

هولندا

ورقة عمل بشأن التحقق من وجود العوامل المؤثرة على الاعصاب
أو نواتج تحللها أو سلائفها في مصارف مياه مصانع الانتاج الكيميائي

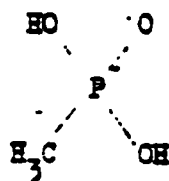
١- طريقة غير تدخلية للتحقق من حظر انتاج العوامل المؤثر على الاعصاب

يمثل منع انتاج الاسلحة الكيميائية ، لاسيما العوامل البالغة الخطر المؤثرة على الاعصاب
هو احدى وظائف أى نظام فعال للتحقق من خطر استحداث و انتاج وتخزين الاسلحة الكيميائية . ويلزم
لتحقيق الردع الكافي توافر اجراءات تكفل وجود فرصة كافية لاكتشاف الانتاج السرى للعوامل المؤثرة على
الاعصاب . ومن ناحية أخرى ، تلتزم الجهود دائما طرق للتحقق تكون غير تدخلية قدر الامكان .

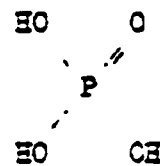
وكمساهمة في حل جانب من المشاكل التي ينطوى عليها ذلك ، سيلى وصف طريقة تحليلية
الحساسية لتحليل مصارف المياه المتخلفة من مصانع الانتاج الكيميائي ومقارنتها بعينة من المصنع بهدف
تقصي وجود العوامل المؤثرة على الاعصاب أو نواتج تحللها أو سلائفها في تلك المياه . ويمكن القيام
بعملية التحليل في أى معمل مزود بجهاز تصوير لوني (كروموتوغراف) للغازات ، وهذه الطريقة
حساسة بقدر يكفي لاعطاء دلالة ايجابية حتى بعد القيام بعمليات واسعة لتنقية المياه . ويمكن
ان نستخلص من النتائج أن العملية المشار اليها تعطي اجابة شبه قاطعة وبسيطة بالاجاب أو النفي
للسؤال عما اذا كانت هناك عوامل من العوامل المؤثرة على الاعصاب أو نواتج تحللها أو سلائفها .
ويمكن بعد الاكتشاف الايجابي - الذى يجعل المصنع موضع شك فحسب - اجراء زيارة للمصنع
لكشف عن ماهية المنتج الذى يجرى تصنيعه .

٢- أساس الطريقة

العوامل المثيرة للاعصاب مركبات فوسفورية عضوية ترتبط من حيث التركيب بالعبيدات الحشرية .
ويمكن بصفة عامة تحضير كلا النوعين من المركبات في مصانع انتاج متشابهة . ولكن هناك فرقا هاميا
في التركيب بين كل من هذين النوعين من المركبات . اذ ترتبط معظم العوامل المؤثرة على الاعصاب
بحامض ميثيل الفوسفونيك (الاول) methylphosphonic acid (I) ، بينما تحتوى معظم العبيدات
الحشرية الفوسفورية العضوية المتوافرة تجاريا على حامض الفوسفوريك الثاني (II) باعتباره مركبها
الاساسي ، باستثناء قلة تعتمد على الحامض (الاول) وهي بصفة عامة ذات صفة تجريبية (٥٣) .



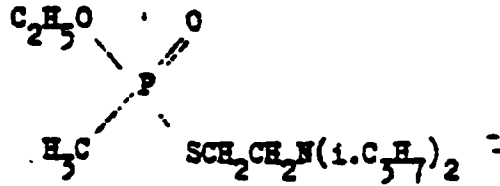
I



II

وقد استرعى الوفد الياباني الى مؤتمر نزع السلاح الانتباه الى ان ترابط الفوسفور - الكربون لا ينقسم في ظروف التحليل المعتدلة • وبالإضافة الى ذلك فقد ذكر التصهير اللوني (كروماتوغرافيا) للغازات بالاقتران باكتشاف محدد باعتباره طريقة مناسبة للكشف عن المركبات الفوسفورية العضوية الموجودة في تركيزات بالغة الضآلة و (VX) •

وتعرض في هذا التقرير اجراء للثبت ، يعتمد على الاختبارات سالفة الذكر • وقد استخدمت عينات من نهري الراين والميس ، وكلاهما يحتر شديدا الطوث ، كنماذج لمياه متخلقة من مصارف مصانع الانتاج الكيميائي تم تخفيفها بدرجة كبيرة • وتتيح الطريقة على هذا النحو منهجا غير تدخلي للتحقيق • وقد استخدم كغطال للعوامل المؤثرة على الاعصاب العاطل Ethyl S-2di-isopropylami methyl methylphosphonate (VX) .



وحد مناقشة الابحاث المتعلقة بالجوانب المختلفة للاجراء في الجزء ٢ ، يرد وصف الاداء النهائي في الجزء ٣ • ويتضمن الجزء ٤ بعض النتائج التي توافرت عند تطبيق اجراء التثبيت النهائي على عينات من مياه نهري الراين والميس • ويختم التقرير ببعض التوجيهات للاعمال المقبلة في الجزء ٥ •

٢- تقييم طريقة التحقق

٢-١ المواد

جمعت عينات مياه نهر الراين من نهر " ليك " عند بلدة برقماخت وأجرت تحليلها هيئة اشغال مياه السدود في لاهاي • وأخذت عينات مياه نهر ميس من كيزنفيبر وأجرت تحليلها هيئة مياه الشرب في روتردام • وقد خزنت المياه في غرفة تبريد • ويرد تهييب التحليلات الكيميائية لعينات المياه في الجدول ١ •

وقد استخدمت في كل تجربة أوعية زجاجية جديدة لتفادي تبادل الطوث •

وتم في هذا المختبر توليف حامض ³²P-labelled methylphosphonic acid (وفعاليتها الخاصة 1 mCi/g) و ³²P-labelled VX (وفعاليتها الخاصة 20 mCi/g) وكذلك المركبات غير المرقومة •

