (Wu et al. 2016). نانوالیاف تولید شده با استفاده از روش الکتروریسی کاربرد خوبی در تهیه‌ی غشاهای جاذب گاز (Wang et al. 2016) و جاذب عوامل شیمیایی (Kadam et al. 2018) دارند.

الکتروریسی به‌عنوان یکی از متنوع‌ترین روش‌های ساخت، یک روش ویژه در ساخت نانوالیاف است. مولفه‌های زیادی بر فرآیند الکتروریسی موثرند که تعداد آنها به بیش از ده مورد می‌رسد. این مولفه‌ها به صورت تلفیقی می توانند به صدها حالت متنوع بیانجامند. در بحث تهیه نانوالیاف از پلیمرهای مختلف، روش الکترورریسی به علت کنترل مناسب بر فرآیند تولید نانوالیاف و امکان تولید در مقیاس صنعتی به‌عنوان یکی از روش‌های مهم و برجسته مطرح

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

است. ارزان بودن، مساحت سطح بالا، نفوذپذیری بالا، تخلخل بالا، وزن پایه کم، قطر یکنواخت و خیلی کم نانوالیاف‌های به‌دست آمده از روش الکتروریسی، نانوالیاف‌های تولید شده از این روش را مستعد پوشش‌های حفاظتی در برابر عوامل شیمیایی و بیولوژیکی می‌سازد (Ramakrishnan et al. 2006; Sundarrajan et al. 2009; Dadvar et al. 2012).

از آنجایی‌که نانوالیاف پلیمری تولید شده توسط الکتروریسی نرم بوده و به راحتی می‌توانند با تماس ملایم آسیب ببینند، از اینرو، نانوالیاف به ندرت به‌تنهایی به‌عنوان فیلتر هوا استفاده می‌شوند و به‌طور معمول روی یک بستر بی‌بافت نشانده می‌شوند. نانوالیاف‌های مختلفی با پلی اکسومتالات تهیه شده‌اند که کاربردهای مختلفی در زمینه‌هایی همچون فیلتراسیون، جذب، پزشکی، انرژی، حفاظت محیط زیست و رفع آلودگی عوامل شیمیایی دارند.

این مطالعه در ادامه پژوهش‌هایی است که بر روی خواص کاتالیزوری پلی اکسومتالات انجام شد (Rezaeifard et al. 2013; Haddad et al. 2018; Haddad. 2017).

در پژوهش حاضر با استفاده از درشت مولکول $[Mo_{132}]$ به‌عنوان نانوکاتالیزور در حضور PAN به‌عنوان یک پلیمر ارزان و در دسترس با استفاده از روش الکتروریسی، نانوالیاف کامپوزیتی $PAN/[Mo_{132}]$ که عملکرد خوبی در جذب شبه عوامل تاول‌زا از جمله ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید (CEES-۲) و ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید (CEPS-۲) از خود نشان داد، تهیه شد.

مواد و روش

مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد نیاز

PAN با میانگین وزن مولکولی ۱۵۰۰۰۰ گرم بر مول، CEES-۲ و CEPS-۲ از شرکت آلدریچ تهیه شد. حلال‌های اتانول و دکان به‌عنوان استاندارد داخلی از شرکت SRL تهیه شدند. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی با دتکتور FID و ستون کپیلاری DB-1 مورد بررسی قرار گرفت.

به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی و تعیین نوع واکنش یا پیوندهای برقرار شده بین PAN و $[Mo_{132}]$ در نانوالیاف الکتروریسی‌شده از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. به این منظور، برای تهیه طیف FT-IR نمونه‌ها از دستگاه پرکین-المر ۷۸۰ در محدوده $۴۰۰-۴۰۰۰cm^{-1}$ استفاده شد. تصاویر SEM با استفاده از مدل فیلیپس XL30 بدست آمد. جهت الکتروریسی نانوالیاف از

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

دستگاه دو نازله ساخت شرکت فناوران نانومقیاس استفاده شد.

