واکنش نوکلئوفیلی کاتالیست کامپوزیتی نانوذرات منگنز دی‌اکسید/زئولیت X۱۳ برای جذب و تخریب شبه عوامل خردلی و عصبی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و دی‌متیل‌متیل فسفونات

سیدلطف‌اله شریفی آل‌هاشم، هادی صادقی، اکبر میرزایی؛
دانشگاه جامع امام حسین(ع)، گروه شیمی، تهران

چکیده

در این تحقیق، نانو ذرات منگنز دی‌اکسید در منافذ زئولیت 13X به‌روش نشاندن سنتز شده و مورفولوژی و ساختار آن با تکنیک‌های SEM،XRD، IR و AAS بررسی شد. واکنش خنثی‌سازی شبه عامل خردلی ۲-کلرو اتیل اتیل‌سولفید (۲-CEES) با کامپوزیت نانوذرات منگنز دی‌اکسید/زئولیت X۱۳[1] با دستگاه GC بررسی شد. نتایج آنالیز GC نشان داد که شبه‌عامل ۲-CEES پس از گذشت ۱۶۸ ساعت در تماس با کامپوزیت نانوذرات منگنز دی‌اکسید/زئولیتX۱۳ جذب و به‌طور کامل به محصولات شیمیایی با درجهٔ سمیت کم‌تر تبدیل شد. محصولات تخریب هیدرولیزی هیدروکسی اتیل‌اتیل سولفید و اتیل‌وینیل سولفید با دستگاه GC-MS شناسایی شدند. واکنش تخریب شبه عامل عصبی DMMP با آنالیز ^{31}P NMR نشان داد که این کامپوزیت بعد از ۳۶ ساعت حدود ۳۲ درصد شبه عامل را تخریب کرد.

مقدمه

در جنگ جهانی اول هنگامی که از اثرات گاز خردل- عاملی تاول‌زا- آلودگی رفع شد رخداد امری مهم علمی-نظامی ثبت شد. نخستین ترکیب رفع آلودگی‌کننده[2] (STB) بود که در ۱۹۱۷ استفاده شد. این ترکیب مخلوطی از ۹۳% کلسیم هیپوکلریت و ۷% سدیم هیدروکسید است که به‌راحتی در محیط پخش شده و از بلیچ[3] بسیار پایدارتر است. گاز خردل با این ترکیب واکنش داده و در نتیجه سولفید به سولفوکساید و سولفون با سمیت کم تر تبدیل گشته و ترکیباتی نظیر $O_2S(CHCH_2)_2$ نیز تشکیل می‌شود، اما از آن‌جاکه برای رفع آلودگی، به مقدار زیادی از این ترکیب نیاز است و همچنین این ترکیب به محیط زیست آسیب می‌رساند به همین سبب، این ماده به‌تدریج با عامل دیگری به‌نام محلول دکانتامینانت[4] ۲ جای‌گزین شد. برای نخستین بار DS۲ در۱۹۶۰ برای این منظور استفاده شد و اجزای تشکیل دهندهٔ آن عبارتند از: ۷۰% دی‌اتیلن تری‌آمین، ۲۸% اتیلن‌گلیکول مونومتیل اتر و ۲% سدیم هیدرواکسید است جزء واکنش‌گر در این ترکیب $CH_2OCH_2CH_2O$ است. به‌دلیل واکنش‌پذیری فوق‌العادهG DS۲ با رنگ‌ها، پلاستیک‌ها و مواد چرمی حداکثر زمان تماس با DS۲، ۳۰ دقیقه است.

واژه‌های کلیدی: Nano-MnO_2/Zeolite13X، نانو ذرات منگنز دی‌اکسید، ۲-کلرواتیل‌اتیل سولفید، دی‌متیل‌متیل فسفونات، خنثی‌سازی.
دریافت ۹۱/۹/۲۰ پذیرش ۹۲/۸/٤
نویسندهٔ مسئول slsharifi@yahoo.com

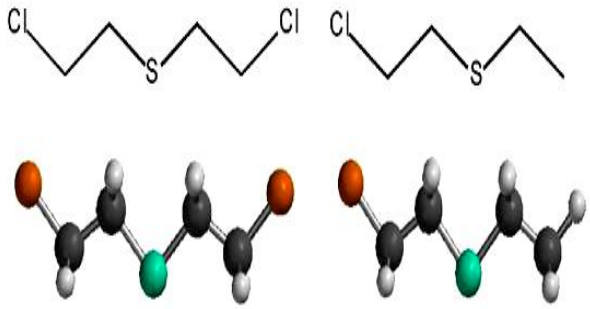
۱. Nano-MnO_2/Zeolite13X ۲. Super tropical bleach ۳. Bleach ۴. Decontaminant solution

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

در هنگام استفاده از آن باید از ماسک، دستکش، عینک و پوشش‌های مقاوم استفاده کرد. حساسیت کار با این ماده و زیست تخریب‌پذیر بودن آن محققان را به دنبال جای‌گزینی مناسب برای این ماده تشویق کرد.

از دیگر محلول‌های شیمیایی استفاده شده در رفع آلودگی عوامل شیمیایی، میکروامولسیون‌های پراکسید است. این محلول دوست‌دار محیطزیست است و خورنده و سمی نیست. و شامل ۲/۴ میلی‌گرم K_2MnO_4، ۲۱۴ میلی‌گرم سورفاکتانت تریتون[۱] ۱۰۰-x، ۴۳۲ گرم i-PrOH و ۲۹۵ گرم ۵۰% H_2O_2 است که به مواد شیمیایی سبز معروف هستند. در هنگام استفاده از میکروامولسیون پراکسید، HD به محصول غیرتاول‌زا سولفوکسید (HDO) اکسید می‌شود. اما، اکسایش بیش‌تر سولفوکسید به تشکیل محصول تاول‌زا سولفون (HDO_2) منجر می‌شود. نیمه‌عمر گزارش شده برای واکنش اکسایش HD → HDO در مایکروامولسیون پراکسید در دمای اتاق، ۳۲ ثانیه و در دمای ۳۰°C، ۵/۷ دقیقه گزارش شده است [۱]. این در حالی است که نقطهٔ انجماد برای HD، در حدود ۱۴ °C است. نیمهٔ عمر HDO → HDO_2 نیز در دمای اتاق ۹۶/۵ دقیقه است، که به مراتب کندتر از اکسایش اولیه HD است. روش‌های دیگری که در ۱۰ سال اخیر توسعه یافته‌اند شامل استفاده از مواد جامد، الک مولکولی زئولیتی و نانوذرات اکسید فلزی است [۲]، [۳]، [۴]، [۵]، [۶]، [۷]، [۸]، [۹]، [۱۰]. این مواد نه تنها قابلیت خنثی‌سازی مواد صنعتی سمی را دارند، بلکه آزمایش‌های مختلف حاکی از قابلیت فوق العاده آن‌ها در تخریب عوامل شیمیایی جنگی شامل عوامل دستهٔ H، V و G از طریق واکنش هیدرولیز و دهیدروژناسیون هستند [۱]، [۱۱]، [۱۲].

