

## بررسی و بهینه سازی دمای عملیاتی پراکنش ترکیب سیانو کربنی (اورتو کلروبنزیلیدین مالونونیتریل) با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی

پیمان معینی، احمد باقری\*

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۴/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۶/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۲۵

### چکیده

در کار حاضر به منظور بررسی و بهینه سازی دمای پراکنش ترکیب سیانو کربنی (اورتو کلروبنزیلیدین مالونونیتریل یا OCBM)، سه روش آماده سازی نمونه با نام‌های میکرواستخراج فاز جامد، نمونه برداری با استفاده از تله خلاء دو جزئی و اسکن دمایی در پورت تزریق با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از کاربردهای ترکیب سیانو کربنی OCBM برای تست ماسک‌های محافظ عوامل شیمیایی بوده و بررسی‌ها نشان دهنده آن هستند که در بسیاری از مراکز به منظور پراکنده کردن این ترکیب در اتاقک‌های تست از قرار دادن آن به صورت پودر بر روی هیترهایی با دمای بالا استفاده می‌شود. فرض‌هایی مبنی بر اینکه این شیوه پراکنش در درجه حرارت‌های بالا ممکن است سبب تخریب ماده، تولید مواد سمی و یا ایجاد واکنش‌های ناخواسته شود وجود دارد. از این رو از دیگر اهداف مورد بررسی در این مقاله، آنالیز بخارات تولید شده از پراکنش ترکیب سیانو کربنی OCBM با شیوه مذکور و پاسخ به سوالات مطرح شده در این فرضیات بوده است. برای این منظور در ابتدا اطلاعات اولیه‌ای از اسکن دمایی ترکیب هدف در پورت تزریق دستگاه کروماتوگرافی حاصل شده، پس از آن برای ایجاد بیشترین مشابهت بین شرایط نمونه برداری و شرایط عملیاتی به کارگرفته در اتاقک‌های تست گاز، ترکیب بر روی هیتر قرار داده شده و با اعمال بیشترین دمای ممکن، ترکیب تبخیر و از آن نمونه برداری شده است. در بخش پایانی مقاله از روش میکرواستخراج فاز جامد به عنوان یک روش آماده‌سازی عاری از حلال آلی برای استخراج و تشخیص ترکیبات با غلظت ناچیز تولید شده در فرآیند پراکنش استفاده شده است.

کلمات کلیدی: OCBM، سیانو کربنی، کروماتوگرافی گازی، میکرواستخراج فاز جامد، تله خلاء دو جزئی.

### ۱- مقدمه

سیانو کربنی (اورتو کلروبنزیلیدین مالونونیتریل یا OCBM)<sup>۱</sup> ماده کریستالی جامد و سفید رنگی است که نقطه ذوب آن ۹۰ درجه سانتیگراد و دمای جوش آن ۳۱۵-۳۱۰ درجه سانتیگراد برآورد شده است [۱]. این ماده حلالیت بسیار کمی در آب داشته و سوزاندن، انفجار و آئروسول کردن از روش‌های انتشار این ماده در محیط‌های هدف است.

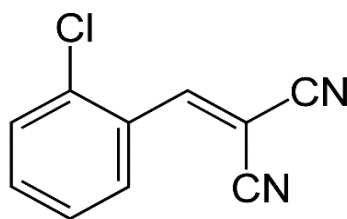
abagheri@semnan.ac.ir

\* نویسنده مسئول: دانشیار شیمی فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

<sup>۱</sup> O-Chlorobenzylidene Malononitrile

ترکیب سیانو کربنی ممکن است در حلال مناسب حل شده یا اینکه ممکن است بصورت مایع مورد استفاده قرار گیرد. ساختار شیمیایی مربوط به این ترکیب در شکل ۱ قابل مشاهده است. حداقل غلظت قابل احساس آن ۰/۵-۰/۲۵ میلی گرم بر متر مکعب، حداقل غلظت تحریک کننده آن حدود ۱/۰-۰/۱ میلی گرم بر متر مکعب، حداقل غلظت ناتوان کننده آن ۱۰-۵ میلی گرم در دقیقه بر متر مکعب است و LC<sub>50</sub> آن برای افراد بسیار بالاتر بوده و ۶۰۰۰۰ میلی گرم در دقیقه بر متر مکعب تخمین زده شده است، لازم به ذکر است این امر در روند مسائل امنیتی، بسیار حائز اهمیت است. [۵-۱].

کروماتوگرافی گازی از جمله دستگاه‌های پرکاربرد تجزیه‌ای است که برای بررسی و جداسازی موادی که در دمای عملیاتی دستگاه فرار بوده و بدون تجزیه شدن قابل آنالیز هستند به کار می‌رود. از قابلیت‌های این دستگاه امکان تنظیم دمای محفظه ورودی دستگاه بوده که این موضوع امکان بررسی دمای تخریب ترکیبات را در دستگاه فراهم می‌سازد. روش میکرواستخراج فاز جامد روشی موثر در زمینه آماده سازی نمونه است که در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی قرار گرفته است. اهمیت این روش در آن است که با تلفیقی از میکرواستخراج فاز جامد با دستگاه‌های مختلف تجزیه‌ای، خصوصاً دستگاه کروماتوگرافی گازی، امکان آنالیز نمونه‌های مختلف بدون مصرف حلال‌های آلی امکان پذیر می‌شود.



