



راهنمای نمونه برداری و آنالیز آلاینده‌های شیمیایی محیط کار (جلد ۷)

(مطابق با آخرین ویرایش کتابچه راهنمای روش‌های آنالیز NIOSH)

ترجمه و تدوین:

گروه عوامل شیمیایی و سموم

مرکز سلامت محیط و کار

وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی

سال ۱۴۰۴







- عنوان و نام پدیدآور : راهنمای نمونه برداری و آنالیز آلاینده های شیمیایی محیط کار (جلد ۷) : مطابق با آخرین ویرایش کتابچه راهنمای روش های ارزیابی NIOSH/ نویسنده جعفر جندقی... [و دیگران]؛ ترجمه و تدوین گروه عوامل شیمیایی و سموم مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی.
- مشخصات نشر : تهران: وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، ۱۴۰۴.
- مشخصات ظاهری : ۱۰۲ص.: جدول.
- شابک دوره : ۹-۷۰-۵۹۶۴-۶۲۲-۹۷۸
- شابک جلد ۷ : ۹-۶۸۳-۱۹۵-۹۶۴-۹۷۸
- وضعیت فهرست نویسی : فیپا
- نویسندگان : جعفر جندقی، فریده گل بابایی، فاطمه صادقی گلوردی، فاطمه بهبویه جوزم، نفیسه نصیرزاده، سقراط عمری شکفتیک، منیره خادم، رضا محفوظ برآبادی، هاشم امینی، مهدیه میرزایی، اصغر دستوری، یوسف همت جو، محمدرضا حاجی زاده، حمید قدیمی
- یادداشت : کتابنامه.
- موضوع : آلاینده ها -- تجزیه و آزمایش
Pollutants -- Analysis
آلاینده ها
Pollutants
- شناسه افزوده : جندقی، جعفر، ۱۳۴۷-
- شناسه افزوده : ایران. وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی. مرکز سلامت محیط و کار. گروه عوامل شیمیایی و سموم
- شناسه افزوده : ایران. وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی
- شناسه افزوده : Iran. Ministry of Health and Medical Education
- رده بندی کنگره : ۱۹۳TD
- رده بندی دیویی : ۶۲۸/۵۲
- شماره کتابشناسی ملی : ۱۰۰۹۲۷۲۰
- اطلاعات رکورد کتابشناسی : فیپا

اعضای گروه ترجمه، تدوین و ویرایش

نام و نام خانوادگی	سمت
دکتر جعفر جندقی	مسئول طرح
دکتر فریده گلبابایی	ناظر طرح
دکتر فاطمه صادقی گلوردی	مجری طرح
مهندس فاطمه بهبویه	مجری طرح
دکتر نفیسه نصیرزاده	مترجم و ویراستار
مهندس سقراط عمری شکفتیک	مترجم و ویراستار
دکتر منیره خادم	مترجم و ویراستار
مهندس رضا محفوظ برآبادی	مترجم
مهندس هاشم امینی	مترجم
مهندس مهدیه میرزایی	مترجم
مهندس اصغر دستوری	مترجم
مهندس یوسف همت جو	مترجم
مهندس محمدرضا حاجی زاده	مترجم
مهندس حمید قدیمی	مترجم

درباره کتاب راهنمای روش‌های آنالیز NIOSH:

موسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی^۱ (NIOSH) یک آژانس فدرال در ایالات متحده بوده؛ که مسئول انجام تحقیقات و ارائه توصیه‌هایی برای پیشگیری از آسیب‌ها و بیماری‌های ناشی از کار است. NIOSH بخشی از مرکز کنترل و پیشگیری از بیماری^۲ (CDC) در دپارتمان سلامت و خدمات انسانی ایالات متحده می‌باشد. راهنمای روش‌های ارزیابی NIOSH (NMAM)^۳ مجموعه‌ای از روش‌های نمونه‌برداری و آنالیز معتبری بوده که در سطح جهان برای ارزیابی مواجهه‌های شغلی در زمینه بهداشت صنعتی (شغلی) و یا بهداشت حرفه‌ای استفاده می‌شود. روش‌هایی که در NMAM منتشر شده‌اند، با توجه به اهداف مواجهه در محیط‌های کاری، ارزیابی و اعتبارسنجی می‌شوند. روش‌های NIOSH در درجه اول به نمونه‌برداری و ارزیابی هوای محل کار می‌پردازند، اما NMAM برای نمونه‌های بیولوژیکی، سطحی، پوستی و فله‌ای نیز راهنماهایی را پیشنهاد می‌کند. در NMAM، به‌غیر از خود روش‌ها، فصل‌هایی وجود دارد که پیش‌زمینه و راهنمایی را ارائه می‌نماید؛ که تعدادی دیگر از موضوعات را نیز پوشش می‌دهد. این فصول؛ برای افرادی که از روش‌های NIOSH استفاده می‌کنند؛ اطلاعات ارزشمندی را درباره تضمین کیفیت، راهنمای نمونه‌برداری، توسعه و ارزیابی روش، جمع‌آوری آئروسول و ... فراهم می‌کنند. همچنین فصل‌های NMAM منبع مناسبی را ارائه می‌کنند؛ که اغلب می‌توانند اطلاعات فنی موجود در جاهای دیگر متن‌ها را تقویت نمایند. این راهنماها به طور مداوم به‌روزرسانی می‌گردد، زیرا این روش‌ها یا تجدیدنظر شده و یا روش‌های جدیدتری ایجاد می‌شوند. NMAM به صورت آنلاین در صفحه وب (www.cdc.gov/niosh/nmam) NIOSH منتشر شده و در سراسر جهان به صورت آنلاین و رایگان در دسترس است. کاربران می‌توانند برای اطلاع از جدیدترین روش‌ها و فصل‌های راهنمای نمونه‌برداری و آنالیز به وبسایت فوق مراجعه نمایند.

1. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)

2. Centers for Disease Control and Prevention (CDC)

3. The NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)

پیشگفتار:

همگام با پیشرفت تکنولوژی و استفاده روز افزون از مواد شیمیایی در محیط کار، بروز اثرات نامطلوب ناشی از مواجهه با آنها نیز در میان شاغلین افزایش یافته است. به منظور کنترل مواجهه و کاهش اثرات نامطلوب ناشی از مواجهه با این مواد، لازم است پس از شناسایی، به ارزیابی خطرات و ریسک‌های بهداشتی ناشی از آنها پرداخته شود. بخش مهمی از فرآیند ارزیابی، اندازه‌گیری و تعیین مقدار کمی مواد شیمیایی است؛ که مطابق با روش‌های استاندارد ملی و بین‌المللی ارائه شده توسط سازمان‌های مرتبط انجام می‌گیرد. با توجه به این امر، در مجموعه حاضر روش‌های اندازه‌گیری و ارزیابی مهم‌ترین مواد شیمیایی مورد استفاده در محیط‌های کاری ارائه می‌شود؛ که می‌تواند مورد استفاده کارشناسان بهداشت حرفه‌ای فعال در زمینه‌های بازرسی، بخش خصوصی، صنایع و نیز کارشناسان آزمایشگاه‌های بهداشت حرفه‌ای قرار گیرد.

در تدوین این راهنما ضمن بهره‌گیری از آخرین دستاوردهای علمی، از تجربه کارشناسان و متخصصین حوزه ستادی مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت، اساتید برجسته دانشگاهی و همکاران فعال در حوزه بهداشت حرفه‌ای سراسر کشور استفاده شده است. تمام تلاش مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت این بود که محصولی فاخر و شایسته ارائه نماید؛ تا بتواند توسط همکاران در سراسر کشور و کاربران سایر سازمان‌ها و دستگاه‌های اجرایی و بعضاً عموم مردم قابل استفاده باشد. به هر حال این مجموعه نیز ممکن است دارای نواقص و کاستی‌هایی باشد؛ که بدینوسیله از همه متخصصین، کارشناسان و صاحب‌نظران ارجمند دعوت می‌شود با ارائه نظرات و پیشنهادات خود، ما را در ارتقاء سطح علمی و نزدیکتر کردن هر چه بیشتر محتوای این راهنما به نیازهای روز جامعه یاری نمایند؛ تا در ویراست‌های بعدی بکار گرفته شود.

به منظور دسترسی بهتر کاربران به این مجموعه، فایل الکترونیکی این راهنما بر روی تارگه‌های وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی (وبدا) و مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت قرار گرفته و تنها نسخه‌های بسیار محدودی از آنها به چاپ رسیده است. برخود وظیفه می‌دانیم که از زحمات تمام دست‌اندرکاران کارگروه ترجمه، تدوین و انتشار این راهنما، صمیمانه تشکر و قدردانی نموده و پیشاپیش از تمامی کسانی که با ارائه پیشنهادات اصلاحی خود، ما را در بهبود کیفیت این مجموعه یاری خواهند نمود؛ صمیمانه سپاسگزاریم.