برای بررسی و مطالعهٔ واکنش سیستم‌های واکنش‌دهنده با عوامل شیمیایی جنگی، معمول است که به‌جای این عوامل از شبیه‌ساز آزمایشگاهی (شبه عامل) آن‌ها که کم‌خطرتر از عوامل شیمیایی هستند، استفاده شود. مولکول۲- کلرواتیل‌اتیل‌سولفید (۲-CEES) با یک اتم کلر کم‌تر سمیت کم‌تری دارد و ساختار شیمیایی مشابهی با عامل خردلی HD دارد (شکل۱).



عامل تاول‌زا ۲-CEES

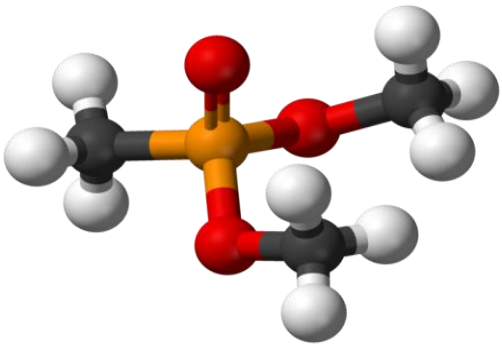
شکل ۱. ساختار مولکولی عامل تاول‌زا و شبه عامل ۲-CEES

زوایای پیچشی C-C-S-Cl و C-C-S-C برای مولکول ۲-کلرواتیل اتیل سولفید (۲-CEES) به‌ترتیب ۱۷۷/۳۸- و ۸۳/۱۷ درجه است. به‌طور مشابه، زوایای پیچشی مربوط در عامل تاول‌زا ۱۷۹/۹ و ۸۲/۲ درجه‌اند

۱. Triton

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

بنا بر این انتظار می‌رود که ۲-CEES شبیه‌ساز بسیار مناسبی از واکنش‌پذیری عامل تاول‌زا باشد. بررسی واکنش تخریب عوامل شیمیایی با تکنیک‌های NMR حالت جامد، GC و GC-MS انجام می‌گیرد [۳]. مولکول دی‌متیل‌متیل فسفونات (DMMP) به‌عنوان شبه‌عامل عصبی به‌شمار آمده و ساختار آن مانند شکل ۲ است [۱۳].



شکل۲. ساختار مولکولی شبه عامل DMMP

در این تحقیق سعی شده است که برای اولین بار از کامپوزیت نانوذرات منگنز دی‌اکسید/ زئولیت X به‌عنوان جاذبی قوی برای رفع آلودگی شبه‌عوامل خردلی و عصبی ۲-کلرواتیل‌اتیل‌سولفید و دی‌متیل‌متیل فسفونات استفاده شود.

۱. زئولیت

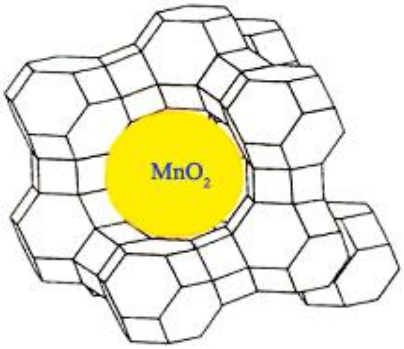
زئولیت‌ها ترکیبات معدنی با خلل و فرج زیاد هستند که در تمام ساختارهای آن‌ها، قفس بتا به‌صورت یک چند وجهی ساختمان اصلی زئولیت را تشکیل می‌دهند. از اتصال این قفس‌های بتا که به آن‌ها قفس‌های سودالیت نیز می‌گویند، زئولیت‌های فوجاسیت، زئولیت A و سودالیت تشکیل می‌شوند. به‌عنوان مثال از اتصال صفحات شش ضلعی قفس‌های بتا با منشورهایی با قاعدهٔ شش‌ضلعی، ساختمان فوجاسیت (X,Y) به‌دست می‌آید [۱۴]. ساختار زئولیت X,Y شبیه هم است و تفاوت آن‌ها در نسبت سیلیسیم به آلومینیم (Si/Al) است. در زئولیت X این نسبت بین ۱ تا ۱/۵و در زئولیت Y این نسبت بین ۱/۵ تا ۳ است. فوجاسیت یا زئولیت نوع-X از مهم‌ترین زئولیت‌ها است. این زئولیت از دو قسمت قفس کوچک بتا و سوپر قفس آلفا تشکیل شده است. قطر منافذ آن بیش‌تر از ۷/۴ آنگستروم و حلقه ۱۲ عضوی اکسیژن دارد. از طرفی حجم کسری ٤٨ درصد با نسبت سیلیسیم به آلومینیوم حدود ۱/٤٨ دارد و در دمای ۷۸٦ درجهٔ سانتی‌گراد، آب موجود در منافذ خود را از دست می‌دهد (شکل ۳) [۱۵].

۲. خواص کاتالیزوری زئولیت‌ها

در ۶۰ سال اخیر، تحقیقات وسیعی در مراکز تحقیقاتی شرکت‌های بزرگی چون یونیون کارباید و موبیل در مورد کاربرد کاتالیزوری زئولیت‌ها، انجام شده است. نخستین بررسی‌هایی که در این زمینه صورت گرفت، بر روی زئولیت‌های X و Y بوده است. در سال ۱۹۵۹ نخستین بار محققان شرکت یونیون کارباید، زئولیت Yرا به‌عنوان کاتالیزور زئولیت‌ها و در سال ۱۹۶۲ پلانکو روزنسکی برای کراکینگ سوخت‌های مایع با استفاده از

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

زئولیت X به‌کار گرفته شد. حاصل این عمل، افزایش محصولات به‌دست آمده در مقایسه با کاتالیزورهای آلومینوسیلیکای استفاده شده به‌وسیلهٔ وایز است. زئولیت‌ها به‌دلیل داشتن خواص ویژه نسبت به سایر کاتالیزورها، برتری دارند. از جمله این خواص، می‌توان به داشتن سطح وسیع، ساختار منظم بلوری، پایداری ساختاری در شرایط حاد دما و فشار، تعدد مراکز فعال، قدرت جاذب قوی و خاصیت تبادل یونی اشاره کرد. زئولیت‌ها کانال‌ها و حفره های باریکی دارند که عمل جذب در این حفره‌ها و کانال‌ها از پتانسیل زیادی برخوردار است. بنا بر این، زمان توقف مولکول‌های جذب شده در سطح زئولیت‌ها، طولانی است و در نتیجه انجام واکنش در بعضی مراکز بیش‌تر می‌شود. در واکنش‌هایی که نیاز به مراکز اسیدی قوی دارند، این کاتالیزورها به‌دلیل داشتن مراکز با قدرت اسیدی قوی، نسبت به کاتالیزورهای بی‌شکل ترجیح داده می‌شوند. همچنین در واکنش‌هایی که کاتیون‌ها به‌عنوان مراکز فعال عمل می‌کنند، زئولیت‌ها به‌دلیل داشتن خاصیت تبادل یونی، نسبت به کاتالیزورهای معمولی مناسب‌ترند. از دیگر ویژگی‌های مهم کاتالیزورهای زئولیتی، خاصیت غربال مولکولی آن‌ها است. این ویژگی اجازه می‌دهد فقط مولکول‌هایی تبدیل به کاتالیزور گردند که بتوانند به‌داخل حفره‌های زئولیتی وارد شوند. از آن‌جاکه واکنش‌های کاتالیزوری در درون منافذ زئولیت‌ها انجام می‌شوند، محدودیت‌هایی از لحاظ اندازه روی واکنش دهنده‌ها، محصولات و حالت‌های گذر، گزینش‌پذیری شکل را تضمین می‌کند. یکی از روش‌های کارایی زئولیت نشاندن اکسید فلزات در ساختار آن‌ها است. برای این کار از اکسید منگنز استفاده شد (شکل۳) [۱۶].