شکل ۱- ساختار شیمیایی ترکیب سیانو کربنی OCBM

با توجه به اهمیت بررسی دمای پراکنش ترکیب سیانو کربنی در محیط‌های مورد استفاده و همچنین مطالعه ترکیبات آزاد شده در این محیط‌ها، در پروژه حاضر به منظور بررسی و بهینه سازی دمای پراکنش و چگونگی ترکیبات آزاد شده ناشی از به کارگیری این ترکیب در اتاقک‌های تست گاز سه روش آماده سازی نمونه با نام‌های میکرواستخراج فاز جامد، نمونه برداری با استفاده از تله خلاء دو جزئی و اسکن دمایی در پورت تزریق با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای این منظور در ابتدا اطلاعات اولیه ای از اسکن دمایی ترکیب هدف در پورت تزریق دستگاه کروماتوگرافی حاصل شده، پس از آن برای ایجاد بیشترین مشابهت بین شرایط نمونه برداری و شرایط عملیاتی به کار گرفته در اتاقک‌های تست گاز، ترکیب بر روی هیتر قرار داده شده و با اعمال بیشترین دمای ممکن، ترکیب تبخیر و از آن نمونه برداری شده است. در بخش پایانی مقاله از روش میکرواستخراج فاز جامد به عنوان یک روش آماده سازی عاری از حلال آلی برای استخراج و تشخیص ترکیبات با غلظت نا چیز استفاده شده است.

از کاربردهای ترکیب سیانو کربنی OCBM برای تست ماسک‌های محافظ عوامل شیمیایی بوده و بررسی‌ها نشان دهنده آن هستند که در بسیاری از مراکز به منظور پراکنده کردن این ترکیب در اتاقک‌های تست از قرار دادن آن به صورت پودر بر روی هیترهایی با دمای بالا استفاده می‌شود. فرض‌هایی مبنی بر اینکه این شیوه پراکنش در درجه حرارت‌های بالا ممکن است سبب تخریب ماده، تولید مواد سمی و یا ایجاد واکنش‌های ناخواسته شود وجود دارد. از این رو از اهداف مورد بررسی در این پروژه، آنالیز بخارات تولید شده از پراکنش ترکیب سیانو کربنی با شیوه مذکور و پاسخ به سوالات مطرح شده در این فرضیات بوده است. برای این منظور در ابتدا اطلاعات اولیه ای از اسکن دمایی ترکیب هدف در پورت تزریق دستگاه کروماتوگرافی حاصل شده، پس از آن برای ایجاد بیشترین مشابهت بین شرایط نمونه برداری و شرایط عملیاتی به کارگرفته در اتاقک‌های تست گاز، ترکیب بر روی هیتر قرار داده شده و با اعمال بیشترین دمای ممکن، ترکیب تبخیر و از آن نمونه برداری شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

ترکیب سیانو کربنی جامد با خلوص ۹۲ درصد در تهیه گردید. به جهت تعیین درصد خلوص از روش تیتراسیون ولهارد استفاده شد. به منظور حل کردن این ترکیب از حلال استونیتریل خریداری شده از کمپانی مرک<sup>۱</sup> استفاده شد. به منظور شستشوی ابزار از حلال‌هایی همچون استون، آب بی یون شده، محلول‌های سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید (۱۰٪) استفاده شد. حلال استون و استونیتریل از شرکت سیگما<sup>۲</sup>، نمک سدیم هیدروکسید به همراه نیتریک اسید از شرکت مرک تهیه گردید.

جداسازی و شناسایی ترکیب سیانو کربنی با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی (Japan Shimadzo 17A) مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای (FID) و ستون موئینه از نوع Bp5 (ضخامت فیلم فاز ثابت ۰/۲۵ میکرومتر و طول ۳۰ متر) انجام شد. از هلیوم (با خلوص ۹۹/۹۹ درصد) به عنوان گاز حامل استفاده شد. هیدروژن مورد نیاز آشکارساز توسط مولد هیدروژن خریداری شده از شرکت شیمادزو (OPGU-2200S, Shimadzu, Japan) تهیه شد. به منظور جداسازی این ترکیب از مخلوط، دمای محفظه ورودی در آزمایشات مربوط به نمونه برداری توسط روش میکرواستخراج فاز جامد و استفاده از تله خلاء دو تکه در ۲۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد (دمای این محفظه در روش دمایی متغیر محفظه ورودی در دماهای ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد متغیر بوده است). دمای آشکارساز در ۳۰۰ درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شد و فشار گاز حامل در ۱۰۵kPa تنظیم شد. دمای آون حاوی ستون در ابتدا ۵۰ درجه سانتی گراد بوده و سپس با سرعت ۱۰ درجه سانتی گراد در هر دقیقه تا دمای ۲۹۵ درجه سانتی گراد افزایش یافته و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما قرار داده شد. به منظور انحلال

<sup>۱</sup> Merck

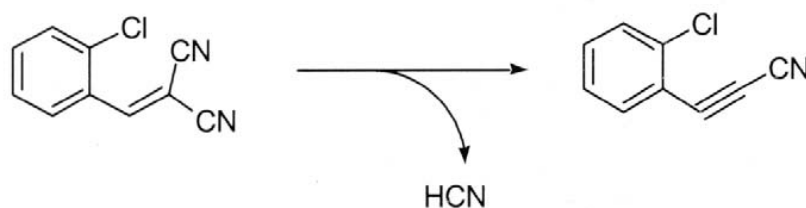
<sup>۲</sup> Sigma

سریع و کامل تر ترکیب سیانو کربنی در حلال استونیتریل از امواج فراصوت از حمام اولتراسوند (SW3 Switzerland) استفاده و به منظور تزریق نمونه به دستگاه کروماتوگراف گازی از سرنگ ۵ میکرولیتری (ITO, Japan) استفاده شد. فیبر میکرواستخراج جامد تجاری از شرکت ساپلکو<sup>۲</sup> خریداری شده است.