تهیه نانوکاتالیزور [Mo132]

برای ساخت [Mo132] هیدرازین سولفات (۶/۱ میلی‌مول)، آمونیوم هپتا مولیبدات (۴/۵ میلی‌مول) و استات آمونیوم (۱۶۲/۲ میلی‌مول) به ۲۵۰ میلی‌لیتر آب اضافه و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط همزده شد (تغییر رنگ از آبی به سبز). سپس ۸۳ میلی‌لیتر اسید استیک ۸۳٪ به محلول اضافه شد. محلول در دمای اتاق بدون همزدن به مدت چهار روز نگهداری شده و سپس با کاغذ صافی صاف شد. رسوب قهوه‌ای صاف شده پس از شستشو با اتانول و دی‌اتیل‌اتر در هوا خشک شد. فرمول بسته این ترکیب به‌صورت $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]$ است که دارای جرم مولکولی ۲۸۶۱۶ و دارای بازده ۵۲٪ است (Rezaeifard et al. 2013).

تهیه محلول پلیمری PAN/[Mo132] و الکتروریسی محلول

۸ درصد وزنی PAN در دی متیل فرمامید در دمای ۵۰°C به مدت ۲ساعت تا دستیابی به محلول همگن حل شد، سپس ۰/۰۸ گرم [Mo132] به محلول قبلی اضافه و تحت هم‌زدن مغناطیسی به مدت ۸ ساعت و سپس تحت امواج التراسونیک قرار گرفت تا سوسپانسیون یکنواختی از PAN در دی‌متیل فرمامید به همراه نانوکلاستر (نانوخوشه) حاصل شود. محلول پلیمری پس از حل شدن و پایداری کامل، در یک سرنگ پلاستیکی۵ میلی‌لیتری مخصوص دستگاه که به یک منبع ولتاژ بالا نصب است، انتقال داده شد. تنظیمات دستگاه به‌صورت زیر درنظر گرفته شد: ولتاژ ۱۴ کیلوولت، نرخ تغذیه محلول ریسندگی ۰/۰۸ میلی‌لیتر بر ساعت، فاصله نازل تا جمع‌کننده (جمع‌کننده متحرک) ۸ سانتی‌متر و سرعت حرکت جمع‌کننده ۵۰۰ دور بر دقیقه، یک ورقه آلومینیومی جهت تمیز بودن فرآیند و جمع کردن نانوالیاف تولید شده، روی جمع‌کننده کشیده شد. فرآیند مذکور در دمای محیط انجام شده است.

روش بررسی میزان جذب CEES-2 و CEPS-2 در حضور نانوالیاف PAN/[Mo132]

۵ میکرولیتر از محلول CEES-۲ و CEPS-۲ به ۵ میلی‌لیتر اتانول و ۱ میکرولیتر دکان به‌عنوان استاندارد داخلی افزوده و سپس به مدت ۱۰ دقیقه تحت شرایط همزن مغناطیسی قرار گرفت.

قبل از وارد کردن نمونه نانوالیاف به داخل مخلوط واکنش، حدود ۲ میکرولیتر از نمونه

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

به‌عنوان نمونه شاهد استخراج و سپس حدود ۸۰ میلی‌گرم از نانوالیاف PAN/[Mo_{132}] وارد مخلوط واکنش شد و در دمای ۲۵°C در زمان‌های مختلف ۲ میکرولیتر از مخلوط واکنش نمونه‌گیری و به دستگاه گاز کروماتوگرافی تزریق شد. آزمایش‌های مشابهی به‌ترتیب بر روی ۸۰ میلی‌گرم [Mo_{132}] و PAN جهت مقایسه انجام شد.

نتایج و بحث

شناسایی نانوالیاف PAN/[Mo_{132}]

آنالیز FT-IR

در بررسی طیف FT-IR درشت مولکول [Mo_{132}] پیک‌های ظاهر شده در نواحی ۵۶۷ cm^{-1}، ۷۲۳، ۷۹۲، ۸۵۴، ۹۳۶ و ۹۶۹ مربوط به ساختار نانو ایزوپلی‌آنیون کروی شکل [Mo_{132}] است. پیک مشاهده شده در ناحیه ۱۵۴۶cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه کربونیل است که با طیف FT-IR مرجع مطابقت کامل دارد (Rezaeifard et al. 2013).

با توجه به شکل ۱ طیف PAN خالص پیک‌هایی در ۲۹۴۰ cm^{-1}، ۲۲۴۲، ۱۴۵۵، ۱۳۶۰ و ۱۰۷۴ به ترتیب مربوط به $\upsilon(CH2)_{C-H}$، $\upsilon(CN)_{C=N}$، $\delta(CH2)_{C-H}$، $\delta(CH)_{C-H}$، δ_{C-N} می‌شود. طیف نانوالیاف PAN/[Mo_{132}] با توجه به پیک‌های [Mo_{132}] و PAN تائیدکننده سنتز این نانوالیاف است.