شکل ۳. سنتز نانوذرات منگنز دی‌اکسید در منافذ ساختار زئولیت نوع-X

بخش تجربی

۱. مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی به‌کار رفته عبارتند از: زئولیت نوع X خریداری شده از شرکت مرک آلمان، منگنز نیترات شش‌آبه[۱] با درجهٔ خلوص AR از شرکت لوباشیمی[۲] کشور هندوستان، شبه عامل ۲-کلرو اتیل اتیل‌سولفید با درجهٔ خلوص ۹۸ درصد از شرکت آلفاایسر[۳]، دی‌متیل متیل فسفونات با درصد خلوص ۹۸% از شرکت فلوکا[۴] و اسید فسفریک با درصد خلوص۸۵% از شرکت مرک، حلال هپتان و تولوئن با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

۱. $Mn(NO_3)_2.6H_2O$ ۲. Loba Chimie ۳. Alfa Aesar ۴. Fluka

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

دستگاه‌های استفاده شده عبارتند از: دستگاه SEM مدل ۷۳۵۳ (LEO ۱۴۵۵) که با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰ برای تصویربرداری به‌کار گرفته شد. دستگاه FTIR، IR مدل اسپکتروم[۱] ۱۰۰ ساخت شرکت پرکین المر[۲] برای بررسی ساختارهای زئولیت و کامپوزیت و XRD مدل شیفرت[۳] ۳۰۰۳ TT که منبع نور X-ray استفاده شده در آن تفنگ نشرکننده Cu kα و عمل خواندن در زاویهٔ ۹۰-۴ درجه است، استفاده شدند. طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) ساخت شرکت پرکین المر با سوخت استیلن و لامپ کاتد توخالی (HCL) عنصر منگنز و سیستم هیدرید پروگرامر[۴] ٤۰۰ HGA برای تعیین مقدار درصد عنصر منگنز در کامپوزیت به‌کار گرفته شد. از دستگاه GC ساخت شرکت واریان استار[۵] ۳۴۰۰ CX مجهز به دتکتور FID و ستون پرشدهٔ ۲ m×۱/۸in ۸۰/۱۰۰ CW HP ۱۰۱- OV برای بررسی واکنش خنثی‌سازی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید با کامپوزیت استفاده شد. دمای تزریق و دمای دتکتور ۲۳۰°C، دمای ثابت اولیه ۶۰°C برای ستون به‌مدت ۴ دقیقه، تغییر دما از ۶۰ به ۲۲۰ °C با شیب ۲۰°C /min و ثابت ماندن دما در ۲۲۰ °C برای ۱۳ دقیقه بود. برای شناسایی محصول حاصل از تخریب شبه عامل ۲-کلرواتیل اتیل‌سولفید از دستگاه GC-MS ساخت شرکت واریان استار ۳۴۰۰ CX با منبع یونش الکترونی و ستون موبین DB ۵MS,۱۰۱mic, ۳۰m×۰/۲۵mm و جریان هلیوم با سرعت ۱۰ml/min استفاده شد. دستگاه NMR مدل بروکر[۶] (۲۵۰ MHz) برای بررسی واکنش جذب شبه عامل دی متیل متیل فسفونات به‌وسیلهٔ کامپوزیت و دستگاه سانتریفیوژ مدل CAT.NO.۱۰۰۴ ساخت شرکت یونیورسال[۷] برای عمل جداسازی در واکنش رفع آلودگی دی متیل متیل فسفونات استفاده شد.

۲. تهیهٔ نانوذرات منگنز دی‌اکسید نشانده شده در منافذ زئولیت نوع-X

برای تهیهٔ کامپوزیت Nano-MnO_2/Zeolite۱۳X ۰/۴۵۶ گرم از نیترات آب‌دار منگنز به فرمول مولکولی $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ را در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و به ۵ گرم زئولیت X اضافه می‌شود. سپس مخلوط به‌مدت ۲ الی ۳ ساعت به‌طور ملایم با همزن مغناطیسی هم زده شد (برای مطمئن شدن بهتر است که زمان ٤ تا ۵ ساعت افزایش یابد). بعد از این مدت محصول را با آب دیونیزه شسته و به‌مدت ۲٤ساعت در دمای ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد قرار داده تا خشک شود. در آخر محصول را در دمای ۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد قرار گرفت تا کلسینه شود [۱۷].

۳. فرآیند رفع آلودگی شبه عامل ۲- کلرو اتیل اتیل سولفید با کامپوزیت Nano-MnO_2/Zeolite۱۳X

ابتدا ۱۰۰ میلی‌گرم (۰/۱ گرم) از کامپوزیت Nano-MnO_2/۱۳X را در بالن ۲۵ میلی لیتری ریخته و سپس مقدار ۱۰ میکرولیتر شبه‌عامل خردلی CEES-۲،۱۰ میکرولیتر تولوئن و ۵ میلی‌لیتر حلال هپتان به آن اضافه شد و مخلوط حاصل به‌شدت همزده شد. سپس در زمان‌های مختلف با میکروسرنگ مقدار ۱ میکرولیتر از محلول استخراج و به دستگاه GC تزریق شد.

۱. Spectrum ۲. Perkin Elmer ۳. Sheifert ۴. Programmer ۵. Varian Star
۶. Bruker ۷. Universal

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

۴. تخریب شبه عامل (DMMP) با کامپوزیت Nano-MnO_2/۱۳X

ابتدا مقدار ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل متیل‌فسفونات ۰/۰۳ مولار را با حلال هپتان به‌حجم رسانده و درون ارلن ریخته و با مگنت با سرعت ۵۰۰rpm هم‌زده می‌شود. مقدار ۰/۴۸ گرم از کامپوزیت مورد نظر را به محلول اضافه کرده و درب آن محکم می‌شود تا از تبخیر آن جلوگیری شود. در زمان‌های مختلف با سرنگی میلی‌لیتری به‌اندازهٔ یک میلی‌لیتر از محلول جدا کرده و درون لولهٔ سانتریفیوژ می‌ریزیم. با سرعت ۵۰۰rpm به‌مدت ۵ دقیقه عمل جداسازی انجام می‌شود. سپس مقداری از محلول تهیه شده را درون لوله NMR ریخته و لوله مویین که محتوی آن اسید فسفریک ۰/۰۳ مولار است را درون لوله NMR قرار می‌دهیم و به آن کلروفرم دوتره اضافه می‌کنیم و آن را به حجم ۰/۴ میلی‌لیتر رسانده و طیف ^{31}P NMR آن گرفته می‌شود.