وتم تحضير الديازوثين واستخدام في محلول اشير ثنائي الاثيل •

الجدول ١

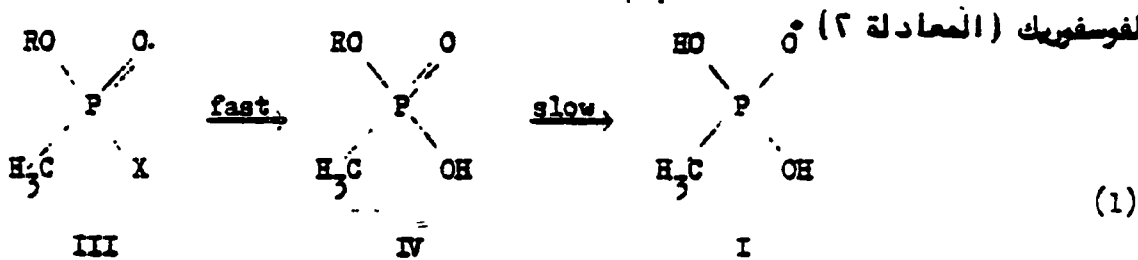
التحليلات الكيميائية لعينات نهري الراين والميسن

component	Rhine						Meuse
	12-12-'73	12-8-'74	20-11-'74	8-1-'75	25-8-'75	3-3-'76	23-2-'76
chloride (mg/l)	230	175	168	83	140	196	37
sulphate "	89	86	85	59	70	94	54
bicarbonate "	140	146	156	146	149	193	134
nitrate "	11.5	10.8	12.2	14.0	12.7	17.6	17.0
Kjeldahl nitrogen "	4.4	1.7	2.2	1.5	1.0	2.6	1.9
orthophosphate "	0.62	0.55	0.75	0.41	0.98	0.97	0.73
unfiltered "	1.95	1.27	1.70	1.10	1.61	1.92	1.4
total organic carbon "	6.2	7.8	5.9	8.0	5.5	8.2	6.9
silt "	64	10	19	46	33	23	26
cholinesterase inhibition in parathion eq. (µg/l)	0.17	0.25	0.24	0.04	0.08	0.13	-
pH	7.55	7.60	7.50	7.65	7.70	7.50	7.6
flow (m ³ /sec)	2572*	1648*	2870*	3497*	1964*	1329*	350**

* Lobith.
** Lath.

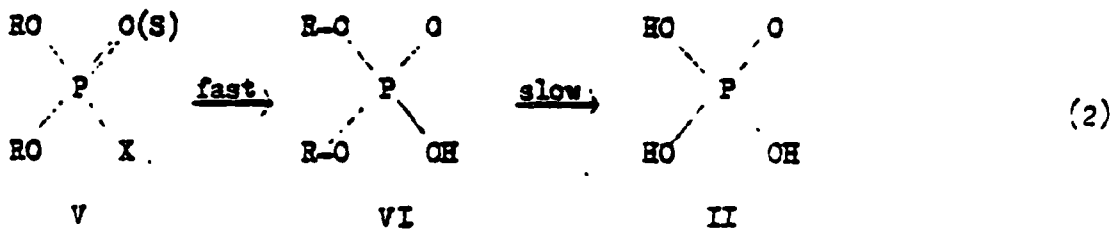
٢- التحليل الطيفي

كما ذكر في الفصل ١ يمثل التصوير اللوني للغازات المقرونة باكتشاف محدد للفوسفور تقنية مناسبة لتقسي العوامل المؤثرة على الاصاب الموجودة في المياه بتركيزات بالغة الضآلة • ولكي تكون الصورة الكروماتوغرافية الغازية في أبسط شكل ممكن (الفرع ١ - ٦) فإنه ينبغي اجراء تحليل مائي كامل تظهر بعده معظم العوامل المؤثرة على الاصاب الحايوية للفوسفور في شكل حامض ميثيل الفوسفونيك methylphosphonic acid (المعادلة ١) • بينما تسفر المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية عن

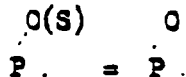


Example of III: VX, in which R = C₂H₅ and X = SCH₂CH₂N(i.C₅H₇)₂

Sarin, in which R = i.C₃H₇ and X = F.



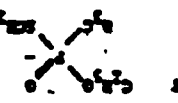
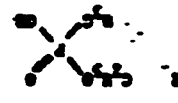


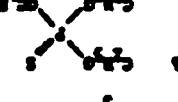
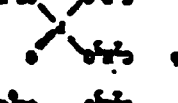
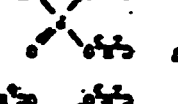
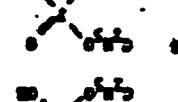
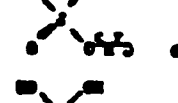

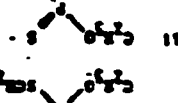
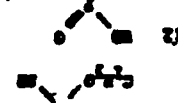
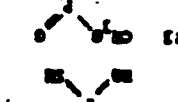
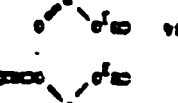

Example of V: Parathion, in which R = C₂H₅, and X = OC₆H₄NO₂-p and



وتوافر وسط شديد الحمضية شرط أساسي لضمان اجراء تحليل مائي كامل لكل من عوامل الحرب الكيميائية والمبيدات الحشرية بالمبيغتين الكيميائيتين الواردتين في المعادلتين ١ و ٢ على التوالي . وينبغي تلاوة على ذلك أن تجرى عملية التحليل المائي في فترة زمنية معقولة . وقد جمعت بيانات تحليلات مائية لعدد من المركبات الفوسفورية العضوية بغية ارساء ظروف مثالية . وبالإضافة الى بعض قيم أمد الانتصاف للتحليل المائي المستمدة من البيانات السابقة فقد اختيرت بعض المركبات النموذجية لتحديد نسب تحليلها بالماء . وأجريت التجارب في أنابيب زجاجية مغلقة سعة ١٠٠ مليلتر تحتوي على ٥٠ مليلتر من ٥% ومن محلول جزئي من سترات الصوديوم / محلول حامض الستريك الثابت الاس الهيدروجيني عند ٢ .