### ۳- نتایج و بحث

در بخش مقدمه توضیحاتی در مورد اهمیت بررسی و بهینه سازی دمای پراکنش ترکیب سیانو کربنی در محیط‌های مورد استفاده، مخصوصاً در اتاقک‌های تست ارائه شد. در واقع تعیین دما یا محدوده‌ای از دما که در آن حداکثر مقدار ماده در محیط پراکنده شده و در این شرایط کمترین تغییرات مانند تخریب ترکیب یا واکنش‌های جانبی به وجود آید امری ضروری به نظر می‌رسد.

به منظور ارزیابی میزان کارایی ماسک‌های محافظ عوامل شیمیایی، در مراکز تحقیقاتی مربوطه؛ اتاقک‌هایی تعبیه شده است تا با انتشار گاز در این اتاقک‌ها اهداف خود را شبیه سازی عملیاتی کنند [۶]. از طرفی بسیاری از این مراکز به منظور ایجاد فرم فیزیکی گازی ماده سیانو کربنی مقدار مشخصی از ماده را بر روی صفحه یک گرم کننده<sup>۳</sup> با دمای ثابت قرار داده و با گذشت مدت زمانی خاص نیروهای مسئول به منظور تست ماده و یا تست ماسک‌های مد نظر وارد این اتاقک می‌شوند [۷-۹]. همانطور که ذکر شد، آنچه که در این جا مورد سوال است این است که چه دما یا محدوده‌ای از دما می‌تواند در این شرایط به کار گرفته شود تا بیشترین بازدهی در پراکندگی ماده در محیط و کمترین خطر برای سلامت عوامل درگیر حاصل شود. لازم به ذکر است که فرض‌هایی وجود دارد که طبق آنها، در دماهای بالا ترکیب سیانو کربنی طبق مکانیسم ارائه شده در شکل ۲ می‌تواند تخریب شده و منجر به تولید ترکیب هیدروژن سیانید که ماده ای سمی است شود [۹].