۵. آماده‌سازی نمونه برای تعیین میزان درصد عنصر منگنز در کامپوزیت سنتزشده با دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی (AAS)

در این مرحله برای آماده‌سازی نمونه، مقدار ۰/۲۴۵ گرم از کامپوزیت را وزن کرده و در کروزهٔ پلاتینی می‌ریزیم. سپس ظرف به‌مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد حرارت میدهیم. به نمونهٔ سرد شده ۰/۹ گرم از مخلوط مذاب پتاسیم کربنات و لیتیوم تترابورات با نسبت وزنی (۲:۱) اضافه و بار دیگر مخلوط به‌مدت ۲ ساعت در کوره و در دمای قبلی می‌گذاریم. این کار به تجزیه مخلوط کمک می‌کند. مخلوط سپس به بشری ۱۵۰ میلی‌لیتری منتقل شده و با مخلوطی از اسیدهای معدنی قوی شامل ۴ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱۲ مولار و ۱۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۱۰% ترکیب و دهانهٔ ظرف با شیشهٔ ساعت بسته شد. در ادامه، مخلوط به‌مدت ۳۰ دقیقه بر روی حرارت قرار داده شد و در این حین ۴ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰% اضافه کرده و چند دقیقه بر روی شعله گذاشته شد تا به‌جوش آید. در انتها نمونه سرد شده و در فلاسک حجم‌سنجی قرار گرفته و با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق‌سازی شد.

نتایج و بحث

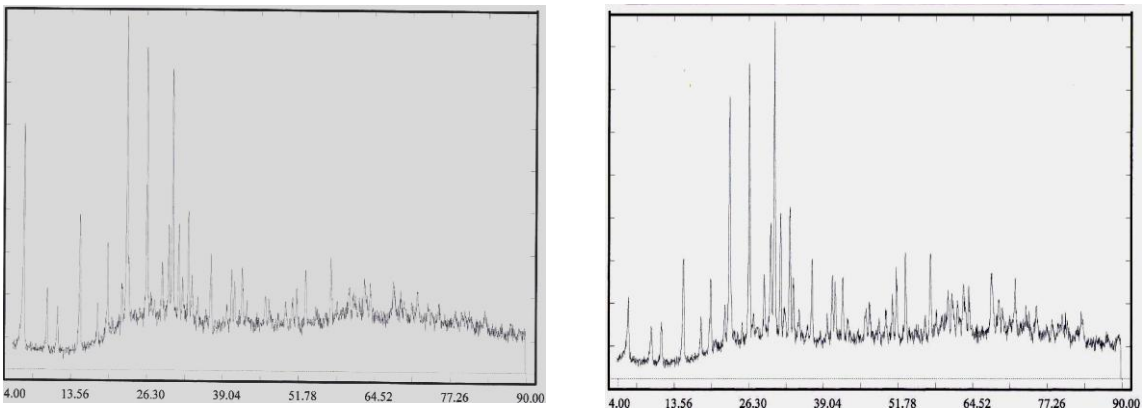
در این نوع زئولیت یعنی زئولیت X۱۳، مقدار آلومینیوم زیاد است به‌همین دلیل خاصیت کاتالیستی آن زیاد است، اما برای افزایش کارایی این ترکیب از روش سنتز فضای محدود برای سنتز کامپوزیت در ساختار زئولیت استفاده شد که در طی آن منگنز دی‌اکسید در ساختار زئولیت جای‌گزین شد.

۱. بررسی مورفولوژی، خواص ذره‌ای و ساختاری کامپوزیت سنتز شده به‌وسیلهٔ SEM، XRD و FTIR

از الگوی XRD برای بررسی خواص ذره‌ای و ساختاری کامپوزیت سنتز شده استفاده شد. ابتدا الگوی پراش اشعهٔ ایکس زئولیت X۱۳ بررسی شد. کامپوزیت سنتز شدهٔ Nano-MnO_2/Zeolite۱۳X با استفاده از الگوی پراش اشعهٔ ایکس، نشان می‌دهد که نانوذرات منگنز دی‌اکسید در منافذ زئولیت X۱۳ تشکیل شده‌اند

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

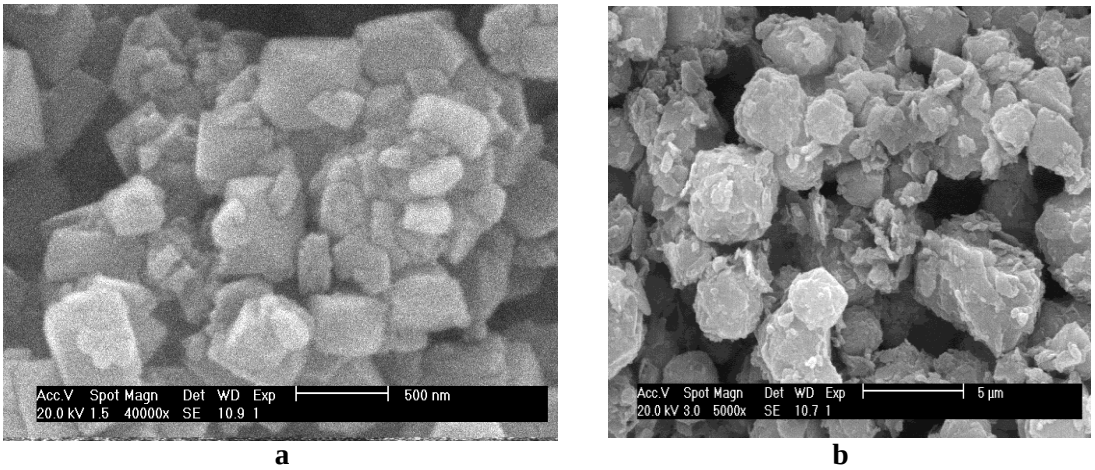
(شکل۴). منبع نور X-ray استفاده شده، در آن تفنگ نشرکننده Cu kα و عمل خواندن در زاویهٔ ۹۰-۴ درجه انجام شد. وجود نداشتن هرگونه پیک اضافی در الگوی XRD حاکی از خلوص کامپوزیت سنتز شده است.



a b

شکل ۴. الگوهای XRD a)X ۱۳، b) Nano-MnO۲/Zeolite۱۳

برای بررسی مورفولوژی زئولیت‌ها و کامپوزیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نمونه‌ها پس از ترکیب با اتانول با طلا پوشش داده و تحت پلاسما قرار کرفت تا خشک شوند، سپس از آن‌ها تصاویر SEM گرفته شد (شکل ۵). چنان‌که در تصاویر دیده می‌شود بر اثر جای‌گزینی نانواکسید در ساختار زئولیت تغییری در مورفولوژی ایجاد نمی‌شود.