وكان تركيز المركبات النموذجية المختطفة الأخرى ٢ . وجزئي (0.02 M) ثم سخنت الانابيب في حمام بدرجة حرارة ١٣٠ °م . وكانت قيم أمد الانتصاف للتحليل بالماء تتحدد لكل عينة من التحليل الكمي لعزج التفاعل باستخدام الاستشراد الورقي عالي الفلطة والكروماتوغرافيا الورقية ، والكروماتوغرافيا الغازية ، والشكف الكهربائي بالأشعة فوق البنفسجية (٨) . ويتضمن الجدول ٢ بيانات تحليل مائي لعينة من العوامل الكيميائية (VX) ، وبعض المبيدات الحشرية (الباراثيون والديستون و DDVP) ، وبعض المركبات الوسيطة التي يمكن أن تظهر أثناء التحليل المائي . وبغية حفز وجود بعض هذه المركبات الوسيطة فيجدر ان يلاحظ أنه في التحليل المائي الحمضي للعوامل المؤثرة على الاعصاب (المعادلة ١) والمبيدات الحشرية (المعادلة ٢) الى الحالة الأولى والثانية على التوالي ، فان التحليل المائي لمركبي (IV) alkyl hydrogen methylphosphonate و (VI) dialkyl hydrogen phosphate اللذين يتكونان لمركبين وسيطين هو الخطوة التي تحدد النسبة . ولذلك فقد ادرجت بيانات التحليل المائي لهذين المركبين .

ومن المعلوم أن نسب التحليل المائي للفوسفات والفوسفونات ترتبط بالاس الهيدروجيني . وعموماً فان التحليل المائي للمركب (٦) alkyl dihydrogen phosphates يسفر عن أقصى نسبة عند الاس الهيدروجيني ٤ ، وعند تخفيض قيمة الاس الهيدروجيني ترتفع باطراد نسب التحليل المائي لمركبي (١٠) dialkyl hydrogen phosphates و (١١) phosphonates . ويظهر النموذجيات (١٠) و (١١) أقصى نسبة عند الاس الهيدروجيني ٢ . وقد اختير الاس الهيدروجيني ٢ لجميع اختبارات التحليل المائي باعتباره حلاً وسطاً ولا سبب عملية ، ذلك أن المحاليل الحمضية التي تقل عن الاس الهيدروجيني ٢ يمكن أن تؤثر على أداء عمود تبادل الايونات السالبة (كطاقته ، على سبيل المثال) في الخطوة الثانية من العملية (الفرع ٢ - ٣) .

Table 2 Pyridic half-life values of some compounds related to laboratory-contaminating water sources and pesticides at pH 3				
Compound	Structure	Pyridic half-life (hr)	Pyridic half-life (hr)	Pyridic half-life (hr)
1		130	0.24	-
2		130	10	-
3		130	9.8	-
4		130	0.26	-
5		70	21	12
6		70	22	12
7		130	62	-
8		130	1.42	-
9		130	61	-
10		70	62	12
11		130	0.97	-
12		27.8	1.2	16
13		70	2.6	12
14		130	110	15
15		130	0.22	9

وقد اختيرت درجة حرارة ١٣٠° م للحصول على نسبة ممكنة القياس للتحليل المائي في فترة أربعة أيام .

ويمكن أن يستج من الجدول ٢ أن العوامل المؤثرة على الأعصاب ، والمبيدات الحشرية ، ونواتج تحليلها تتحلل مائياً إلى الحالة الأولى والثانية على التوالي خلال فترة زمنية معقولة عند الآس الهيدروجيني ٣ ودرجة حرارة ١٣٠° م . وقد زادت درجة الحرارة في العينة الأخيرة إلى ١٦٠° م للحصول على تحليل مائي كامل للأملح الفوسفورية العضوية في ٢٤ ساعة .

٢ - ٢ العزل والتركيز

بعد التحليل المائي يجري تعيير عينات نهري الراين والميس خلال أوراق من ألياف زجاجية لازالة الجسيمات الصلبة (الرواسب) قبل استخدام عمود تبادل الأيونات . وبهذه الطريقة يمكن إعادة استخدام الراتج عن طريق عملية إعادة توليد* واستبعاد احتمال اضطراب تدفق العينة خلال العمود . والامتزاز الذي يحدث من المركب الأول في الجسيمات الصلبة من عينات النهريين يكسب لا يذكر وقد تم تحديده بواسطة ³²P-Labelled I . وبعد الترشيح بواسطة ورق الترشيح تم كميها استعادة كميات ضئيلة من المركب الأول في العرش .