طیف الکترونی حالت جامد PAN/[Mo_{132}]

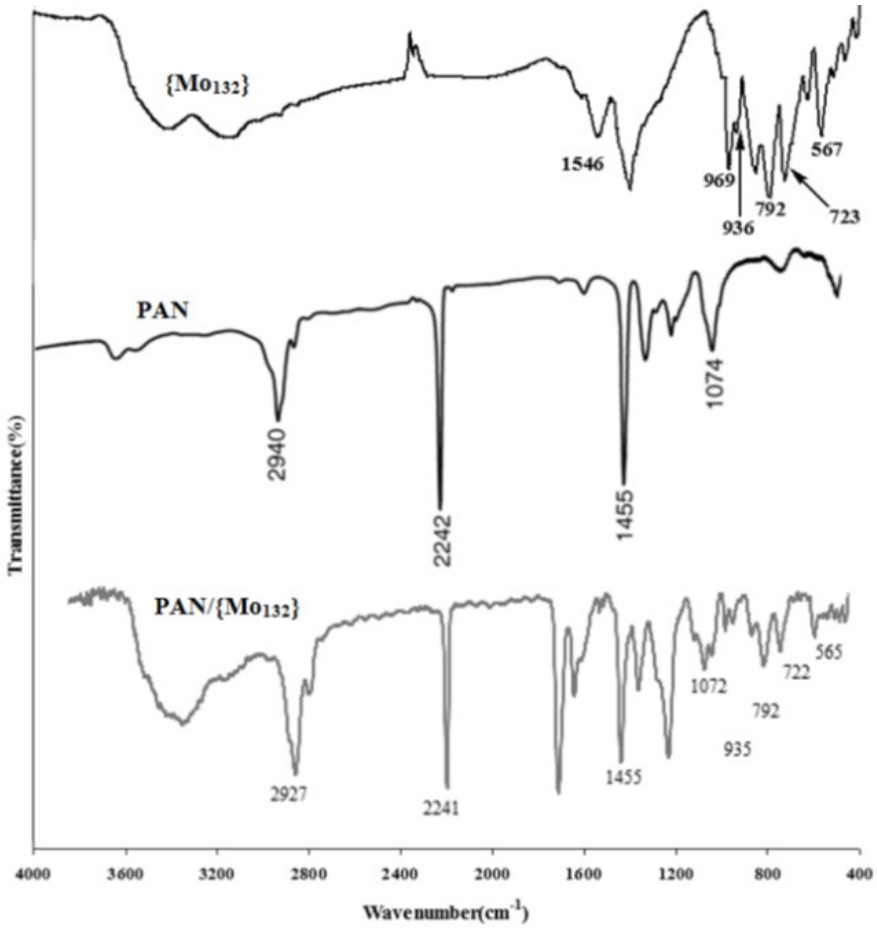
طیف الکترونی مربوط به [Mo_{132}] تثبیت شده بر روی بستر PAN تأییدکننده حضور این نانوخوشه بر روی بستر نانوالیاف است. در طیف الکترونی پیک شاخص کاتالیزور (در حالت محلول در ۴۵۶nm) در نانوالیاف PAN/[Mo_{132}] اندکی به سمت طول موج‌های کوتاهتر حرکت می کند (شکل ۲).