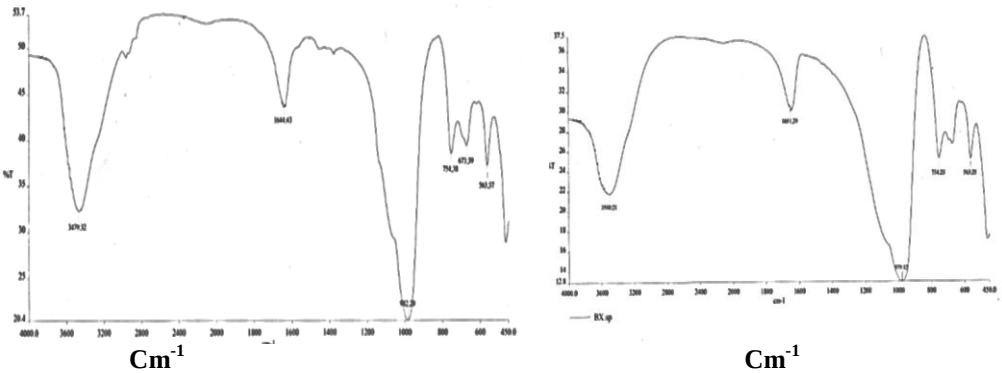
a b

شکل۵. الگوهای SEM a) X ۱۳، b) Nano-MnO۲/Zeolite۱۳

طیف‌های FTIR زئولیت X۱۳ و کامپوزیت Nano-MnO۲/Zeolite۱۳X در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. پیک ظاهر شده در محدودهٔ cm^{-1} ۱۰۰۰-۹۹۰ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن T-O (T=Si, Al) و پیک‌های ظاهر شده در محدودهٔ فرکانسی زیر cm^{-1} ۹۹۰ تا ۵۰۰ مربوط به ارتعاش کششی متقارن T-O است. پیکی که در cm^{-1} ۴۶۶ ظاهر شده مربوط به ارتعاش خمشی T-O است. در طیف FTIR کامپوزیت Nano-MnO۲/Zeolite۱۳X پیک اضافی به‌علت وجود منگنز دی‌اکسید مشاهده نگردید، زیرا مقدار این اکسید در کامپوزیت کم‌تر از ۱۰ درصد

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

بوده و در منافذ زئولیت، یک محیط همگن را تشکیل می‌دهد. پیک‌های متعلق به H_2O جذبی تقریباً در حوالی فرکانس cm^{-1} ۳۴۷۹ و ۱۶۳۴ ظاهر شده‌اند. پیک ظاهر شده در cm^{-1} ۳۴۷۹ مربوط به ارتعاش کششی O-H و پیک cm^{-1} ۱۶۳۴ مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H است [۱۸].



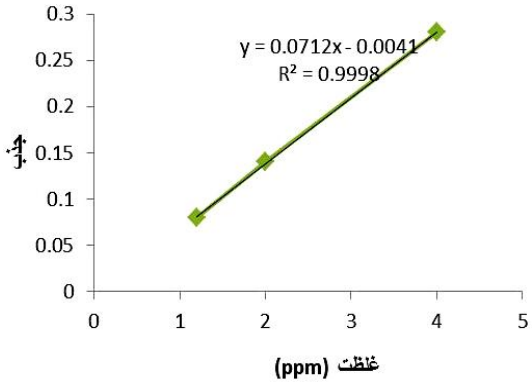
Cm^{-1} **Cm^{-1}**

a **b**

شکل ۶. طیف‌های FT IR (a 13X و b) Nano-MnO_2/Zeolite 13X

۲. تعیین مقدار عنصر منگنز در کامپوزیت سنتزی با دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی (AAS)

برای بررسی میزان عنصر منگنز در کامپوزیت از روش طیف سنجی جذب اتمی (AAS) استفاده شد. منحنی استاندارد در شکل(۷) نشان داده شده است.



شکل ۷. منحنی استاندارد جذب اتمی عنصر منگنز

با توجه به منحنی استاندارد و به وسیله رقیق کردن نمونه درصد عنصر از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\% Mn = R_a/R_{std}(C_{std}/W_a)(V_a)(M/F)(D.F) \times 100 \quad (۱)$$

در این معادله، R_a، رگرسیون تعیین شده با منحنی برای نمونهٔ محلول، R_{std}، رگرسیون تعیین شده با منحنی برای نمونهٔ استاندارد، C_{std} غلظت محلول استاندارد (ppm)، W_a، وزن نمونهٔ خشک شده، V_a، حجم اصلی محلول نمونهٔ استفاده شده (ml)، M، وزن مولکولی عنصر منگنز در اکسید (g/mol)، F، وزن فرمولی عنصر منگنز (g/mol) و D.F عامل رقیق‌سازی هستند. برای محاسبهٔ D.F از رابطهٔ (۲) استفاده شد:

$$D.F: Vds/Vad \quad (۲)$$

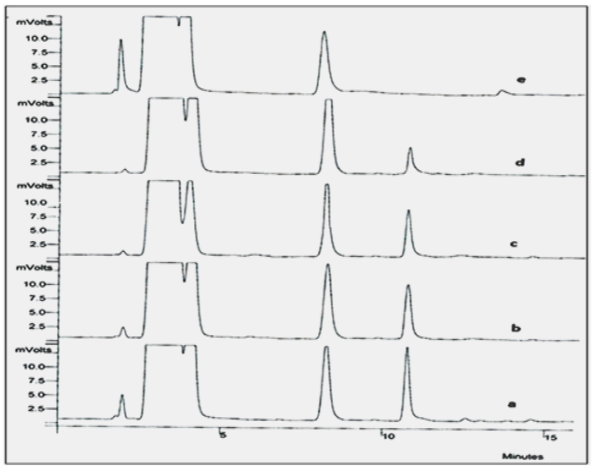
[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

در این فرمول، Vds، حجم محلول رقیق شده و Vad، حجم کسری گرفته شده برای رقیق‌سازی است. مقدار کامپوزیت (۲۵۸/۸ ppm)، درصد وزنی عنصر منگنز حدود ۵/۶ محاسبه شد.

چنان‌که پیش‌بینی می‌شد، مقدار نانو ذرات سنتزشده در زئولیت کمتر از ۱۰ درصد وزنی بودند. اگر مقدار درصد وزنی اکسید فلزی کمتر از ۱۰ درصد باشد، در اصطلاح گفته می‌شود که این ذرات در منافذ ساختار زئولیتی نشانده شده‌اند که هدف در این پروژه نیز همین است. اگر مقدار نانوذرات از ۱۰ درصد تا ۵۰ درصد وزنی باشند، در این صورت ذرات در کانال‌های زئولیت تلقیح یا کپسوله[1] می‌شوند که در نتیجه آن اندازهٔ نانو ذرات افزایش یافته و اثر منفی بر روی قدرت کاتالیستی جاذب خواهد داشت. از طرفی، اگر مقدار درصد وزنی بیش از ۵۰ درصد باشد، در این صورت هم ساختار زئولیت و هم نانو ذرات تخریب خواهند شد و به‌عبارت دیگر، نانوذرات طبق پیش‌بینی تشکیل نخواهند شد.

۳. بررسی میزان خنثی‌سازی شبه عامل CEES-۲ با کامپوزیت Nano-MnO۲/Zeolite۱۳X با روش GC

بررسی واکنش کامپوزیت Nano-MnO۲/Zeolite۱۳X با شبه عامل تاول‌زای 2-CEES با روش GC، نشان می‌دهد که این کامپوزیت توانایی زیادی برای جذب و تخریب ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید در شرایط محیطی را داراست. کروماتوگرام حاصل از GC مربوط به تخریب شبه عامل ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید در حلال هپتان در شکل ۸ ارائه شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود به‌مرور زمان سطح زیر پیک شبه عامل کاهش می‌یابد که نشانهٔ تخریب یا جذب آن در مدت ۱۶۸ ساعت با کامپوزیت Nano-MnO۲/Zeolite۱۳X است این آزمایش نشان داد که کامپوزیت سنتز شده در زمان ذکر شده تمامی شبه عامل را جذب کرد. در کروماتوگرام پیک تشکیل شده قبل از پیک حلال مربوط به کالیبراسیون دستگاه است.