دکتر جعفر جندقی

رئیس مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت

مقدمه مترجمان

تغییر در شیوه زندگی، نیاز به محصولات جدید و استفاده از تکنولوژی‌های نو، سبب گردیده؛ که فهرست مواد شیمیایی مورد مصرف در صنعت روز به روز فزونی یابد. علیرغم پیشرفت‌های علمی بشر در مورد شناخت و آگاهی از اثرات سوء مواد شیمیایی، در بسیاری از موارد، دانش انسانی در مورد آن‌ها محدود می‌باشد. از این رو لازم است نسبت به پایش مواجهه شاغلین و ثبت آن‌ها اقدام گردد، تا بتوان در مقاطع زمانی مختلف همزمان با پایش‌های بیولوژیکی، داده‌ها و اطلاعات جمع‌آوری شده را به کمک متخصصین اپیدمیولوژی شغلی مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. این داده‌ها همچنین می‌توانند ما را در بازنگری صحیح حدود مجاز مواجهه شغلی در آینده یاری نمایند. به منظور دستیابی به این هدف، همسان‌سازی روش‌های سنجش در سطح کشور، یک ضرورت دانسته می‌شود؛ تا بتوان با اطمینان نسبت به تحلیل نتایج سنجش و ارتباط آن با پایش‌های بیولوژیکی و اثرات زیان‌آور مواد شیمیایی در بین شاغلین اقدام نمود.

این راهنما شامل هشت جلد می‌باشد که روش‌های نمونه‌برداری، آماده‌سازی و تجزیه نمونه‌های هوا، برای تعداد قابل توجهی از ترکیبات شیمیایی در آن‌ها ارائه شده است. در ابتدای هر جلد از کتاب، سرفصل کلی تمامی جلدها آورده شده است؛ تا کاربران بتوانند با مراجعه به هر جلد، روش مورد نظر خود را پیدا کرده و به آن استفاده نمایند. همچنین واژه‌نامه‌ای در انتهای تمامی جلدها تهیه شده است؛ که به ارائه اطلاعات درباره واژه‌ها، عبارات و اصطلاحات ارائه شده در این راهنما می‌پردازد. امید است بتوان در آینده، نسبت به تکمیل این راهنما و ارائه روش‌های معتبر در نمونه‌برداری و سنجش برای سایر ترکیبات شیمیایی و نیز بازنگری این مجموعه اقدام گردد.

سرفصل‌ها

جلد اول	جلد دوم
- مقدمه - هدف و دامنه - نحوه استفاده از راهنمای روش‌های نمونه‌برداری و آنالیز NIOSH - توسعه و ارزیابی روش‌ها - عدم قطعیت اندازه‌گیری و محدوده دقت روش NIOSH - ملاحظات کلی برای نمونه‌برداری از آلاینده‌های موجود در هوا - فاکتورهای موثر بر نمونه‌برداری آئروسول‌ها - نمونه‌برداری و خصوصیات بیوآئروسول‌ها	- اندازه منافذ فیلتر و جمع‌آوری نمونه آئروسول - سنجش الیاف - نمونه‌برداری از فلزات و آنالیز ترکیبات محلول فلزی - پایش دود ناشی از گازوئیل در محیط‌های کار - آنالیز نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف موجود بر روی فیلترهای استرسولوزی مخلوط با میکروسکوپ الکترونی انتقالی - واژه نامه اختصارات، تعاریف و نمادها
جلد سوم (روش‌ها)	جلد چهارم (روش‌ها)
- ذراتی که در جای دیگر طبقه‌بندی نشده‌اند/ ذرات کل - وینیل استات - ترکیبات نیتروآروماتیک - اسید کلرواستیک - p-کلروفنول - فرمالدهید - کتون - آنیسیدین - متیل بروماید - گلو تار آلدهید - والرالدهید	- گازهای آلی و معدنی با طیف سنجی FTIR - ترکیبات آلی فرار از، C1-C10/ روش کانیستر - هیدروکینون - تیرام - روتنون - پیرتروم - بنزویل پروکساید - استریکنین - آرسنیک آلی - p- نیتروآنلین - ذرات دیزل (به عنوان کربن عنصری) - کربن سیاه - ترکیبات آلی قلع - بنزیدین و ۳،۳- دی متیل بنزیدین - سیالات فلزکاری (MWF)
جلد پنجم (روش‌ها)	
- کلریدهای متیل قلع - آفت‌کش‌های ارگانوفسفره - آفت‌کش‌های آلی نیتروژن - فرمالدئید روی گرد و غبار (چوب یا پارچه) - آرسین - فسفین - هیدروژن سیانید	- سولفوریل فلوراید - عناصر با استفاده از ICP (هضم با مایکروویو) - آمونیاک - سرب - مونوکسید کربن - عناصر با استفاده از ICP (هضم با مایکروویو) - عناصر با نمونه‌بردار کپسول داخلی سلولزی - آزیست و سایر الیاف با PCM