بررسی مورفولوژی نانوالیاف با استفاده از SEM

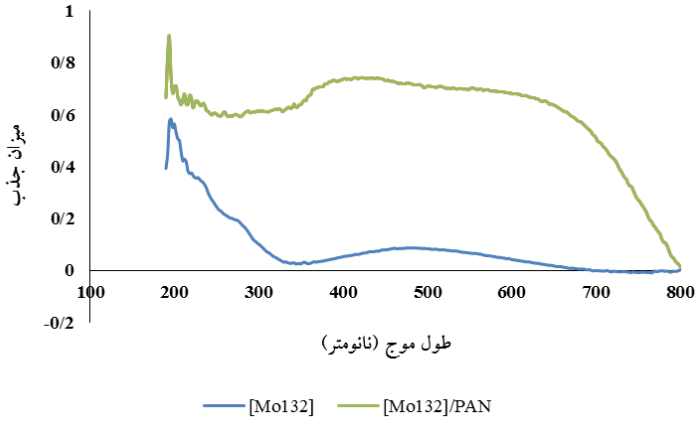
شکل۳ نشان‌دهنده‌ی تصویر SEM نانوالیاف کامپوزیتی PAN/[Mo_{132}] است. تصویر نشان می‌دهد که قطر هر کدام از لیف‌های PAN بعد از الکتروریسی، تحت شرایط بهینه فیزیکی دستگاه و شیمیایی محلول پلیمری، زیر ۱۰۰ نانومتر بوده و علاوه‌بر این، همه نانوالیاف‌ها به صورت منظم و جهت‌دار در کنار هم آرایش یافته‌اند. این نانوالیاف دارای ابعادی حدود ۸۰ نانومتر است. یکنواخت بودن نانوالیاف سنتزی در تصویر قابل مشاهده است. صاف و بدون گره بودن ساختار نانوالیاف نشان‌دهنده بهینه بودن شرایط سنتز نانوالیاف است.

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]



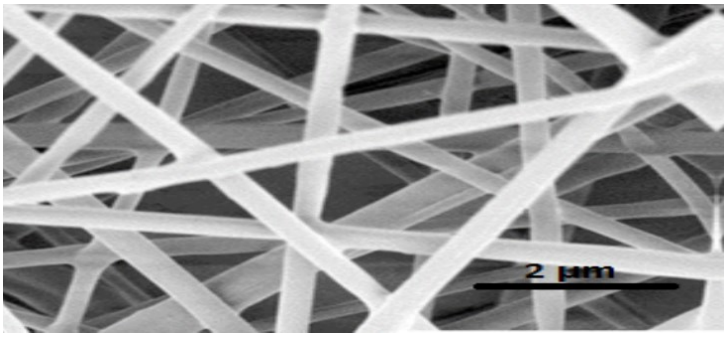
شکل ۱- طیف FT-IR ترکیب[Mo132]، PAN و PAN/[Mo132]



شکل۲- طیف الکترونی حالت جامد ترکیب [Mo132] و PAN/[Mo132]

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]



شکل۳- تصویر SEM مربوط PAN/[Mo132]

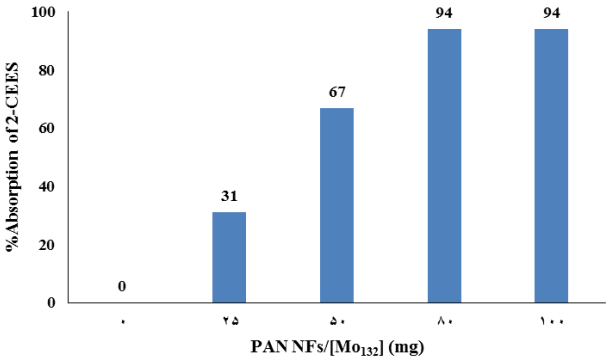
بهینه‌سازی پارامترها

مطالعات اولیه

به‌منظور اطمینان از عدم انجام واکنش جذب در غیاب درشت مولکول [Mo132] جذب CEES-۲ در اتانول و فقط در حضور ۸۰ میلی‌گرم نانوالیاف PAN، مورد ارزیابی قرار گرفت. واکنش بعد از ۲۴ ساعت حدود ۲۰٪ پیشرفت داشت. سپس واکنش دیگری در شرایط مشابه در حضور ۸۰ میلی‌گرم از نانوالیاف PAN/[Mo132] در دمای ۲۵°C انجام شد. ارزیابی واکنش بعد از ۴ ساعت به وسیله دستگاه GC جذب CEES-۲ را در حدود ۹۴٪ نشان داد، که بیانگر نقش نانوالیاف در واکنش جذب است.

بررسی تاثیر مقدار جاذب PAN/[Mo132] بر میزان جذب CEES-۲

به‌منظور بررسی تاثیر مقدار نانوالیاف PAN/[Mo132] مقادیر مختلف از نانوالیاف در جذب CEES-۲ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج با توجه به شکل ۴ نشان‌دهنده‌ی افزایش سرعت واکنش تا ۸۰ میلی‌گرم از PAN/[Mo132] است و افزایش بیشتر از آن تاثیری بر روی سرعت و راندمان واکنش نداشت.