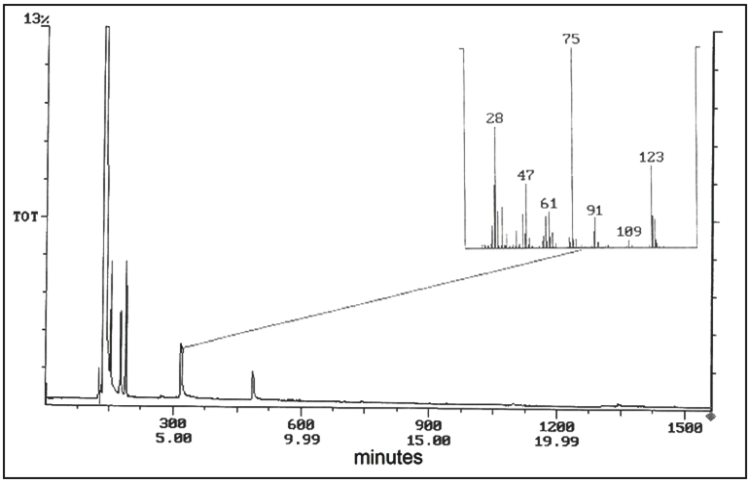
شکل۸. کروماتوگرام GC واکنش نانوکامپوزیت یا شبه عامل CEES-۲در حلال هپتان

برای شناسایی محصولات تخریب CEES-۲ با کامپوزیت Nano-MnO۲/Zeolite۱۳X از بهترین نمونه طیف GC-MS گرفته شد. طیف‌های جرمی و الگوهای شکست شبه عامل و محصولات حاصل از آن در شکل ۹

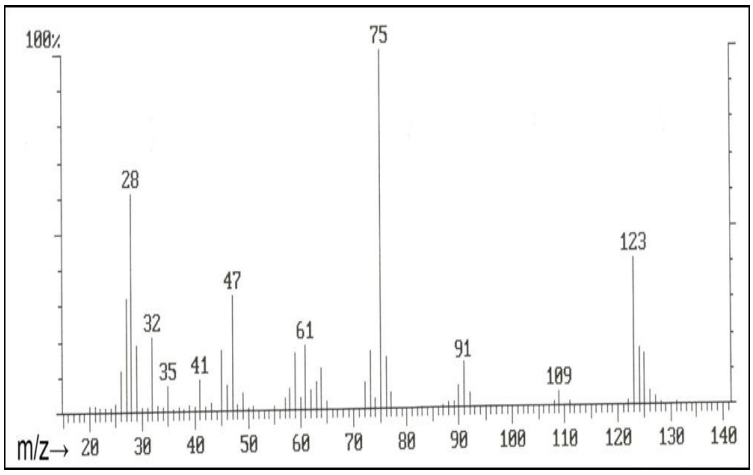
۱. Capsulated

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

آورده شده است. در اثر حملهٔ نوکلئوفیلی کامپوزیت Nano-MnO_2/Zeolite۱۳X به شبه عامل CEES-۲، بعد از شروع واکنش مقداری از آن جذب کامپوزیت شده و مقداری از آن به محصولات هیدروکسی اتیل اتیل سولفید (m/z=۱۰۶) و اتیل وینیل سولفید (m/z=۸۸) تبدیل می‌گردد. در این واکنش دو جزء از کامپوزیت سنتزی یعنی Nano-MnO_2 و زئولیت ۱۳X با شبه عامل وارد واکنش می‌گردند. حملهٔ نانوذرات منگنز دی‌اکسید به ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید علاوه بر جذب آن از طریق برهم کنش اتم گوگرد شبه عامل و سایت‌های اسیدی نانوذرات باعث تخریب CEES-۲ و تشکیل محصول اتیل وینیل سولفید می‌گردد. از طرف دیگر، خود زئولیت ۱۳X هم علاوه بر جذب شبه عامل از طریق برهم کنش اتم گوگرد شبه عامل با سایت‌های اسیدی زئولیت، سبب تخریب شبه عامل و تولید محصول هیدروکسی اتیل اتیل سولفید می‌گردد.

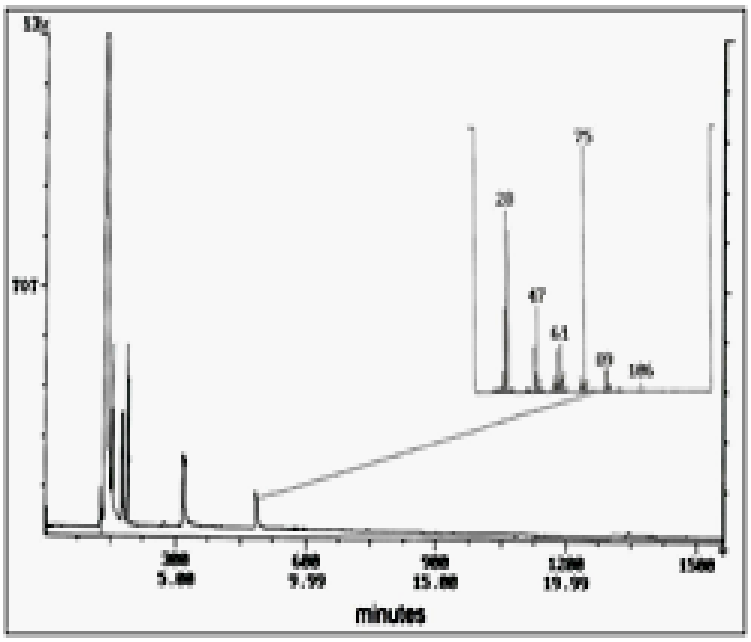


a

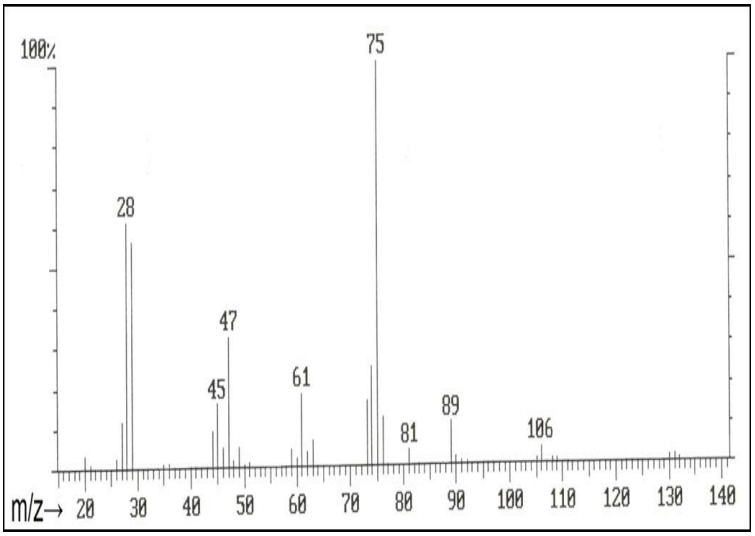


b

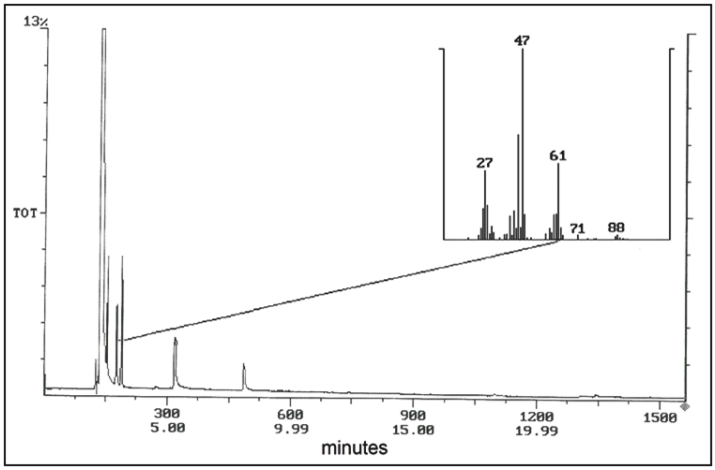
[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]