شکل ۲- چگونگی تولید ترکیب هیدروژن سیانید از ترکیب سیانو کربنی

<sup>۱</sup> Ultrasound

<sup>۲</sup> Suplco

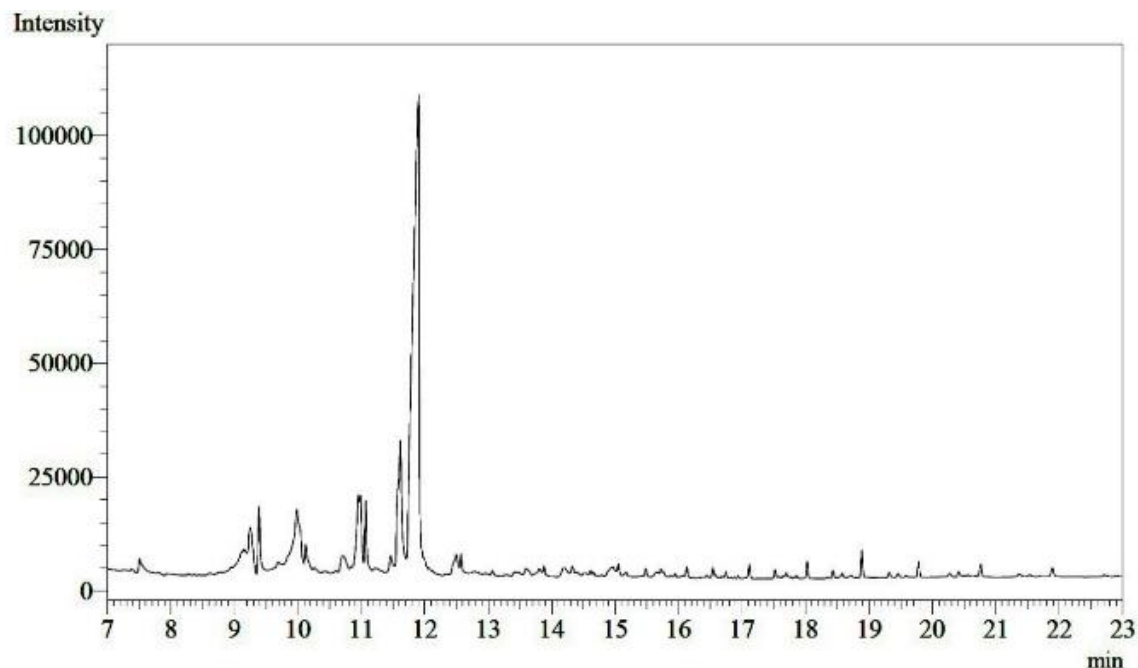
<sup>۳</sup> Heater

به منظور بررسی دمایی ترکیب سیانو کربنی در اتاقک‌های تست به شیوه پراکنش مرسوم، این ترکیب در ابتدا در پورت ورودی دستگاه کروماتوگرافی تحت بررسی قرار گرفت و اسکن دمایی بر روی آن انجام شد. از این اسکن دمایی، اطلاعاتی در مورد میزان رفتار وابسته به دمای این ماده کسب شد و سپس از آن برای ایجاد بیشترین مشابهت بین شرایط نمونه برداری و شرایط عملیاتی به کارگرفته در اتاقک‌های تست گاز، ترکیب بر روی هیتر قرار داده شده و با اعمال بیشترین دمای ممکن، ترکیب تبخیر و از آن نمونه برداری می‌گردد. در بخش پایانی نیز از روش میکرواستخراج فاز جامد به عنوان یک روش آماده‌سازی عاری از حلال آلی برای استخراج و تشخیص ترکیبات با غلظت ناچیز تولید شده در فرآیند پراکنش استفاده می‌گردد.

### ۱-۳- اسکن دمایی ترکیب سیانو کربنی در پورت تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی

یکی از اجزاء دستگاه کروماتوگرافی گازی پورت تزریق است، که در اغلب دستگاه‌های تجاری این جزء قابلیت آن را دارد که دمای آن به صورت مستقل از ستون تنظیم گردد. از آنجا که هدف این پژوهش بررسی و بهینه سازی دمای پراکنش ترکیب سیانو کربنی است، به راحتی می‌توان یک اسکن دمایی اولیه از نمونه در محدوده دمایی قابل تنظیم در قسمت پورت تزریق انجام داد. این اسکن به عنوان یک شیوه بسیار ساده و در کوتاه ترین زمان می‌تواند اطلاعاتی مناسب را به همراه داشته باشد [۱۲-۱۰].

علیرغم این مزایا، به عنوان معایب این روش می‌توان به این موضوع اشاره کرد که فشار و جو حاکم بر نمونه در این روش با فشار و جو محیط عمل متفاوت است. چراکه در این محفظه گاز هلیوم جریان داشته و فشار حاکم با فشار محیط متفاوت می‌باشد [۱۳-۱۴]. شرایط دستگاهی اعمال شده در روش اسکن دمایی ترکیب سیانو کربنی در پورت تزریق به قرار زیر بود: نوع ستون: Bp 10، دمای دکتور: ۳۰۰ درجه سانتی گراد، حالت پورت تزریق: تقسیمی (Split)، نسبت تقسیم: ۲۰ به ۱، سرعت هلیوم در ستون: ۳۱/۷ سانتی متر در دقیقه. با توجه به شرایط اعمال شده، نتایج اسکن بدست آمده در دماهای ۱۵۰، ۳۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد به عنوان نمونه در شکل ۳ ارائه شده است. تحلیل نتایج مربوط به این کروماتوگرام‌ها و تاثیر دما در بخش بعد مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۳- کروماتوگرام حاصل از تزریق محلول حاوی ترکیب سیانو کربن (دمای پورت تزریق، ۴۵۰ درجه سانتی گراد)

### ۳-۲- تحلیل نتایج مربوط به روش اسکن دمایی در پورت تزریق

مهم‌ترین اطلاعاتی که این اسکن به همراه دارد آن است که ترکیب سیانو کربنی در تمامی بازه دمایی، بدون تخریب بوده و پیک مربوط به این ترکیب در تمامی دماها قابل مشاهده می‌باشد. از طرف دیگر در این نتایج ظهور برخی پیک‌ها با افزایش دمای پورت تزریق مشهود است که با مقایسه این کروماتوگرام‌ها با کروماتوگرام شاهد مشخص شد که اغلب این پیک‌ها ارتباطی به نمونه مورد بررسی نداشته و بیشتر مربوط به آلودگی‌های موجود در پورت تزریق و حلال بوده که در دماهای بالا به داخل ستون آمده و به آشکارساز می‌رسند.

### ۳-۳- نمونه برداری بر پایه استفاده از تله خلاء دو تکه

در این روش نمونه برداری، سعی بر آن است که محیط عمل بیشترین مشابهت را به شرایط عملیاتی مورد استفاده در اتاقک‌های گاز داشته باشد. برای این منظور نمونه برداری با استفاده از یک تله خلاء دو تکه انجام شده است. در داخل محفظه این تله حلال استونیتریل قرار گرفته و مسیر ورودی به این حلال توسط یک لوله کوتاه به یک قیف که به صورت برعکس روی هیتر قرار می‌گیرد و وصل شده است. مسیر خروجی حلال توسط لوله دیگری به پمپ خلاء آبی و وصل می‌شود.