شکل ۴- تاثیر مقادیر مختلف PAN/[Mo132] بر روی جذب CEES-۲ بعد از ۴ ساعت.

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

بررسی نقش دما بر میزان جذب CEES-۲ و ۲-CEPS

به‌منظور بررسی تاثیر دما بر میزان جذب ۲-CEES و تعدیل زمان واکنش، تاثیر افزایش دما در این سیستم در حلال اتانول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج جدول ۱ به خوبی نشان می‌دهد که افزایش دما تاثیری بر سرعت جذب ندارد.

جدول ۱- تاثیر دما بر میزان جذب۲-CEES در حضور نانوالیاف PAN/[Mo132] (الف)

ردیف	دما(°C)	٪جذب (ب)
۱	۲۵	۹۴
۲	۴۰	۹۴
۳	۶۰	۹۴

الف) ۸۰ میلی‌گرم از نانوالیاف PAN/[Mo132]، ۵ میکرولیتر۲-CEES در حلال اتانول ب) نتایج با استفاده از دستگاه GC به دست آمده است.

جدول ۲-تاثیر ماهیت حلال بر جذب۲-CEES در حضور نانوالیاف PAN/[Mo132] در حلال اتانول (الف)

ردیف	حلال	٪جذب (ب)
۱	EtOH	۹۴
۲	Ethyl acetate	۶۳
۳	$CHCl_3$	۴۴
۴	CH_2Cl_2	۳۶
۵	$(CH_3)_2CO$	۲۲

الف) ۸۰ میلی‌گرم از نانوالیاف، ۵ میکرولیتر ۲-CEES در دمای ۲۵°C. ب) نتایج با استفاده از دستگاه GC بعد از ۴ ساعت به دست آمده است.

اندازه‌گیری میزان جذب CEES-۲ و ۲-CEPS در حضور نانوالیاف PAN/[Mo132]

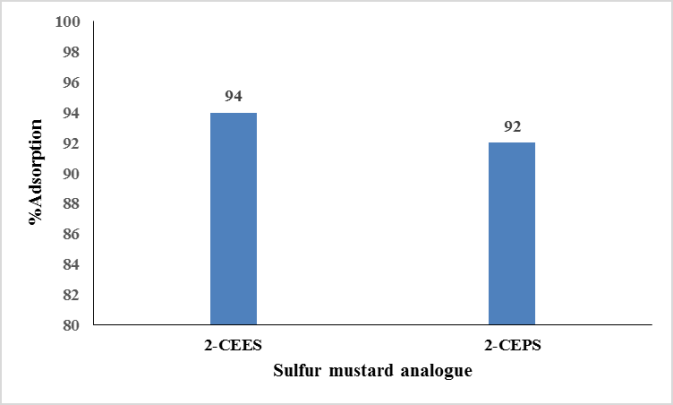
بعد از بهینه‌سازی شرایط واکنش کارایی نانوالیاف PAN/[Mo132] در میزان جذب ۲-CEES و ۲-CEPS بررسی شد. ۲ میکرولیتر از محلول آزمایش در زمان‌های ۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ دقیقه برداشته و به دستگاه GC تزریق شد. با توجه به کروماتوگرام‌های به‌دست آمده روند کاهشی در اندازه پیک مربوط به ۲-CEES و ۲-CEPS مشاهده می‌شود.

روند کاهشی در اندازه پیک نسبت به پیک استاندارد داخلی نشان‌دهنده‌ی جذب این عوامل توسط نانوالیاف است. نتایج نشان داد که جذب این ترکیبات راندمانی حدود ۹۲ تا ۹۴٪ بعد از

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

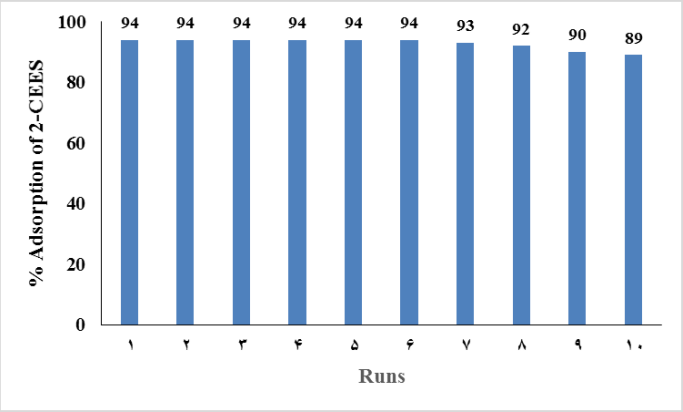
مدت زمان حدود ۴ ساعت از خود نشان می‌دهد (شکل ۵).