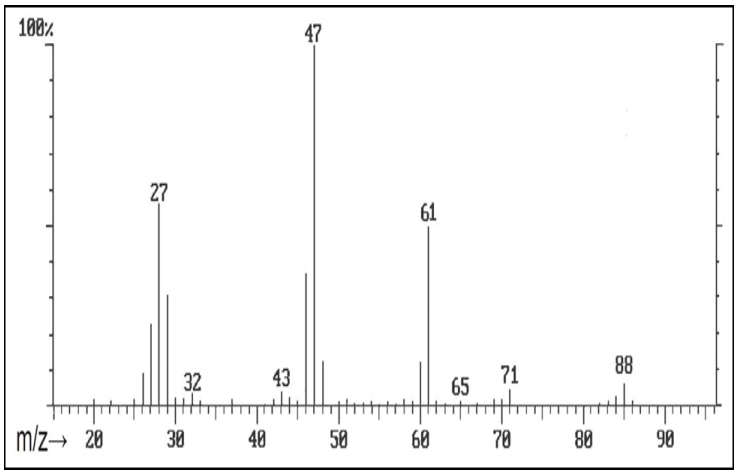
a



c



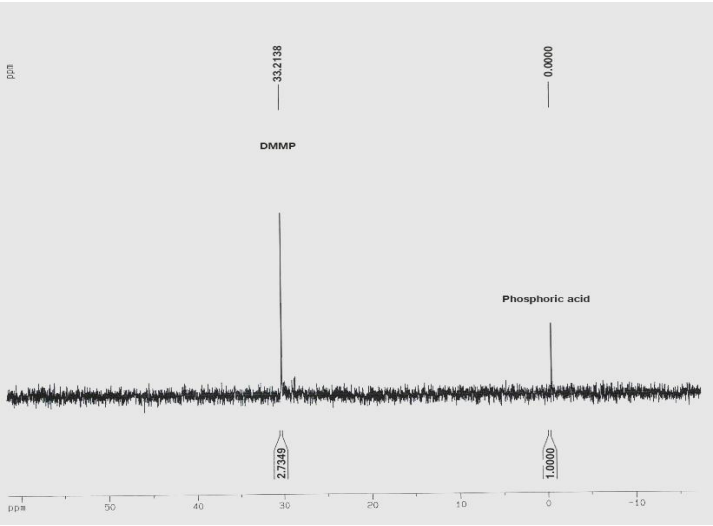
[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]



شکل ۹. طیف GC-MS **محصولات تخریب شبه عامل**CEES-۲
a) ۲-*کلرو اتیل اتیل سولفید*، b) *اتیل وینیل سولفید* و c) *هیدروکسی اتیل سولفید*

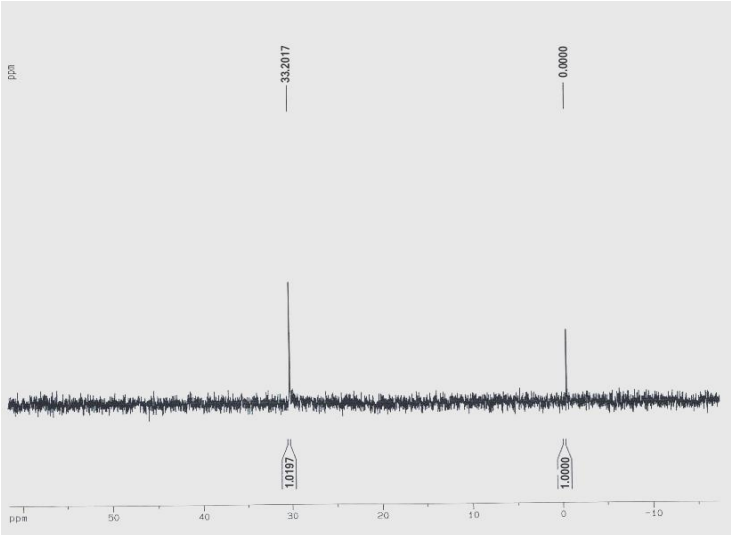
۴. بررسی جذب و تخریب شبه عامل عصبی DMMP با استفاده از زئولیت و کامپوزیت سنتز شده

آزمایش جذب شبه عامل ارگانوفسفره DMMP به‌وسیله زئولیت نشان داد که پس از گذشت ۳۶ ساعت مقدار فراوانی از شبه عامل به وسیلهٔ زئولیت جذب میشود به‌طوری‌که در این مدت انتگرال زیرپیک از ۲/۷۳۴ به ۱/۰۱۹ نسبت به انتگرال طیف مرجع رسید. این موضوع نشان می‌دهد که نزدیک به ۶۰ درصد شبه عامل در ۲۴ ساعت جذب زئولیت شده است. عدم وجود پیک اضافی نشان می‌دهد که تخریب صورت نگرفته است. طیف‌های ^{31}P NMR این آزمایش در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



a

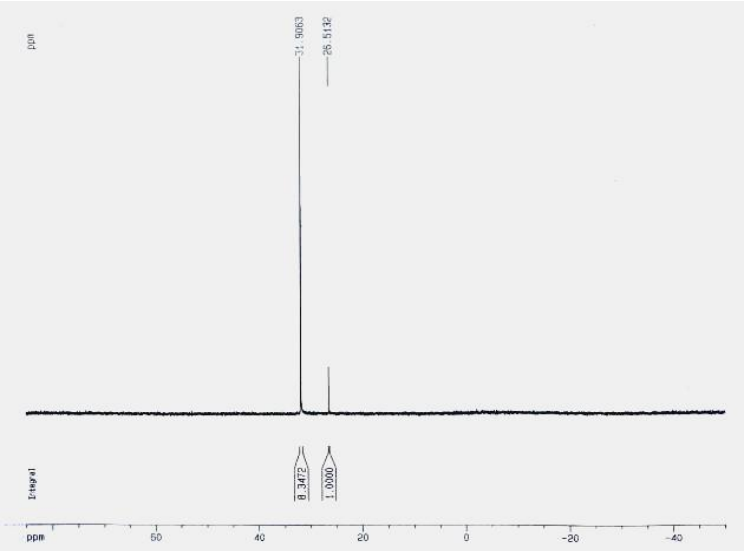
[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]



b

شکل ۱۰. طیف ^{31}PNMR شبه عامل DMMP، a) قبل از شروع واکنش، b) بعد ازانجام رفع آلودگی