جلد ششم (روش‌ها)	جلد هفتم (روش‌ها)
- اکسید روی - کروم شش ظرفیتی - کروم شش ظرفیتی - سیلیس کریستالی قابل استنشاق، توسط دستگاه مادون قرمز - کوارتز در گرد و غبار معدن ذغال سنگ قابل تنفس، توسط IR - کروم شش ظرفیتی بوسیله یون کروماتوگرافی - سرب - کروم شش ظرفیتی توسط اسپکتروفتومتری قابل حمل میدانی - بریلیم در هوا به وسیله فلورومتری - ذرات فلوراید و اسید هیدروفلوریک - اسیدهای فرار با کروماتوگرافی یونی - اسیدهای غیر فرار (اسید سولفوریک و اسید فسفریک) - تولوئن در خون - عناصر در بافت - فلوراید در ادرار - ۵ و ۲ هگزاندیون در ادرار - استن و متیل اتیل کتون در ادرار - تری کلرید بوتیلتن در ادرار - O- کرزول در ادرار	- S- بنزیل مرکپتوریک اسید و S- فنیل مرکپتوریک اسید در ادرار - ۳- برومو پروپیونیک اسید در ادرار - تری کلرواستیک اسید در ادرار - آزبست (کریزوتایل) - متامفتامین و مواد مخدر غیرقانونی، پیش سازها - متامفتامین و داروهای غیرمجاز - بریلیم در سطح (به روش فلورومتری) - متامفتامین روی سطوح با روش کروماتوگرافی مایع/طیف سنجی جرمی

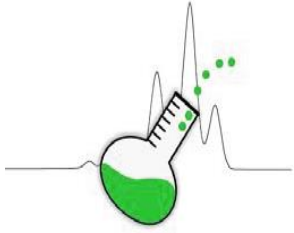
جلد هشتم (روشن‌ها)

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - ان بوتیل گلیسیدیل - ترکیبات نیتروآروماتیک - پارا-کلروبنزوتری فلورید - پروپیلن اکسید - پیریدین - ترین‌ها - تتراهیدروفوران - تراننتین - ئیدروکربن‌های هالوژنه - هیدروکربن‌های آروماتیک - ۱، ۱-دی‌کلرو-۱-نیتروآتان - هیدروکربن‌هایی با نقطه جوش ۳۶-۲۱۶ درجه سانتیگراد - آلومینیوم و ترکیبات آن - استیک انیدرید - آمونیاک - کروم شش ظرفیتی - سیلیس کریستالی به روش اسپکتروفوتومتری - کروم شش ظرفیتی با اسپکتروفوتومتری قابل حمل - متانول - متیلن کلراید | <ul style="list-style-type: none"> - ۱ و ۲- بروموپروپان - ۱، ۱، ۲-تترا بروموآتان - ۱، ۱، ۲-تتراکلروآتان - اسید استیک - استونیتریل - اکریلونیتریل - الکل ترکیب شده - الکل‌های نوع اول - الکل نوع دوم - الکل نوع سوم - الکل نوع چهارم - آلیل کلرید - آمین‌های آروماتیک - ترکیبات اتانول آمین - بتا-کلرو پیرین - دی‌کلرودی فلوئورومتان - تری فلوئوروبرومومتان - استرها ی نوع اول - هیدروکربن‌ها - کتون‌های نوع اول - کتون‌های نوع دوم - متیل سلوسولو استات - نفتا |
|--|---|

مقدمه	۱۱
S-بنزیدیل مرکاپتوریک اسید و S- فنیل مرکاپتوریک اسید در ادرار متابولیت های بنزن و تولوئن	۱۳
۳- برومو پروپیونیک اسید در ادرار	۲۴
تری کلرواستیک اسید در ادرار	۳۳
آزبست (کریزوتایل)	۳۸
متامفتامین و مواد مخدر غیرقانونی، پیش سازها	۴۵
مت آمفتامین و داروهای غیر مجاز	۷۲
بریلیم در سطح (به روش فلورومتري)	۸۳
متامفتامین روی سطوح با روش کروماتوگرافی مایع /طیف سنجی جرمی	۹۱

تغییر در شیوه زندگی، نیاز به محصولات جدید و استفاده از تکنولوژی‌های نو، سبب گردیده است که فهرست مواد شیمیایی مورد مصرف در صنعت روزبه‌روز فزونی یابد.

علی‌رغم پیشرفت‌های علمی بشر در مورد اثرات سوء مواد شیمیایی، در بسیاری از موارد، دانسته‌های بشر در مورد اثرات زیان‌آور مواد شیمیایی کم بوده و بعضاً اطلاعاتی در دست نیست. از این‌رو لازم است نسبت به پایش مواجهه شاغلین و ثبت آنها اقدام نمود تا بتوان در مقاطع زمانی مختلف هم‌زمان با پایش‌های بیولوژیکی، داده‌ها و اطلاعات جمع‌آوری شده را به کمک متخصصین اپیدمیولوژی شغلی مورد تحلیل و استنتاج قرار داد. این داده‌ها همچنین ما را در برقراری حدود مجاز شغلی در آینده یاری می‌نماید. به‌منظور دستیابی به این هدف، همسان‌سازی روش‌های سنجش توسط کارشناسان محترم بهداشت حرفه‌ای در سطح کشور یک ضرورت است تا بتوان با اطمینان نسبت به تحلیل نتایج سنجش و ارتباط آن با پایش‌های بیولوژیکی و اثرات زیان‌آور در شاغلین اقدام نمود از این‌رو در این راهنما، روش‌های نمونه‌برداری، آماده‌سازی و تجزیه نمونه‌های هوا برای تعداد قابل‌توجهی از ترکیبات شیمیایی ارائه شده است. امید است در آینده، نسبت به تکمیل این راهنما و ارائه روش‌های سنجش برای سایر ترکیبات شیمیایی و نیز بازنگری این مجموعه اقدام گردد.