ويستخدم راتج قوى لتبادل الأيدونات السالبة [من نوع (CH₃)₃N⁺] لامتزاز الأيون السالب لميثيل الفوسفونات من عينات الماء التي أجري لها تحليل مائي . ويحدث في الوقت نفسه امتزاز لأيونات سالبة أخرى مثل الكلوريد والسلفات والفوسفات ، توجد بافراط بصفة عامة عند مقارنتها بكمية المركب الأول . ولا يجري امتزاز أيون البيكربونات وفيه من الأيونات السالبة والأحماض الضعيفة . وتزداد طاقة امتزاز عمود تبادل الأيونات السالبة من ٢ - ٣ أضعاف وهي تعتمد على متوسط كمية (٣٥٠ meq) من الأيدونات السالبة الموجودة في ٥٠ لتر من مياه الراين بالإضافة إلى أيون الميثيل فوسفونات والكمية المضافة من حامض الهيدروكلوريك (حوالي ٣ meq) المستخدمة لتعديل الآس الهيدروجيني إلى ٣ . وقد أجريت التجارب الأولى براتج تبادل الأيونات السالبة المتوافرة تجارياً Amberlite IRA-4 في شكل كلوريد (Cl⁻) . وقد ثبت أن كمية (٥٠ meq) من الأيون السالب لميثيل الفوسفونات تمتاز بصورة غير كاملة من لتر من مياه العينة في عمود معبأ بهذا الراتج . إذا لم يبقى في العمود نسبة تتراوح بين ٥٠ - ٦٠ في المائة من الكمية المضافة من المركب الأول . وتم الحصول على امتزاز كمي للحالة الأولى عندما تم تحويل الراتج إلى شكل فورمات (HCOO⁻) . واستخدم بعد ذلك راتج متوافر تجارياً من نوع BIO-RAD AGL-KHCOO⁻ . وقد اكتشف عن طريق كروماتوغرام تحليلي يستخدم عينته من ٥٠ لتر تحتوي على ٨١٥ ملغم من الكلوريد أو ٢٠٠ ملغم من السلفات و ٢٢٥ ملغم من ³²P-Labelled I أن المركب الأول يتحرك أثناء العزل كشرط رفيع في العمود مقابل أيونات الكلوريد والسلفات . ولا يصفى المركب الأول من العمود إلا عندما يتجاوز محتوى الأيونات السالبة في عينة المياه طاقة تبادل الأيونات السالبة في العمود .

* طبقاً لعملية BIO-RAD : (الخطوة الأولى) و resin-Cl[⊕] + NaOH → resin OH[⊖] و
(الخطوة الثانية) resin OH[⊖] + formic acid → resin-formate .

وبعد مرور عينة المياه يغسل الراتنج بالميثانول لازالة المياه التي تتخلله الى جانب بعض المركبات المتعادلة والأساسية الموجودة في مياه العينة الأصلية . ومن المهم أن يكون المحلول المكون من حامض الهيدروكلوريك والميثانول hydrochloric acid - methanol الذي يستخدم عندئذ لتصفية الأيونات السالبة لميثيل الفوسفونات ، أن يكون جافا ، لأن التبخر اللاحق لهذا المحلول في وجود المياه يسفر عن تهديد كبير للمركب الأول .

وقد اكتشف أن استرجاع المركب الأول يصل الى ٧٥ - ١٠٠ في المائة بعد التبخر كما تم التثبت من ذلك بالاختبارات باستعمال ³²P-labelled I

٢ - ٤ عملية الاشتقاق

ان المركب الأول (I) لا يمكن بنفسه تصويره بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية بل ينبغي تحويله الى مشتق طيار للوصول الى الكشف والفصل الكروماتوغرافي الغازي الحساس . وقد جرى تحويل المركب الى فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي باستخدام ميثان الآزوت الثنائي في محلول ايثير الايثيل الثنائي (٧) . وكانت حصيله عملية الأسترة (التحويل الى استر) حصيله كمية تقريبا (٩٠ في المائة) كما حددت بالتصوير اللوني للغازات (الفصل الثالث) . أما الأحماض الأخرى كحمض الفوسفور أو حمض الكبريت فيتم تحويلها الى ايثيل في وقت واحد . ويمكن أن توجد هذه الأحماض في انبوب تبادل الأيونات العسفة المتأينة من هيئة الماء الأصلية والمعتقية في الراتنج مع المركب الأول .

٢ - ٥ التنظيف

لقد قدم هذا الجزء من اجراء التحقق الكامل للحصول على تحليل كروماتوغرافي فإزى صحيح لفوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي كما جاء بايجاز في الفرع ٢ - ٦ .

وتجرى ازالة الأثير وكذلك الميثانول من العينة المسترة (الفرع ٢ - ٤) بالغلي تحت درجة الانحسار في انبوب Vigreux الى أن يبقى من ذلك مخلفات بحجم ٣-٤ ميليلترات . وقد دقت هذه الخطوة من التركيز بواسطة عدد من التجارب بمخاليط تحتوي على ١٠ ميليلترات من البنزين و ١٠ ميليلترات من الاثير و ١ ميليلترا من الميثانول و ٣٠ فراما من فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي . ووجد أنه تمت استعادة ٩٠ - ١٠٠ في المائة من الفوسفونات كما جرى تحديد ذلك بالتحليل الكروماتوغرافي الغازي .

والاجراء المتبع وفقا للمرجع ١٦ ، باستخدام انبوب صغير من هلام السيليكا يزيل قابلية فوسفات الميثيل الثلاثي وفوسفات الميثيل الثنائي من محلول العينة التي حولت الى ميثيل وهناك تفاصيل عن التداخلات الكروماتوغرافية الغازية لفوسفات الميثيل الثنائي أوردت في الفرع ٤ . وهذا الانبوب من هلام السيليكا يصفى بالبنزين واستيات الايثيل والميثانول بالتعاقب . وقد وجد ان جزء البنزين يحتوي أساسا على سولفات الميثيل الثنائي وان جزء أستيات الايثيل يحتوي على فوسفات الميثيل الثلاثي وان الميليلتر الأول من جزء الميثانول يحتوي على ٨٠ في المائة تقريبا من القدر المضاف من فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي .

٢ - ٦ التحليل الكروماتوغرافي الغازي

جرى تقييم عمليات أداء عدد من المراحل الثابتة مثل SE-30 و QF-1 و FFAP و OV-225 و DEGS والترابتون X-305 وذلك لفصل فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي . وقد تبين ان الترابتون X-305 هو الأفضل .

وقد وجد ان درجة الحرارة المثلى هي ١٤٠ - ١٥٠ °م . ونظرا لتزايد درجة التزيف في درجات عالية من الحرارة فان حياة العمود تناقصت بشكل كبير بينما حدث ارتفاع في الضوضاء الصادرة عن الكاشف وفي تلوثه .