### ۳-۴- روش نمونه برداری با استفاده از تله خلاء دو تکه

در ابتدا قیف برعکس شده‌ای که از طریق لوله ای کوتاه به تله خلاء دو تکه وصل است روی هیتر قرار می‌گیرد. پس از وصل خلاء دو تکه به پمپ خلاء آبی، هیتر را روشن و دمای مربوطه در بالاترین دمای عملیاتی این دستگاه (۵۰۰ درجه سانتی گراد)

قرار می‌گیرد سپس مقدار ۲ گرم از پودر سیانو کربنی بر روی هیتر قرار داده شده و همزمان پمپ خلاء آبی فعال شده و به مدت ۱۵ دقیقه این فرآیند ادامه می‌یابد. تمامی مراحل در زیر محفظه هود انجام گرفته و پس از گذشت ۱۵ دقیقه هیتر خاموش و پمپ خلاء آبی نیز غیر فعال می‌گردد. سپس هود به مدت ۲۰ دقیقه روشن شده تا بخارات تشکیل شده از ترکیب سیانو کربنی در محفظه هود از محیط خارج شوند. پس از گذشت این بازه زمانی و اطمینان از به حداقل رسیدن این بخارات درب محفظه هود باز شده و حلال استونیتریل (حلال استخراج کننده داخل تله خلاء دو تکه) به منظور آنالیز با دستگاه کروماتوگرافی گازی به ظرف مناسب انتقال می‌یابد. از آنجا که عملیات نمونه برداری در دمای محیط انجام می‌گیرد این امکان وجود دارد که بخشی از بخارات مربوط به ترکیب سیانو کربنی در مسیر سرد شده و دوباره به فرم های مایع و جامد تبدیل گردند. این فرض کاملاً صحیح بوده و مقداری از ماده مذکور در مسیر منجمد شده و بر دیواره مسیر جای می‌گیرند. از این رو به منظور آنالیز این بخش از ماده، ترکیبات منجمد شده در بخش انتهایی قیف (فوقانی‌ترین بخش قیف برعکس شده) جمع‌آوری و به منظور آنالیز توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی در حلال استونیتریل انحلال می‌یابد.

### ۳-۵- آنالیز نمونه‌های آماده‌سازی شده توسط کروماتوگرافی گازی (روش تله خلاء دو تکه)

شرایط عملیاتی دستگاه کروماتوگرافی در آنالیز نمونه‌های آماده شده توسط روش در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است.

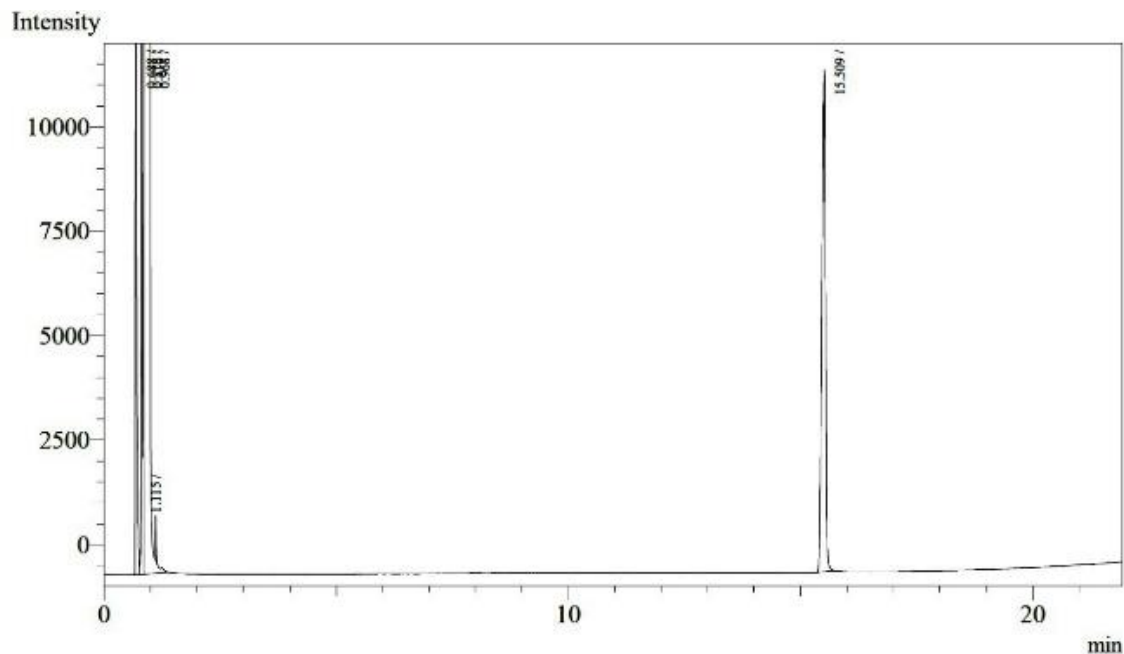
جدول ۱. شرایط عملیاتی محفظه ورودی و شناساگر در آنالیز کروماتوگرافی گازی

Column type	Bp 5
Injector temperature	300°C
Detector temperature	300°C
Injection port mode	Split
Split ratio	50:1
Helium velocity in the column	58cm min <sup>-1</sup>

جدول ۲. شرایط عملیاتی محفظه ورودی و شناساگر در آنالیز کروماتوگرافی گازی

Rate (°C min <sup>-1</sup> )	Temperature (°C)	Hold (min)
-	50.0	0.0
10	295	1

با اعمال شرایط مذکور مقدار یک میکرولیتر از حلال استخراج کننده به عنوان محلول شاهد (بلانک) به دستگاه تزریق و سپس، محلول‌های استاندارد و محلول‌های حاصل از نمونه برداری (حجم یک میکرولیتر) به منظور آنالیز نمونه به دستگاه تزریق گردید.