	S-بنزیل مرکاپتوریک اسید و S- فنیل مرکاپتوریک اسید در ادرار متابولیت های بنزن و تولوئن S-Benzilmercapturic acid & S- Phenylmercapturic acid in urine Metabolites of toluene and benzene	شماره روش: ۸۳۲۶ تاریخ انتشار: ۲۰۱۴-۰۵-۲۰
CAS: ۱۹۵۴۲-۷۷-۹	S-بنزیل مرکاپتوریک اسید: فرمول شیمیایی: C₁₂ H₁₅NO₃S وزن مولکولی: ۲۵۳/۳	
CAS: ۲۰۶۴۰-۶۸-۰	S-فنیل مرکاپتوریک اسید: فرمول شیمیایی: C₁₁ H₁₃NO₃S وزن مولکولی: ۲۳۹/۳	
اسامی مترادف: 1.S-Benzylmercapturicacid(BMA):S-benzyl-N-acetyl-L-cysteine;(2R)-2-Acetamido-3-(pheylmethylsulfanyl);Alanine,N-Acetyl-3-(benzylthio)-;S-phenylmethyl-N-acetyl-L-cysteine 2. S-Phenylmercapturicacid(PMA): S-phenyl-N-acetyl-L-cysteine;(2R)-2-Acetamido-3-(pheylsulfanyl)propanoic acid;(2R)-2-Acetamido-3-(phenylthio)propanoic acid ویژگی ها: ۱. جامد؛ چگالی = ۱/۲۴۶ گرم بر سانتی متر مکعب؛ نقطه ذوب: ۱۶۳-۱۶۲ درجه سانتی گراد ۲. جامد؛ چگالی = ۱/۲۸ گرم بر سانتی متر مکعب؛ نقطه ذوب: ۱۵۵ درجه سانتی گراد نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز مواجهه OSHA: ندارد NIOSH: ندارد بیومارکر مواجهه برای ۱. تولوئن ۲. بنزن دیگر حدود مواجهه: از آنجایی که داده های مربوط به حدود و دستورالعمل های مواجهه ممکن است در طول زمان تغییر کنند، NIOSH توصیه می کند برای حدود و دستورالعمل های به روز شده در مورد استفاده از این ترکیبات به عنوان نشانگر تولوئن و بنزن به منابع زیر مراجعه کنید [۱-۴].		

سنجش	نمونه برداری
روش سنجش: کروماتوگرافی مایع با کارکرد عالی - اسپکترومتری جرمی	نمونه: ادرار
دوبله (HPLC/MS/MS)	حجم: حداقل ۸ میلی لیتر
آنالیت: S-بنزیل مرکاپتوریک اسید و S-فنیل مرکاپتوریک اسید در ادرار	نگهدارنده: اضافه نشده است. پس از جمع آوری در یخچال نگهداری یا
دبی: ۰,۳ میلی لیتر در دقیقه (۰,۴ میلی لیتر در دقیقه پس از اجرا)	فریز کنید
گرادیان: زمان (دقیقه) در مقابل ترکیب فاز متحرک	روش انتقال نمونه: سرد شده یا فریز شده در یخ یا یخ خشک حمل
۰ تا ۱۰ ۰ تا ۴۰ درصد B	شود. بلافاصله بعد از ورود به آزمایشگاه فریز شود.
۱۰ تا ۱۸ ۴۰ تا ۱۰۰ درصد B	ماندگاری نمونه: به شکل ادرار منجمد برای دوره یک ماهه و یا
۲۰ تا ۱۸ ۱۰۰ درصد B	بیشتر و برای چندین چرخه انجماد/گرم کردن پایدار است.
۲۱ تا ۲۰ ۱۰۰ درصد B، دبی به ۰,۴ افزایش یابد	نمونه های شاهد: نمونه ادرار بدست آمده از افراد بدون مواجهه یا افراد
۲۸ تا ۲۱ ۱۰۰ درصد B (دبی ۰,۴ میلی لیتر بر دقیقه)	با سطوح مواجهه پایین
۲۸ تا ۳۰ ۱۰۰ تا ۰ درصد B (تعادل مجدد، ۰,۳ میلی لیتر بر دقیقه)	
۳۰ تا ۳۷ ۰ درصد B (تعادل مجدد)	
کالیبراسیون: محلول های BMA و PMA با استانداردهای داخلی	
منبع یونیزاسیون: الکترواسپری در ۳۵۰۰ ولت و حالت اسکن منفی، گاز	
نبولایزر در ۳۵ psi و دبی ۱۰ لیتر در دقیقه	
محدوده تشخیص: تقریباً 0.1 ng/mL برای BMA و PMA؛ با کمترین	
سطح استاندارد، BMA و PMA 0.5 ng/mL	
دقت نمونه بردار: جدول شماره ۲ مشاهده شود.	
حجم تزریق: ۸ میکرولیتر	
حلال جداسازی:	
استخراج: استخراج فاز جامد (SPE) C18	
فاز متحرک:	
A = 5/95/0.1% (v/v/v) Acetonitrile/water/acetic acid	
B = 75/25/0.1% (v/v/v) Acetonitrile/water/acetic acid	
ستون: C18 (نوع فاز جامد دی متیل اکتا دسیل سیلان، ذرات با سایز	
۳/۵ میکرومتر) ۱۵۰ میلی متر × ۳ میلی متر	
آشکار ساز: (MS/MS) مدت زمان (سکون) 200msec شکافنده در ۸۰	
ولت؛ انرژی برخورد ۸ ولت؛ گاز برخورد نیتروژن: دبی 0.06 L/min	
گاز حامل:	
دما:	