والى جانب استخدام ميثان الآزوت الثنائي لعملية أسترة حمض الفوسفون الميثيلي وحمض الفوسفور ، فمن الممكن استخدام الكانات آزوتية ثنائية أخرى . ويمكن التعبير عن مواد فوسفات الألكيل الثلاثي ومواد فوسفونات ميثيل الألكيل الثنائي الناتجة من ذلك كما يلي :

$$R_s = 2 \frac{t_r (\text{trialkyl phosphate}) - t_r (\text{dialkyl methylphosphonate})}{y (\text{trialkyl phosphate}) + y (\text{dialkyl methylphosphonate})} \quad (3)$$

حيث يشير الرمز R_s الى الانحلال و t_r الى زمن الاحتجاز و z الى قمة عرض القاعدة وقد ذكرت النتائج مشفوعة بزمن الاحتجاز المتعلق بفوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي ، في الجدول ٣ .

الجدول ٣

ازمنة الانحلال والاحتجاز المتعلقة بفوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي * لعدد
من مواد فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي
والمواد الفوسفاتية

$(RO)_2P(O)CH_3$ R =	relative retention	$(RO)_3P(O)$ R =	relative retention	resolution
CH ₃	1.00	CH ₃	1.33	2.1
C ₂ H ₅	1.29	C ₂ H ₅	2.07	4.0
n.C ₃ H ₇	2.57	n.C ₃ H ₇	5.53	4.1
i.C ₃ H ₇	1.09**	i.C ₃ H ₇	1.58	2.8

* زمن الاحتجاز ٢٠٠ ثانية ، ودرجة الحرارة ١٤٠ °م ، وللاطلاع على مزيد من التفاصيل عن شروط الكروماتوغرافيا الغازية أنظر الفصل الثالث .

** قمة النفايسة .

ويمكن أن نستخلص من النتائج المذكورة في الجدول ٣ أن من المستصوب القيام اما باعداد الايثيل أو الاسترات غير البروبيلية عوضاً عن استحداث الميثيل . ومع ذلك ، يفضل استخدام استرات الميثيل للأسباب التالية :

- (أ) انه تبين بالكشف ان حساسية فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي تزيد ضعفين على الأقل عن حساسية فوسفونات ميثيل الايثيل الثنائي وفوسفونات ميثيل البروبيل الثنائي ؛
 - (ب) أن زمن التحليل ، عند استخدام استرات الايثيل أو الاسترات غير البروبيلية ، سيزداد مرتين او اربع مرات على الترتيب بالمقارنة مع زمن التحليل اللازم لاسترات الميثيل ؛
 - (ج) ان الميثانول يستخدم كمكون رئيسي في نظام التصفية. لمج حمض الفوسفون الميثيلي من انبوب التبادل غير الأيوني . وفي تلك الحالة يوصى^(١٧) باستخدام ميثان الأزوت الثنائي .
- وقد وقع الاختيار على الكاشف الثيروميوني نظرا لما يتميز به من خصائص تتماشى مع مركبات الفوسفور العضوي . واثبت متوسط القدر الأدنى الممكن كشفه من فوسفات ميثيل الميثيل الثنائي على انه يكون 0.23 ng (Range 0.15-0.30 ng) كما وجد أن الحجم الأقصى للحقن يكون 0 ميليليترا . وقد كان لاستعمال حجم من المذيب أكبر درجة أن سبب الطفاء شعلة جهاز الكشف .
- ويمكن تعيين فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي بواسطة مؤشر احتجازه بالنسبة للكوفاتس^(١٨) . ويصل المؤشر الى ٤٢٧ هـ تحديد هـ في درجة حرارة ١٧٠°م في ترايتون X-305 كمرحلة ثابتة . أما تحت هذه الشروط فيكون لفوسفات الميثيل الثلاثي ، الذي سيتم كشفه أيضا ، مؤشر احتجاز يبلغ ٤٨٣ .

وللبرهان دون أى لبس على أن القمة المنسوبة الى فوسفانات الميثيل ليست ناجمة عن وجود مركب غير فوسفوري في حالة تركيز عالية نسبيا ، فقد استخدم الكاشف الثيروميوني ومعه كاشف تأيّن كهبي . وفي حالة وجود مركب غير فوسفوري فان الكاشف الثاني المشار اليه سيحدث ضغطا عاليا نسبيا .

٣ - وصف اجراء التحقق

وقع الاختيار من بين النتائج الواردة بايجاز في الفصل السابق ، على الطريقة التالية للتحقق من وجود عوامل أضرار او منتجات تحللها في مياه الفضلات .

التحليل بالماء

يجرى التحليل بالماء في أنابيب كاربوس مخلقة سعتها ٧٥٠ ميليليترا تحتوى على ٥٠٠ ميليليترا من عينات مائية مكيفة وفقاً لـ PE3 باستخدام حمض كلور الهيدروجين (0.5N) وتسخن الأنابيب في حوض من الزيت بدرجة حرارة ١٦٠°م لمدة ٢٤ ساعة .