شکل ۴- کروماتوگرام حاصل از تزریق ترکیب سیانو کربنی استخراج شده در حلال استونیتریل

### ۳-۶- تحلیل نتایج مربوط به روش نمونه برداری با استفاده از تله خلاء دو جزئی

کروماتوگرام بزرگ‌نمایی نشده حاصل از تزریق ترکیب سیانو کربنی استخراج شده در حلال استونیتریل در شکل ۴ نمایش داده شده است. مقایسه این کروماتوگرام با کروماتوگرام حاصل از تزریق محلول استاندارد ترکیب سیانو کربنی نشان می‌دهد که زمان بازداری مربوط به گونه استاندارد و تبخیر شده بر روی هیتر یکسان بوده، و در نتیجه این کروماتوگرام موید آن است که پس از حرارت دادن هم‌چنان در فاز تبخیر شده ترکیب سیانو کربنی وجود دارد. از سوی دیگر این کروماتوگرام نشان می‌دهد که در فرآیند نمونه برداری و در واقع تبخیر نمونه بر روی هیتر غلظت بالایی از ترکیب یا ترکیباتی که قابل شناسایی با دکتور یونش شعله باشند تولید نمی‌گردند (این دکتور یک آشکارساز عمومی است و می‌توان گفت که اگر طی گرما دادن ترکیب جدیدی در اثر تخریب یا واکنش جانبی تولید شود در این آشکارساز مورد شناسایی قرار خواهد گرفت)، چرا که در کروماتوگرام بزرگ‌نمایی نشده حضور هیچ گونه جدیدی که دارای غلظت چشم‌گیر باشد ثبت نشده است.

برای پی بردن به اینکه آیا در فرآیند حرارت دیدن ترکیب سیانو کربنی ترکیبات با غلظت کم تولید می‌شوند یا خیر. مقایسه بین کروماتوگرام‌های بزرگ‌نمایی شده حاصل از تزریق محلول استخراج ترکیب سیانو کربنی در حلال استون و تزریق مستقیم خود حلال استخراج کننده می‌تواند اطلاعات مناسبی را حاصل دارد. مقایسه کروماتوگرام بزرگ‌نمایی شده تزریق حلال استون و کروماتوگرام بزرگ‌نمایی شده تزریق محلول استخراجی نشان می‌دهد که در کروماتوگرام حاصل از تزریق محلول استخراجی پیک‌های جدیدی نسبت به کروماتوگرام تزریق حلال خالص وجود دارد. اما این پیک‌ها آنقدر مساحت سطح کمی دارند که عملاً تشخیص مناسب آنها از پیک‌های مربوط به ناخالصی‌های محیط امری دشوار به نظر می‌آید.



از نتایج این مقایسه آن است که عملاً در شرایط عملیاتی به کار گرفته شده در فرآیند نمونه برداری تغییر عمده‌ای در ترکیب سیانو کربنی حاصل نمی‌شود و از سوی دیگر اگر تغییری نیز حاصل شود تغییرات آنقدر ناچیز هستند که پیک‌های مربوطه غیرقابل تمیز از ناخالصی‌های حلال می‌باشند. از این رو در صورت تمایل به بررسی این تغییرات کوچک، نیاز به استفاده از روش‌های نمونه برداری بدون حلال گزینه‌ای مناسب خواهد بود.

بررسی کروماتوگرام حاصل از تزریق محلول حاصل از انحلال ترکیب سیانو کربنی‌های منجمد شده در مسیر لوله‌ها در حلال استونیتریل نشان می‌دهد که ترکیب سیانو کربنی در طول مسیر سرد منجمد شده است، همچنین نشان می‌دهد که این بخش از نمونه تبخیر شده نیز تفاوتی با نمونه استاندارد و همچنین نمونه استخراج شده ندارد.

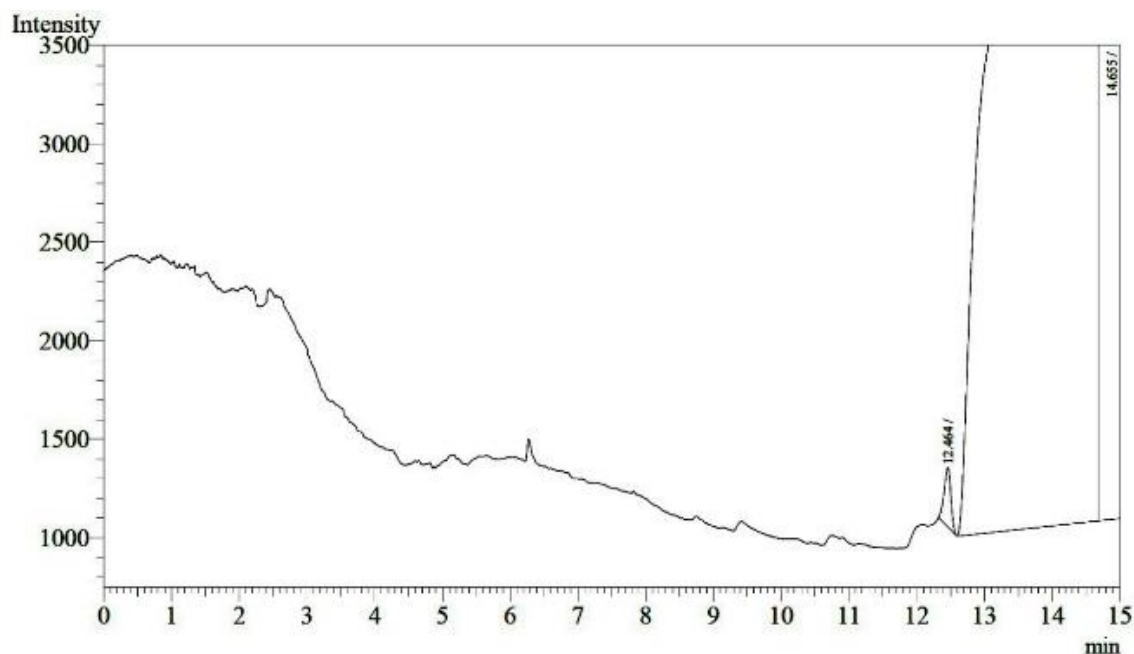
### ۷-۳- روش نمونه برداری با استفاده از روش میکرو استخراج فاز جامد