احتیاط های ویژه مراقبت های استاندارد همیشه باید در درهنگام حمل مایعات زیستی و یا عصاره مایعات رعایت شود. در هنگام حمل نمونه های ادراری و مشتقات آن باید از دستکش های نیتریل یا لاتکس بدون پودر استفاده کنید. استیک اسید، استون، استونیتریل و متانول قابل اشتعال اند پس با احتیاط حمل شوند و در یک هود شیمیایی استفاده شود. در هنگام حمل همه مواد شیمیایی توصیه های ایمنی لازم را بکار ببرید. تاریخ انقضای مواد باید بررسی شود.	صحت محدوده مطالعه: جدول شماره ۲ مشاهده شود. بایاس: قابل چشم پوشی دقت کلی: جدول شماره ۲ مشاهده شود صحت: ریکآوری های کلی بدست آمده از نمونه های اسپایک ادرار (n=48) به ترتیب ۱۰۳ و ۱۰۶ درصد برای S- بنزیل مرکاپتوریک اسید و S- فنیل مرکاپتوریک اسید در ادرار است. دقت بصورت انحراف معیار استاندارد در هیچ سطحی از غلظت، بزرگتر از ۵ نبود (جدول شماره ۲ n=9). تعاریف دقت و صحت در این روش، همان تعاریفی است که توسط سازمان غذا و داروی ایالات متحده استفاده شده است [۷]
کاربرد BMA و PMA به ترتیب متابولیت های تولوئن و بنزن هستند. PMA یک بیومارکر بسیار اختصاصی برای بنزن است. BMA می تواند از سایر منابع مثل بنزیل استات یا بنزیل الکل نیز مشتق شود که میتواند در محصولات مراقبت فردی یافت شود. تولوئن و بنزن حلال های رایج با کاربردهای فراوان هستند؛ همچنین تماس با تولوئن و بنزن (کمتر رایج است) می تواند از محیط سایر منابع اتفاق بیفتد. این روش مقدار کمی دو متابولیت هدف را در ادرار اندازه گیری می کند.	
مداخله گر ها ندارد یا شناسایی نشده است	
روش های دیگر این روش بر اساس تحقیقات بهیمر (BHymer) بنا شده است. تعداد زیادی مقالات و روش های چاپ شده برای این دو ترکیب وجود دارد اما روش های استاندارد ارائه شده از طرف آژانس های دولتی و سازمان استاندارد عمومی در دسترس نیست. اگرچه برای این آنالیت ها و سایرین، یک روش توسعه یافته در مرکز ملی محیط زیست/CDC موجود است.	
تجهیزات ۱. (HPLC) کروماتوگرافی مایع با کارکرد عالی-مجهز شده با اسپکترومتری جرمی دوبله به همراه سیستم جمع آوری اطلاعات، صفحه ۸۳۲۶-۱ ۲. ستون C18, HPLC (نوع فاز جامد دی متیل اکتا دسیل سیلان، ذرات با سایز ۳٫۵ میکرومتر) ۱۵۰×۳ mm ۳. اتوسمپلر ۴. ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۱ میلی گرم ۵. تغلیظ کننده دوار خلا با تله سرد و پمپ خلا یا تبخیر کننده آزمایشگاهی با نیتروژن ۶. پیپت اتوماتیک با کلاهک یکبار مصرف با حجم ۱۰۰۰ میکرولیتر ۷. کارتریج های استخراج فاز جامد (SPE)، C18، ۵۰۰ میلی گرم، ۳ میلی لیتر ۸. دستگاه منیفولد خلا SPE	مواد شیمیایی مصرفی ۱. S- بنزیل مرکاپتوریک اسید (BMA-N- استیل S- بنزیل-DL- سیتئین، CAS no. 19542-77-9) استاندارد مرجع ۰٫۲ میلی گرم بر میلی لیتر محلول ذخیره در متانول. در ویال های کهربایی یا تیره در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شود. ۲. S- فنیل مرکاپتوریک اسید (PMA، فنیل-N- استیل DL- سیتئین، CAS no. 20640-68-0) استاندارد مرجع ۰٫۲ میلی گرم بر میلی لیتر محلول ذخیره در متانول. در ویال های کهربایی یا تیره در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شود. ۳. S- بنزیل-d₅-مرکاپتوریک اسید دو تریوم دار (BMA-d₅ -)، ۰٫۱۵ میلی گرم بر میلی لیتر محلول ذخیره در متانول. در ویال های کهربایی یا تیره در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شود.