العزل والتركيز

بعد اجراء التصفية من خلال ورق من الألياف الزجاجية (Whatman, GF/٤) يتم تمرير العينة

المحللة بالماء مرعود للتبادل غير الايوني (طوله ٢٠ سنتيمترا وقطره الداخلي ١١ ميليمترا)
محموش AGI-X8 (بشكل الفورمات ، BIO-RAD) بمعدل تدفق ١ - ٢ ميليليترا في الدقيقة •
وبعد مرور العينة يغسل مرعود التبادل بـ ٣٠ ميليليترا من الميثانول • وتجري تنقية حمض الفوسفون
الميثيلي وغيره من الأحماض المتصدة بالراتنج بمعدل للتدفق يبلغ ٠.٥ - ١ / ميليليترا في الدقيقة
وذلك بـ ٢٠ ميليليترا من الميثانول المتحمض (مع حمض كلور الهيدروجين الغازي حتى 3N) • وبعد
أن يوضع المحلول المنقى في دورق على شكل كمشى (الشكل ١) يترك حتى يصبح حجمه أقل من ١
ميليليترا وذلك عن طريق التبخير في حوض من الماء تظل حرارته في درجة ٥٠° م ، باستخدام تيار
معتدل من الهواء •

علية الاشتقاق

يضاف محلول من ميثان الازوت الثنائي ، المتولد عن N-mythy-N-Nitroso-p-toluene
sulphonamides وهيدروكسيد البوتاسيوم (٧) في الاثير الى المتبقى من محلول التنقية السى أن
يثبت على اللون الأصفر • ويترك المزيج لمدة ١٥-٢٠ دقيقة • وتزال كمية ميثان الازوت الثنائي
بواسطة بضع نقاط من حمض الخليك •

اجراء التنظيف

بعد اضافة ١٠ ميليلترات من البنزين ، يجرى تركيز المحلول المعزج بالميثيل بالخلي تحت
درجة الانحسار باستخدام مرعود Vigreux (طوله ١٩ سنتيمترا ، وقطره الداخلي ، ١١ ميليمترا)
حتى يصبح حجم الباقي ٣ - ٤ ميليليترا • ولتجنب ارتفاع السائل المغلي وانخفاضه تستخدم نبيطة
متألقة من أنبوب زجاجي محني على شكل الحرف اللاتيني π (٧) • وأثناء الغليان يغطس الجزء
الذى على شكل الكمشى من دورق المغاظة في حوض زيتي ، يسخن بشكل معتدل يتراوح بين درجة
حرارة الغرفة الى ١٦٠° درجة م خلال ٤٥ دقيقة •

أما هلام السيليكا ، فبعد المعالجة مسبقا بالتسخين لمدة ٤٨ ساعة بدرجة حرارة تبلغ
١٣٥° م ، يجرى اخمد نشاطه التفاعلي بخلطه بـ ٣ في المائة من الماء المقطر (w/w) • وبعد
أربع ساعات يصبح هلام السيليكا جاهزا للاستعمال بصورة جزئية • ويضاف ، الى مرعود ضدود بصوف
الزجاج (طوله ١٩ سنتيمترا وقطره الداخلي ٨ ميليمترا) ١ غرام من هلام السيليكا ، يعقبه ٢ غرام
سولفات الصوديوم المائي (١٦) • ويغسل العمود مسبقا بـ ١٠ ميليلترات من الهكسين • وينقل
محلول العينة الى مرعود هلام السيليكا الذى يشطف على التعاقب بـ ١٦ ميليليترا من البنزين و ٢٤
ميليليترا من اسيئات الميثيل و ٨ ميليليترا من الميثانول بتدفق معدله ٢ - ٤ • ميليليترا / في
الدقيقة • وتجمع محاليل تنقية البنزين واسيئات الايثيل و ١ ل ١ ميليليترا الموجود سابقا من
الميثانول كل على حدة • ويوضع جزء الميثانول جانبا للاستعمال الاضافي •

الكروما توغرافيا الغازية

تجرى عمليات التحليل الكروما توغرافيا الغازية في أجهزة كروما توغراف غازي طراز بيكر ، نوع ٤٠٩
مزودة بكاشف ثيروبيوموني (TID) ، نوع ٧١٢ • ويحشى العمود الزجاجي المعقوف (طوله ٢ مترا ،
وقطره الداخلي ٥ ر١ م) بشبكة من مادة كروموزورب ١٠٠-٩٠ CS ١٠٠/١٠٠ مغطاة بالترايشتون

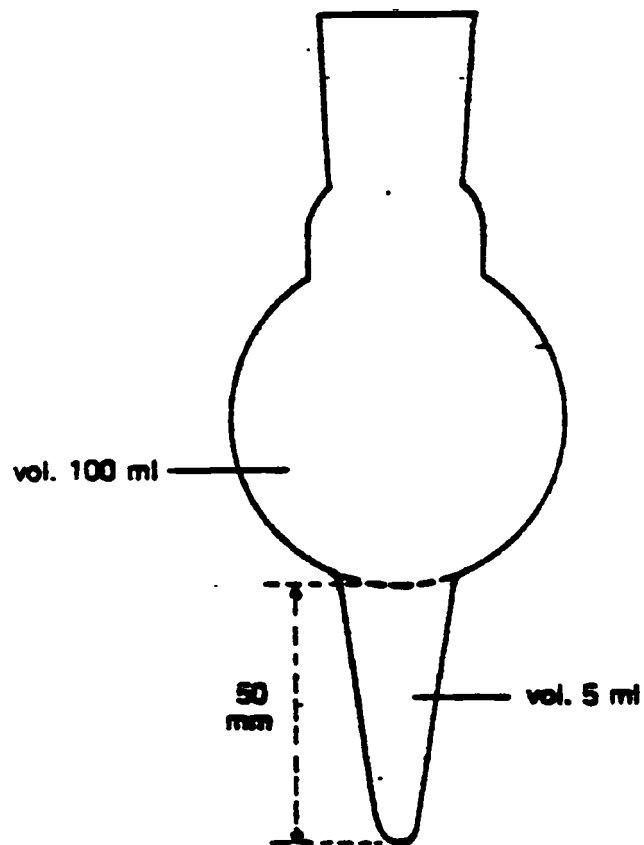


Figure 1. Pear-shaped flask to concentrate the column eluate.