شکل ۵- کارایی نانوالیاف PAN/[Mo132] در جذب CEES-۲ و CEPS-۲.

بررسی پایداری نانوالیاف PAN/[Mo132]

بعد از انجام واکنش جذب CEES-۲ نانوالیاف PAN/[Mo132] از محلول خارج و چندین بار با اتیل استات جهت سیکل بعدی شسته می‌شود. با توجه به شکل (۶) بعد از ده سیکل جذب-واجذب نانوالیاف، هیچ‌گونه افتی درکارایی مشاهده نشد.



شکل ۶- استفاده مجدد ازنانوالیاف PAN/[Mo132] در جذب ۲- CEES بعد از ۱۰ مرحله

بحث

نانوساختار [Mo132] به علت ساختار خاص و منحصر به فرد توپی‌شکل خود فعالیت خوبی در برابر عوامل شیمیایی از خود نشان می‌دهد. اما به دلیل حلالیت بالا و ایجاد خود تجمعی در برخی از حلال‌ها توانایی جذب کمی از خود نشان

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

می‌دهد و همچنین در انتهای واکنش نمی‌توان از نانوکاتالیزور جهت انجام سیکل‌های بعدی بازیابی خوبی داشت. بنابراین نانوالیاف PAN/[Mo_{132}] با استفاده از فرآیند الکتروریسی تهیه شد. با توجه به اینکه تشکیل نانوالیاف به شدت تحت تاثیر پارامترهای الکتروریسی قرار دارد، بعد از بهینه‌سازی پارامترهای الکتروریسی، نانوالیاف مذکور تهیه و کارایی آن به‌عنوان جاذب در جذب شبه‌عوامل شیمیایی گوگردی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوالیاف PAN/[Mo_{132}] کارایی بالایی (۹۴٪-۹۲) در جذب CEES-۲ و CEPS-۲ از خود نشان داد. خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوالیاف نشان داد که درشت مولکول [Mo_{132}] به خوبی بر روی سطح نانوالیاف توزیع شده و از اتصال و چسبندگی مناسبی برخوردارند. نمونه نانوالیاف تا ۱۰مرحله پیاپی هیچ‌گونه اُفتی در کارایی جذب عوامل CEES-۲ و CEPS-۲ از خود نشان نداد. میانگین قطر نانوالیاف با استفاده از تصاویر SEM حدود ۸۰ نانومتر بود. هر اندازه قطر الیاف تهیه‌شده کمتر باشد، تعداد بیشتری از نانوذرات بر روی سطح الیاف قرار می‌گیرند. بنابراین درصد کاهش فعالیت نانوذرات موجود در الیاف نیز کمتر خواهد بود. همان‌طوری‌که در بالا بحث شد میزان جذب توسط نانوالیاف PAN/[Mo_{132}] از نانوذرات [Mo_{132}] بیشتر است. بنابراین با انجام آزمایش‌های بیشتر در این زمینه و تولید در مقیاس صنعتی می‌توان با کنار هم قرار دادن لایه‌ها نانوالیاف به سمت تولید لباس‌های محافظ و ماسک‌های تنفسی گام برداشت.

نتیجه‌گیری

در این کار، نانوالیاف PAN/[Mo132] با روش الکتروریسی تهیه شد. بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوالیاف کامپوزیتی نشان داد که [Mo132] به خوبی بر روی سطح نانوالیاف پلی آکریلونیتریل توزیع شده است. نانوالیاف PAN/[Mo132] یک مسیر سبز جدید در جذب و خنثی سازی شبه عوامل شیمیایی به دلیل حضور نانو کلاستر [Mo132] فراهم می کند. این نانوالیاف قابلیت استفاده در لباس‌های محافظ و ماسک های تنفسی را جهت جذب عوامل شیمیایی خواهد داشت.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از همکاری پژوهشکده تجهیزات و فناوری‌های انتظامی- پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی ناجا کمال تشکر و قدردانی را دارند.