۹. محیط های کشت، سری های محکم یکبار مصرف (۱۶×۱۵mm) با کلاهک های PTFE-lined ۱۰. تیوب های ۱۵ میلی لیتری پلی پروپیلن و کلاهک های یکبار مصرف محکم. برای جمع آوری نمونه ها بطری های پلی پروپیلن و کلاهک ها می تواند استفاده شود. ۱۱. کاردک های فلزی ۱۲. فلاسک های حجمی ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی لیتری ۱۳. ویال های اتوسمپلر کهربایی با کلاهک و تیغه ۱۴. پیت های شیشه ای یک بار مصرف ۱۵. دستگاه فیلتراسیون شیشه متخلخل و فلاسک ارلن مایر یک لیتری با بازوی جانبی ۱۶. میکروفیلترهای شیشه ای ۰/۷ میکرومتری برای متناسب شدن با دستگاه فیلتراسیون ۱۷. یخ تر یا یخ خشک	۴. S-فیل -d₅-مرکاپتوریک اسید دوتریوم دار (PMA - d₅)، ۱۵ میلی گرم بر میلی لیتر محلول ذخیره در متانول. در ویال های کهربایی یا تیره در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شود. ۵. محلول ۱ سپایک ۱ استاندارد داخلی، محلول های ذخیره دوتریوم دار رقیق شده بصورت تقریبی نانوگرم در میلی لیتر ۳۰ در آب ۶. استون، گرید HPLC یا بهتر ۷. استونیتریل، گرید HPLC یا بهتر ۸. اسید استیک منجمد گرید معرف ACS و یا بهتر ۹. متانول، گرید HPLC یا بهتر ۱۰. آب دوبار دیونیزه شده، با حداقل مقاومت 18MΩ-cm ۱۱. آب گرید HPLC ۱۲. استونیتریل/آب (۵۰/۵۰ v/v) محلول شستشوی تزریقی ۱۳. محلول تنظیم ماتریکس کروماتوگرافی، ۱/۵۰/۴۹ در صد (v/v/v) استونیتریل/آب/اسید استیک ۱۴. فاز متحرک A (۵/۱۹۵/۵۰ درصد v/v/v) استونیتریل/آب/اسید استیک، فیلتر شده با فیلترهای فایبرگلاس 0.7 μm ۱۵. فاز متحرک B (۷۵/۲۵/۱ درصد v/v/v) استونیتریل/آب/اسید استیک، فیلتر شده با فیلترهای فایبرگلاس 0.7 μm ۱۶. ادرار مصنوعی در صورت نیاز ۱۷. نیتروژن، UHP
نمونه برداری ۱. حداقل ۸ میلی لیتر از ادرار را در یک تیوب پلی پروپیلن مناسب یا بطری جمع آوری کنید و درب آن را ببندید. سپس در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری یا فریز کنید. حداقل ۲ نمونه ادرار برای هر کاگر یکی قبل از شیفت کاری و یکی بعد از آن جمع آوری کنید . ۲. نمونه ها را در حالیکه در یخ تر یا یخ خشک نگهداری شده اند را در یک ظرف ایزوله حمل کنید. به محض ورود به آزمایشگاه نمونه ها فریز شده و بصورت فریز شده نگهداری شود. یادآوری: حمل کننده های تجاری الزامات خاصی برای بسته بندی های محتوی نمونه های بیولوژیکی و یخ خشک دارند.	
آماده سازی نمونه <u>توجه:</u> BMA و PMA تا حدی به نور حساس هستند (بخش ارزیابی روش را مطالعه کنید). مراحل آماده سازی نمونه را در یک محیط با نور کم انجام دهید. سنجش های بیشتری نیاز نیست. ۳. یخ نمونه ها را در دمای اتاق آب نمایید. ۴. با دقت هم زده شود تا از همگن شدن ادرار اطمینان حاصل شود. ۵. ۴ میلی لیتر از ادرار را به محیط کشت درب دار سایز ۱۶×۱۵ mm یا بزرگتر منتقل نمایید. ۶. ۰/۵ میلی لیتر آب دیونیزه برای کمک به تجزیه جامدات اضافه کنید. ۷. ۰/۵ میلی لیتر از PMA/BMA دوتریوم دار ۳۰ نانوگرم بر میلی لیتر به محلول استاندارد داخلی اضافه نمایید. ۸. استخراج فاز جامد <u>توجه:</u> انجام همه مراحل SPE با استفاده از دستگاه خلا (همه جانبه) انجام شود. دبی نباید از ۱ میلی لیتر بر دقیقه بیشتر شود. کارتریج های SPE تا پایان مرحله ۸ نباید خشک شوند. برای استفاده از کارتریج SPE به توصیه های سازنده رجوع شود.	