305-% (٢٥ في المائة W/W) بعد النخل في نطاق جزئيات (177-149 μm) ويحتفظ بعمودي الحقن والكشف في درجات ١٥٠ و ٢٠٠ و ٣٠٠ م على التتابع • وتكون معدلات تدفق الغاز ٤٠ ميليليترا/ في الدقيقة للنيروجين و ٦٥ ميليليترا / في الدقيقة للهيدروجين و ٢٥٠ ميليليترا / في الدقيقة للهواء • وبسبب استخدام مجزى في نهاية العمود [بنسبة (٣ : ١)] لا يصل الى كاشف TID الا ٢٠ ميليليترا من النيروجين في الدقيقة • أما الجزء المتبقى فيؤخذ الى كاشف تآين لهبي • ويمكن حقن عينات بأحجام قصوى تبلغ (5 μl) • وتستخدم عينات مرجعية ذات تركيز نسبي من أجل صليات القياس الكمية •

٤ - التطبيق والمناقشة

بعد تطهير اجراء التحقق الكامل ، جرت صلية التأكد من الاجراء باضافة كميات شتسى (١ ميلليغرام - ١ μg) من (٧%) الى ليتر واحد من ماء ازيلت منه المعادن ومن ماء نهر الراين • واستنادا الى فوسفات ميثيل الميثيل الثنائي ، تم الحصول على متوسط للاستعادة يبلغ 73 ± 11 في المائة في ماء ازيلت منه المعادن • وقد حذف الجزء المتعلق بالتنظيف فسي هذه الحالة • ووجد أن هناك تركيزات كبيرة من حمض الفوسفور (٢٠ ميلليغرام / في الليتر تقريبا) تم كشفها بوصفها فوسفات الميثيل الثلاثي عن طريق الكروماتوغرافيا الغازية ويحتمل أن يكون هناك حمض فوسفور انطلق من حائط الأنية الزجاجية اثناء التحليل بالماء •

وجرى تحليل مشابه لعينات أخذت بعد اضافة كمية كبيرة نسبيا (١ ميلليغرام) من (٧%) الى ليتر واحد من ماء نهر الراين • وثبت انه لا حاجة لتنظيف العينة قبل التحليل الكروماتوغرافي الغازي لانه لم تكن هناك أية مواد دخيلة في ذلك المستوى من التركيز ولأن المقادير النسبية من فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي وفوسفات الميثيل الثلاثي يمكن فصلها بشكل واف عن طريق الكروماتوغرافيا الغازية • واستنادا الى فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي تم استحصال على معدل استعادة يبلغ 78 ± 10 في المائة (النيروجين = ٦) •

وفي الاجراء التحليلي الذي نفذ بكميات صغيرة (1-0.1 μg) من (٧%) اضيفت الى ليتر واحد من ماء نهر الراين اقتضى الامر تطبيق منهج التنظيف بسبب التداخلات في التحليل الكروماتوغرافي الغازي • وفي البداية ثبت ان فصل مقادير صغيرة من فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي عما يزيد على ١٠٠٠ مثل من فوسفات الميثيل الثلاثي على أنه غير كاف بسبب تداخل القمم • وبلاضافة الى ذلك ، فان سولفات الميثيل الثلاثي تداخلت بدرجة خطيرة في كشف فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي • واطى الكاشف الثيرميوني ، استنادا الى تدفق الهيدروجين ، قما سلبية أو ايجابية بالنسبة لسولفات الميثيل الثنائي الذي أثر على استجابة فوسفونات الميثيل الثنائي عن طريق الجمع بين الكروماتوغرافيا الغازية ومطياف الكتلة (نوع JEOL JMS-01-SG) • وبشكل ، فسي ارجح الاحتمالات عن طريق مزج حمض الكبريت ، الموجود في عينات مياه الراين ، بالميثيل (مستوى تركيز السولفات = ٨٠ ميلليغرام / في الليتر) • ويمكن التغلب على تداخلات الافراط في فوسفات الميثيل الثلاثي وسولفات الميثيل الثنائي عند استخدام تنظيف للعينة الممزوجة بالميثيل قبل التحليل الكروماتوغرافي الغازي • وقد ثبت بهذه الطريقة ان من الممكن تحليل التركيزات من (٧%) المضاف الى عينات مياه نهر الراين نزولا الى ٢٥٠ غرام نيترات / في الليتر • واستنادا الى فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي وجد أن هناك نسبة استعادة تبلغ ٨٠ - ٩٠ في المائة فسي عينات نهر الراين اخذت في ٢٥ آب / اغسطس ١٩٧٥ •

وقد جرى تصحيح نسب الاستعادة هذه بالنسبة لقدر من فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي ($0.7-0.8 \mu\text{g}$ في اللتر) كشفه في عينات نهر الراين لم يضاف إليها أي قدر من (VX) وقد ثبتت هوية هذا المركب عن طريق اجراء التصوير الشطوي للكتل بواسطة مطياف رباي للكتل الكروماتوغرافية الغازية طراز Finnigan، نوع 3100-003D. وجرى البحث عن القمة على أساس ثلاث خصائص il/E للقيم : ٧٩٠ و ٩٤ و ١٠٩ التي تتوافق مع $(\text{CH}_3\text{O})\text{P}(\text{O})\text{H}$ و $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ و $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{O})\text{H}$ وكانت نسبة كثافة القمم ٦ : ٤ - ٤ : ١ التي تساوي النتيجة المأخوذة بعينة مرجعية لفوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي . ونظرا لضآلة المقدار المأخوذ فان كثافة جزيئات الايون كانت أصغر من أن يبحث عنها .