هر دو روش مورد استفاده در بخش‌های قبل اطلاعات مناسبی را درباره تخریب یا عدم تخریب ترکیب سیانو کربنی در بازه دمایی به کار گرفته شده در پورت تزریق و همچنین دمای هیتر ارائه می‌دهد. این روش‌ها به خوبی معین می‌دارند که این ترکیب در دماهای مذکور دچار تخریب یا واکنش عمده‌ای نمی‌گردد. اما به دلیل مصرف حلال حل کننده و استخراج کننده، بررسی ظهور پیک‌های کوچک در این روش‌ها بسیار سخت می‌باشد. چرا که بر طبق نتایج، پیک‌های تولید شده احتمالی در اثر حرارت دادن ترکیب سیانو کربنی آنقدر کم سطح و کم ارتفاع هستند که با پیک‌های حاصل از ناخالصی‌های حلال تداخل خواهند داشت.

با توجه به این توضیحات به خوبی مشخص است که استفاده از یک روش آماده سازی نمونه که در آن حلال استخراجی مورد نیاز نباشد می‌تواند منجر به تشخیص پیک‌های کوچک نیز گردد. از این رو از روش میکرواستخراج فاز جامد که روشی بدون مصرف حلال‌های آلی است برای این منظور استفاده شده است.

### ۱-۷-۳- تحلیل نتایج حاصل از روش نمونه برداری میکرو استخراج فاز جامد

کروماتوگرام‌های بزرگ‌نمایی شده حاصل از نمونه برداری توسط روش میکرواستخراج فاز جامد در دماهای ۱۵۰ تا ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۵ به عنوان نمونه نشان داده شده است. از این نتایج مشخص است که روش میکرواستخراج فاز جامد در دماهای ۱۵۰ تا ۳۷۰ درجه به خوبی می‌تواند شرایط استخراج و آشکارسازی ترکیبات با غلظت کم را فراهم سازد. شرایط دستگاهی اعمال شده به قرار زیر بود: نوع ستون: Bp 1، دمای تزریق: ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، دمای دکتور: ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، حالت پورت تزریق: تقسیمی، نسبت تقسیم: ۱۰ به ۱، سرعت هلیوم در ستون: ۲۶،۴ سانتی متر در دقیقه.



شکل ۵- کروماتوگرام حاصل از روش نمونه برداری میکرو استخراج فاز جامد (نمونه برداری در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد)

کروماتوگرام حاصل از نمونه برداری در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد و آنالیز گونه‌های استخراج شده در این دما توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی در شکل ۵ نمایش داده شده است. از اطلاعات ارائه شده در کروماتوگرام حاصل از نمونه برداری در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد و آنالیز گونه‌های استخراج شده در این دما توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی می‌توان به استخراج و شناسایی ترکیب سیانو کربنی در این دما و وجود حداقل ترکیبات جانبی اشاره نمود. مقایسه این کروماتوگرام با کروماتوگرام حاصل از نمونه برداری در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد موید آن است که در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد ترکیبات جدیدی در این دما در محیط نمونه برداری تولید و در دستگاه کروماتوگرافی مورد شناسایی قرار گرفته اند. لازم به ذکر است که غلظت این ترکیبات در مقابل ترکیب سیانو کربنی بسیار ناچیز بوده و نسبت غلظتی به صورت قسمت در میلیون می‌باشد. کروماتوگرام حاصل از روش نمونه برداری میکرو استخراج فاز جامد (نمونه برداری در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد) با کروماتوگرام حاصل از روش نمونه برداری میکرو استخراج فاز جامد (نمونه برداری در دمای ۳۷۰ درجه سانتی گراد) تقریباً شبیه به هم می‌باشند. این نتایج اشاره به آن دارند که در تمامی بازه‌های دمایی مورد بررسی ترکیب سیانو کربنی قابلیت پراکنده شدن در محیط را دارد و کمترین ترکیبات جانبی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد در محیط حضور خواهد داشت.