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

References فهرست منابع

Alcaniz-Monge J, Trautwein G, Parres-Esclapez S, Macia-Agullo J. 2008. Influence of microporosity of activated carbons as a support of polyoxometalates. Microporous Mesoporous Mater. 115: 440–446.

Bagheri AR, Aramesh N, Jisen C, Wenning L, Wei S, Sheng T, Hian KL. 2022. Polyoxometalate-based materials in extraction, and electrochemical and optical detection methods: A review, Analytica Chimica Acta. 0003-2670.

Baji A, Agarwal K, Oopath SV. 2020. Emerging developments in the use of electrospun fibers and membranes for protective clothing applications. Polymers. 12: 492.

Beitong Z, Ruilong S, Tianhong C, João R, Qin-Hua S, Xichao H, Lintao Z. 2022. Molecular engineered optical probes for chemical warfare agents and their mimics: Advances, challenges and perspectives. Coordination Chemistry Reviews. 463: 214527.

Bobbitt N, ScottMendonca ML, Howarth AJ, Islamoglu T, Hupp JT, Farha OK, Snurr RQ. 2017. Metal–organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents. Chem. Soc. Rev. 46: 3357-3385.

Dadvar S, Tavanai H, Morshed M, Ghiaci M. 2012. The removal of 2-chloroethyl ethyl sulfide using activated carbon nanofibers embedded with MgO and Al_2O_3 nanoparticles. J Chem Eng. 57: 1456-1462.

Dong J, Hu J, Chi Y, Lin Z, Zou B, Yang S, Hill CL, Hu C. 2017. A polyoxoniobate–polyoxovanadate double-anion catalyst for simultaneous oxidative and hydrolytic decontamination of chemical warfare agent simulants. Angew Chem Int Ed. 56: 4473-4477.

Du H, Li Z, Li H, Zhao Y, Li X, Liu J, Ji Z. 2022. Preparation of polymer composite selective permeable membrane with graphene oxide and application for chemical protective clothing. Processes. 10: 471.

Frédéric L. 2016. Synthesis, characterization and applications in catalysis of polyoxometalate/zeolite composites. Inorganics. 4:13.

Ganesan K, Raza SK, Vijayaraghavan R. 2010. Chemical warfare agents. J Pharm Bioall Sci. 2: 166-178.

Haddad R. 2018. Nano-Polyoxotungstate as a recyclable and highly efficient catalyst for cycloaddition of CO_2 to cyclic carbonates under solvent-free conditions. Current Organic Synthesis. 15: 533-540.

Haddad R. 2017. Use of giant nano-polyoxotungstate as a heterogeneous catalyst for green selective oxidation of chemical warfare agent simulants with aqueous hydrogen peroxide. Current Catalysis. 6: 97-104.

Jiefang S, Chunzheng L, Wenchong S, Yaohua W, Rui L, Hui L, Dong C, Qiaozhen G, Huachao Z, Runqing L, Bing S. 2021. Construction of a degradation-Free DNA conjugated nanoprobe and its application in rapid field screening for sulfur mustard. Analytical Chemistry. 93: 16735-16740.

Kumar JP, Prasad GK, Ramacharyulu PVRK, Singh B, Gopi T, Krishna R. 2016. Mesoporous binary metal oxide nanocomposites: Synthesis, characterization and decontamination of sulfur mustard. Materials Chemistry and Physics. 173: 168-178.

Muller A, Krickemeyer E, Bogge H, Schmidtmann M, Peters F. 1998. Organizational forms of matter: An inorganic super fullerene and keplerate based on molybdenum oxide. Angew Chem Int Ed. 37: 3359–3363.

Popa AM, Hu L, Crespy D, Henry M, Rossi RM. 2011. Polyoxomolybdate-based selective membranes for chemical protection. Journal of Membrane Science.373: 196–201.

Mahato TH, Prasad GK, Singh B, Srivastava AR, Ganesan K, Acharya J, Vijayaraghavan R. 2009. Reactions of sulphur mustard and sarin on V1.02O2.98 nanotubes. J Hazard Mater.166: 1545-1549.

Ramakrishnan R, Sundarrajan S, Liu Y, Barhate R S, Lala NL, Ramakrishna S. 2006. Functionalized polymer nanofibre membranes for protection from chemical warfare stimulants. Nanotechnology. 17: 2947-2953.