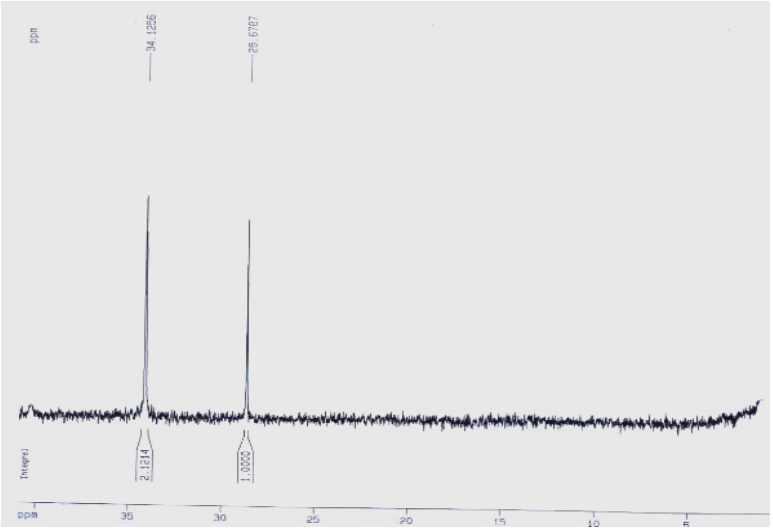
نتایج حاصل از آزمایش جذب و تخریب شبه عامل عصبی با کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهد که پس از گذشت ۲۴ ساعت مقداری از شبه عامل تخریب شده و یک پیک جدید علاوه بر پیک شبه عامل در حوالی ۲۸ppm ظاهر می‌شود که همان پیک محصول است. چنان‌که شکل ۱۱ نشان می‌دهد نزدیک به ۱۱درصد از شبه عامل در این مدت تخریب شد.



شکل ۱۱. طیف ^{31}P NMR تخریب شبه عامل DMMP

نتایج حاصل از بهینه کردن شرایط آزمایش تخریب شبه عامل عصبی با کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهد که پس از گذشت ۳۶ ساعت مقداری بیش‌تری از شبه عامل تخریب شده و پیک محصول ظاهر می‌شود. چنان‌که شکل ۱۲ نشان می‌دهد نزدیک به ۳۲ درصد از شبه عامل تخریب شد.

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]



شکل ۱۲. طیف ^{31}P NMR تخریب شبه عامل DMMP

نتیجه‌گیری

در این پروژه اولین بار از کامپوزیت Nano-MnO_2/Zeolite۱۳X به‌میزان ۵/۶ درصد وزنی منگنز دی‌اکسید برای جذب و تخریب شبه عوامل خردلی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و عصبی و دی‌متیل متیل فسفونات استفاده شد. این کامپوزیت قادر است پس از ۱۶۸ ساعت شبه عامل خردلی را به‌طور کامل جذب و به محصولات با سمیت کم‌تر (هیدروکسی اتیل اتیل سولفید و اتیل وینیل سولفید) تبدیل کند. همچنین شبه عامل عصبی دی‌متیل متیل فسفونات که ترکیبی پایدار است در مدت ۳۶ ساعت جذب و به میزان ۳۲ درصد تخریب می‌شود.

منابع

1. B. Wang, H. Z. Ma, "Synthesis of Nanosized NaY-Zeolite by Confined Space Methods",Chinese Chemical Letters, 13 (2002) 385-388.
2. A. Saxena, A. K.Srivastava, A. Sharma, B. Singh, "Kinetics of adsorption of 2-chloroethyl ethyl sulphide on Al_2O_3 nanoparticles with and without impregnants", J. Hazar. Mater., 169 (2009) 419-427.
3. P. K. Stoimenov, V. Zaikovski, K. J. Klabunde, "Novel Halogen and Interhalogen Adducts of Nanoscale Magnesium Oxide", J.Am. Chem.Soc., 125 (2003) 12907-12913.

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

4. K. J. Klabunde, J. Stake, O. Koper, C. Mohs, D. G. Park, S. Deeker, Y. Jiang, I. Lagadic, D. Zhang, "Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry", J.Phys.Chem.,100 (1996) 12142-12153.

5. M. E. Martin, R. M. Narske, K. J. Klabunde, "Mesoporous Metal Oxides Formed by Aggregation of Nanocrystals. Behavior of Aluminum Oxide and Mixtures with Magnesium Oxide in Destructive Adsorption of the Chemical Warfare Surrogate 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide", Microporous and Mesoporous Materials, 83 (2005) 47-50.

6. G. W. Wagner, P. W. Bartram, "Reactions of VX, HD, and Their Simulants with NaY and AgY Zeolites. Desulfurization of VX on AgY", Langmuir, 15 (1999) 8113-8118.

7. M. B. Mitchell, V. N. Sheinker, E. N. G. Tesfamichael, M. Nunley, "Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate (DMMP) on Supported Cerium and Iron Co-Impregnated Oxides at Room Temperature", J.Phys.Chem.B, 107(2003) 580-586.

8. O. Koper, K. J. Klabunde, L. S. Martin, K. B. Knappenberger, L. L. Hladky, S.P.Decker, "Reactive Nanoparticles as Destructive Adsorbents for Biological and Chemical Contamination", US.Pat.No.20080102136 A1(2008).

9. O. Koper, K. J. Klabunde, L. S. Martin, K. B. Knappenberger, L. L. Hladky, S.P.Decker, "Method for Biological and Chemical Contamination", US.Pat.No. 7335808 B2 (2008).

10. S. W. Yang, D. C. Doetschman, J. T. Schulte, J. B. Sambur, W. Charles, "Sodium X-type faujasite Zeolite decomposition of DMMP to methylphosphonate Nucleophilic Zeolite reactions", Microporous and Mesoporous Materials, 92 (2006) 56-60.

11. G. W. Wagner, O. B. Koper, E. Lucas, S. Decker, K. J. Klabunde, Reactions of VC, GC, and HD with Nanosize CaO: Autocatalytic Dehydrohalogenation of HD", J. Phys. Chem. B 107 (2000) 5118-5123.

12. O. Koper, K. J. Klabunde, L. S. Martin, K. B. Knappenberger, L. L. Hladky, and S. P. Decker, "Reactive nanoparticles as destructive adsorbents for biological and chemical contamination", US. Pat. No. 20020035032 A1 (2002).

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

13. http://en.wikipedia.org/w/DMMP (accessed: 24 September)

14. J. V. Smith, "Atlas of Zeolite" Adv. Chem. Ser. 21(1973).

15. S. O. Kim, E. D. Park, E. Y. Ko, "Zeolite and Sorbent for Desurfurrization and Method of Preparing the Same", US. Pat.No. 20060162557 A1 (2006).

16. C. h. Bärlocher, W. M. Meier, D. H.Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", Rev. Ed. Elsevier, Amsterdam (2001).

17. T. T. Zhuang, J. H. Xu, J. R. Xia," New Development in Nanoporous Composites: Novel Functional Materials for Capturing Nitrosamines in Airstreams", J. anomaterials (2006) 1-9.

18. C. Alberto, J. Andrew, "A NaY-Zeolite Synthesized from Colombian Industrial Coal by Products: Potential Catalytic Application", Catalysis Today, 190(1) (2012) 61-67.

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]