بعد ذلك ، كشف عن نفس المركب في عينات لنهر الراين في ٣ آذار / مارس ١٩٧٦ (تركيز ٧٦٠ غرام نيتروجين / في اللتر) وفي عينة نهر الموز في ٢٣ شباط / فبراير ١٩٧٦ (١٨٠ غرام نيتروجين / في اللتر) . ومن الجلي أن واحدا أو أكثر من مصادر الاطلاق في أحد النهرين أو كليهما يبحث على وجود مركب يتضمن مجموعة PCH_3 في الجزيء . وليس فيما ما كتب عن الموضوع ما يدل على أن هذه المركبات تحدث في الطبيعة . ومن المعروف أن هذا من مبيدات الحشرات التي تتضمن مادة P-C مطاح تجاريا وعلى سبيل المثال الديفونيت (ethyl S- phenyl ethylphos-phadithaate) . ونتيجة للاجراء التحليلي الذي ورد وصفه فسوف ينتج عن ذلك فوسفونات اثيل الميثيل الثنائي . وهذا المركب ، وفقا لمؤشر احتجازه ، لن يتدخل في التحليل الكروماتوغرافي الغازي لفوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي (مؤشر الاحتجاز ١٤٢٧ ، انظر الفرع ٦-٢) غير أن الميكارفون^(٥) وهو على حد طعنا مبيد الحشرات الوحيد المتوفر تجاريا الذي يتضمن مجموعة PCH_3 سيكون باعًا على حدوث فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي وذلك بتطبيق الاجراء التحليلي ، ومن ثم فسوف يتدخل في صلية التحقق .

وكما ورد ذكره في الفرع ٦-٢ ، فان متوسط القدر الأدنى من فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي الممكن كشفه بالكروماتوغراف الغازي (الفرع ٦-٢) هو ٢٣ ر . غرام من النيتروجين من فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي او ٢٥٠ غراما من (VX) لكل لتر من الماء ، ويجري تصحيحه من أجل متوسط استعادة قدره ٨٠ في المائة وعينة ماء أصلية حجمها ٥٠ ليتر ، ركزت ليصبح حجمها ١ ميليليترا . وهذا يعني أنه اذا كان هناك مصنع فيه ٥ كيلو غرامات من (VX) على الأقل أو ما يعادل كمية المنتجات المتحللة هذه او المواد التي يبدأ بها عمله في ٢٤ ساعة في نهر يبلغ تدفقه ٢٥٠ مترا مكعبا / في الثانية ، فسوف يتم اكتشافه ، وقد كشفت عليه مسح للمعالجة التكنولوجية المتقدمة للفضلات ان عليات امتزاز الكربون ستكون قادرة على خفض تركيز ١ ميلليغرام / في اللتر من الفوسفور الذي تحتوى عليه مبيدات للحشرات في تيار من المياه القدرة الى أقل من $١ \mu\text{g}$ في اللتر^(٤) . ويقع هذا التركيز على بكثير من حدود الكشف للاجراء الذي ورد وصفه .

أما عن احتمال وجود مركبات تتضمن PCH_3 ، فان ذلك قد يرجع أيضا الى اسباب طبيعية أو صناعية ، ولذا ينبغي تحليل عينة مرجعية من المجارى التي تقع أعلى من مصنع انتاج الكيماويات اضافة الى عينة المجارى التي تقع أدناه .

٥ — العمل المقبل

- هناك حاجة الى اجراء مزيد من البحث للتعرف على الاسباب الطبيعية او الصناعية لوجود المركبات التي سوف تطلق فوسفونات ميثيل الميثيل الثنائي بعد تطبيق الاجراء الذي ورد وصفه •
- وهناك تجارب سوف يتم اجراؤها لاستقصاء امكانية تطبيق الاجراء في حالة انظمة عوامسل الاعصاب الثنائية التي تتشكل فيها عوامل الاعصاب بمزج مركبين أثناء اطلاق المقذوف الى هدفه •

Literature

1. Possible Techniques for Inspection of Production of Organophosphorus Compounds, SIPRI Symposium Report, ed. S.J. Lundin, Stockholm, 1971.
2. Coms A.J.J. and Boter H.L., Pugwash Conference, London, April 1976.
3. Mann J.J., Pesticide Terminal Residues, IUPAC Symposium Tel-Aviv, ed. A.S. Tahori, Butterworths, London, 1971, p. 57.
4. Meiners A.F. and Wiegand C.J.W., Factors affecting the verification of chemical warfare production and the impact of current technology on chemical warfare inspection indicators, Midwest (US) Research Institute, Vol. I and II, 1973.
5. Mecarphon, $(CH_3O)CH_2P(S)SCH_2C(O)N(CH_3)COOCH_3$, reported in Pesticide Manual, eds. H. Martin and C.R. Worthing, 4th Edn: British Crop Protection Council, 1974, p. 329.
6. Working paper (CCD/301) submitted by Japan, to the Conference of the Committee on Disarmament, 6 August 1970.
7. Vogel A.I., Practical Organic Chemistry, Longmans Green and Co. Ltd. London, Toronto, New York 1970, 3rd ed.
8. Euland-Meereboer M.A.C., CL essay 75 R 89.
9. Kugel L. and Halmann M., J. Org. Chem., 32 (1967) 642.
10. Bunton C.A., Mhala M.M., Oldham K.G. and Vernon C.A., J. Chem. Soc., 1960, 3293.
11. Cherbuliez E., Hunkeler F. and Robinowitz J., Helv. Chim. Acta, 44 (1961) 1817.
12. Dittmer D.C., Ramsey O.B. and Spalding R.E., J. Org. Chem., 28 (1963) 1273.
13. Halmann R. and Schrader G., Z. Naturforschg., 126 (1957) 196.
14. Dittmer D.C. and Ramsey O.B., J. Org. Chem., 28 (1963) 1268.
15. Bunton C.A., Llewellyn D.R., Oldham K.G. and Vernon C.A., J. Chem. Soc., 1958, 3574.
16. Shafik M.T., Bradway D. and Ecos H.F., J. Agr. Food Chem., 19 (1971) 885.
17. Shafik M.T., Bradway D. and Ecos H.F., Bull. Env. Cont. and Tox., 6 (1971) 55.
18. Kovats E. sz., Advances in Chromatography, Marcel Dekker, Inc. New York 1965, Vol. I, p. 229.

DOCUMENT IDENTIQUE A L'ORIGINAL

DOCUMENT IDENTICAL TO THE ORIGINAL