Rezaeifard AR, Haddad R, Jafarpour M, Hakimi M. 2013. Catalytic epoxidation activity of keplerate polyoxomolybdate nanoball toward aqueous suspension of olefins under mild aerobic conditions. J Am Chem Soc. 135: 10036-10039.

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]

Rong Z, Joseph M. A, Timothy M. S. 2016. Wireless hazard badges to detect nerve-agent simulants. Angewandte Chemie International Edition. 55: 9662-9666.
Sharma A, Singh B, Saxena A. 2009. Polyoxometalate impregnated carbon systems for the in situ degradation of sulphur mustard. Carbon.47: 1911–1915.
Stasiewicz KA, Jakubowska I, Dudek M. 2022. Detection of organosulfur and organophosphorus compounds using a hexafluorobutyl acrylate-coated tapered optical fibers. Polymers. 14: 612.
Sundarrajan S, Venkatesan A, Ramakrishna S. 2009. Fabrication of nanostructured self-detoxifying nanofiber membranes that contain active polymeric functional groups. Macromol Rapid Commun. 30: 1769-1774.
Tobias K, Mariana K, Stanislaw, Bernd M, Pawel R. 2021. Adsorption of sulfur mustard on clean and water-saturated ZnO (101¯0): Structural diversity from first-principles calculations. Journal of Hazardous Materials. 402:123503.
Victoria GS, Rawan A, Rachel MS, Craig LH. 2021. Materials for the simultaneous entrapment and catalytic aerobic oxidative removal of sulfur mustard simulants. ACS Applied Materials and Interfaces. 13: 51519-51524.
Vinod K, Yen BT, Christopher E, Shayanti M, Lijing W, Rajiv P, Ilias LK. 2018. Electrospun polyacrylonitrile/β-cyclodextrin composite membranes for simultaneous air filtration and adsorption of volatile organic compounds. ACS Applied Nano Materials. 1: 4268-4277.
Wu SH, Zhang Y, Liu PH, Qin XH. 2016. Polyacrylonitrile nanofiber yarns and fabrics produced using a novel electrospinning method combined with traditional textile techniques. Text. Res. J. 86: 1716–1727.
Wang SX, Yap CC, He JT, Chen C, Wong SY, Li X. 2016. Electrospinning: A facile technique for fabricating functional nanofibers for environmental applications. Nanotechnol. Rev. 5: 51–73.
Yangyang L, Ashlee JH, Nicholaas AV, Su-Young M, Joseph TH, Omar KF. 2017. Catalytic degradation of chemical warfare agents and their simulants by metal-organic frameworks. Coordination Chemistry Reviews. 346: 101-111.

Investigation of Adsorption of Sulfur Chemicals agents Simulants Using Polyacrylonitrile and Polyoxomolybdate Nanofibers

Reza Haddad[1*] and Mohammad Haddad[2]
1- Assistant Professor of Inorganic Chemistry, Department of Police Equipment and Technologies, Policing Sciences and Social Studies Institute, Tehran, Iran.
2- Islamic Azad University, Birjand Branch, Birjand, South Khorasan Province, Iran.
haddad.reza2009@yahoo.com

Abstract

In the present study, composite nanofibers PAN NFs/[Mo_{132}] was prepared using polyacrylonitrile and supramolecular nanostructure [Mo_{132}] under electrospinning process. The aim of this study was to investigate the adsorption of blister-like chemical agents such as 2-chloroethyl ethyl sulfide and 2-chloroethyl phenyl sulfide in the presence of these nanofibers. The structure of nanofibers, surface morphology, and other properties were characterized by SEM, TEM, FT-IR and UV-Vis methods. The average diameter of nanofibers using SEM images was about 80 nm. PAN/[Mo_{132}] nanofibers showed an adsorption efficiency of about 92-94% after about 4 hours. The progress of the reaction was examined by gas chromatography. The results showed that the rate and amount of the adsorption of 2-CEES and 2-CEPS increased with increasing the amount of [Mo_{132}], which indicates the effect and role of this nanocluster in the performance of nanofibers. In this study, the effect of factors such as amount PAN/[Mo_{132}], time, temperature and solvent on the rate of adsorption process was investigated.

Keywords: Electrospinning, Polyacrylonitrile, Terrorist Attacks, Supramolecular, Blistering Chemical Agents.

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2025-08-02]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1400.14.4.1.4]