#### ۴- نتیجه گیری

در پروژه حاضر به منظور بررسی و بهینه سازی دمای پراکنش ترکیب سیانو کربنی در اتاقک‌های تست گازهای اشک آور سه روش نمونه برداری با دستگاه جداساز کروماتوگراف گازی تلفیق شده و عمل آشکارسازی با آشکار ساز عمومی یونش شعله انجام پذیرفته است. این سه روش آماده سازی عبارت‌اند از روش میکرواستخراج فاز جامد، اسکن دمایی در پورت تزریق، و نمونه‌برداری

توسط تله خلاء دو جزئی. اسکن دمایی در پورت تزریق اطلاعات اولیه‌ای از رفتار ترکیب سیانو کربنی در گستره دمایی ۱۵۰ تا ۴۵۰ درجه ارائه می‌دهد که این اطلاعات حکایت از عدم تخریب گسترده یا واکنش ناخواسته عمده این ترکیب در جوی بی اثر (گاز هلیوم در مسیر جریان دارد)، و فشاری متفاوت از فشار جو دارد. روش نمونه برداری با استفاده از تله خلاء دو جزئی بیشترین مشابهت به نحوه پراکنده‌سازی ترکیب سیانو کربنی در اتاقک‌های تست گازهای اشک‌آور را دارد. در واقع به منظور ایجاد این مشابهت، ترکیب سیانو کربنی به صورت پودر بر روی یک هیتر که دمای آن در بیشترین دمای ممکنه دستگاه قرار دارد، قرار داده شده و نمونه تبخیر شده با استفاده از لوله‌های پلاستیکی به داخل تله هدایت شده‌اند. از موارد اصلی مورد جستجو در این پروژه بررسی این مسئله بوده که دمای بالای هیتر مورد استفاده در فرآیند پراکنده‌سازی ترکیب در اتاقک‌های تست چه تاثیری بر روی ترکیب دارد. آیا ترکیب سیانو کربنی در این دمای بالا می‌تواند دچار تخریب یا واکنش‌های ناخواسته گردد و آیا در این فرآیند امکان تشکیل ترکیب یا ترکیبات سمی وجود دارد یا نه. اطلاعات حاصل از آنالیز این نمونه توسط دستگاه کروماتوگرافی اشاره به آن دارد که ترکیب سیانو کربنی بخار شده از سطح هیتر دچار تخریب و یا واکنش‌های ناخواسته عمده نشده است، هر چند که از مقایسه کروماتوگرام حاصل از آنالیز نمونه آماده سازی شده و نمونه شاهد، تولید چند گونه جدید با غلظت‌های بسیار ناچیز محتمل به نظر می‌آید. در واقع تداخل پیک‌های مربوط به ناخالصی‌های موجود در حلال استخراج کننده کار را برای اظهار نظر مناسب در این رابطه سخت می‌کند. برای رفع این مشکل استفاده از روش‌های آماده‌سازی عاری از حلال امری ضروریست و روش میکرواستخراج فاز جامد از روش‌های نوینی است که این نیاز را به بهترین نحو فراهم می‌سازد. از این رو در بخش سوم پروژه از روش میکرواستخراج فاز جامد برای نمونه برداری استفاده، و نتایج بسیار رضایت بخشی نیز در این روش حاصل گردید. نتایج این نمونه برداری مشخص می‌سازد که در گستره دمایی ۱۵۰ تا ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد ترکیب سیانو کربنی به صورت گسترده دچار تخریب یا واکنش‌های ناخواسته نشده و این ترکیب در کل بازه دمایی به فرم فیزیکی بخار یافت می‌شود. از طرف دیگر این نتایج به این موضوع اشاره دارد که در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و دماهای بالا مقادیر بسیار ناچیزی از ترکیبات جدید (نسبت غلظتی این ترکیبات جدید در برابر ترکیب سیانو کربنی تقریباً برابر یک قسمت در مقابل یک میلیون قسمت می‌باشد) در محیط تولید شده‌اند.

## ۵- مراجع

- [1] F. Barnaby, Delayed Toxic Effect of Chemical Warfare Agents, Stockholm International Peace Research Institute (1975) 16.
- [2] S. W. Artane, C. F. Maxii, treatment of chemical agent casualties and conventional military chemical injuries; (1995) 280.
- [3] U. S. M. Corps, Flame, Riot control Agents and Herbicide operations. Reference publication (1996) 1.

- [4] U. S. M. Corps, Flame, Riot control Agents and Herbicide operations. Reference publication (1996) 1.
- [5] D. N. Likker, Z. C. Harrison; Medical management of chemical casualties' handbook, (1999) 211.
- [6] C. W. Pastoor, An overview of chemical weapons and protection against them (1992) 24.
- [7] D. H. Ellison, Handbook of Chemical and Biological warfare agents. CRC press: (2000) 309.
- [8] R. Dynes, E. L. Quarantelli, What looting in civil disturbances really means, Washington, DC, Chicago, Pittsburgh, 1968.
- [9] C. B. Mckee, The medical NBC Battlebook; The U.S Army center for health promotion and preventive medicine; (1991) 20.
- [10] C. T Marrs, R. L. Maynard, F. R Sidell, Chemical Warfare Agents Toxicology and Treatment; John Wiley & Sons (1996) 221.
- [11] B. Papirmeister, A. J. Feister, et al., Medical defense against mustard gas: toxic mechanisms and pharmacological implications, CRC press, 1991.
- [12] W. D. Carren, V. B. Pokii, NATO handbook on the medical aspects of NBC defensive operations (1996) 1.
- [13] O. D. Kane, Report on the Deputy Attorney General on the events at Waco, Texas; Riot Control Agents (1993) 263.
- [14] F. R. Sidell, E. T. Takafuji, D. R. Franz, Medical aspects of Chemical and biological warfare; The office of the surgeon General at TMM Publications (1997) 307.