آ. کارتریج SPE, C18 را با ۲ میلی لیتر استون بشویید.

ب. کارتریج SPE را با ۲ میلی لیتر از آب گرید HPLC متعادل کنید.

پ. ۵ میلی لیتر از ادرار را روی کارتریج بکشید و بارگیری نمایید.

ت. کارتریج را با ۲ میلی لیتر از آب گرید HPLC بشویید. هر گونه جمع شدگی مایع را تمیز کنید.

ث. برای خارج کردن آب از کارتریج، خلا ایجاد کرده یا افزایش دهید.

ج. آنالیت ها را ۳ مرتبه با ۳ میلی لیتر استون بشویید. همه استون استفاده شده را در تیوب ۱۵ میلی لیتری دارای درب محکم جمع آوری کنید.

۹. بمنظور خشک کردن عصاره (استخراج شده ها) ۹ میلی لیتر استون را به وسیله تهویه گردشی یا با استفاده از جاروی نیتروژن تبخیر نمایید.

۱۰. درب تیوب های پلاستیکی دارای عصاره های خشک شده را ببندید و در یخچال یا فریزر نگهداری کنید تا برای آنالیز کروماتوگرافی آماده شود.

۱۱. پیش از آنالیز کروماتوگرافی، عصاره را در ۱ میلی لیتر از فاز متحرک HPLC حل نمایید و نمونه را به ویال اتوسمپلر کهریایی HPLC منتقل نمایید.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱۲. با مخلوط کردن ۲ میلی لیتر از هر محلول ذخیره و رقیق کردن تا ۱۰۰ میلی لیتر با آب دیونیزه برای ساخت یک محلول با غلظت تقریبی ۴ میکروگرم بر میلی لیتر برای هر کدام، یک مخلوط استاندارد BMA/PMA آماده کنید.

۱۳. محلول های استاندارد BMA/PMA: برای تهیه ی محلول های BMA/PMA با غلظت های ۴، ۸، ۱۶، ۴۰، ۸۰، ۳۲۰ و ۴۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر محلول BMA/PMA با غلظت ۴ میکروگرم بر میلی لیتر در آب رقیق می شود.

۱۴. ۰/۵ میلی لیتر از هر محلول BMA/PMA حاصل از مرحله ۱۳ را با دقت به ویال اتوسمپلر جداگانه HPLC انتقال دهید. [۲، ۴، ۸، ۲۰، ۴۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ نانوگرم از هر آنالیت به هر ویال اتوسمپلر انتقال می یابد]

۱۵. ۰/۵ میلی لیتر از محلول اسپایک استاندارد داخلی دوتریوم دار (۳۰ نانوگرم بر میلی لیتر) به هر ویال اضافه شود. [به این طریق ۱۵ نانوگرم از استاندارد داخلی به هر ویال اتوسمپلر انتقال می یابد]

۱۶. به هر یک از ویال های استاندارد ۰/۱ میلی لیتر از محلول تعدیل ماتریکس کروماتوگرافی اضافه نمایید. توجه: این نمونه های استاندارد معادل ۰/۵ تا ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر نمونه های ادرار BMA/PMA هستند (۴ میلی لیتر حجم ادرار اصلی، استخراج شده و در هر ویال اتوسمپلر قرار داده شده است).

۱۷. یک نمونه خالی ادرار بدون آنالیت اسپایک شده آماده کنید؛ به تناوب، یک نمونه خالی با استفاده از ادرار جایگزین شده ی حاصل از مراحل ۱۶-۱۴ با بکاربردن ۰/۵ میلی لیتر ادرار اسپایک نشده یا جانشین در مرحله ۱۴ آماده کنید.

۱۸. با استفاده از محلول ذخیره آماده شده به صورت جداگانه، حداقل یک استاندارد کنترل کیفی از ادرار یا ادرار جانشین تقویت شده با BMA/PMA آماده کنید. یک سطح اسپایک معادل ۱۰ نانوگرم بر میلی لیتر پیشنهاد شده است و بیش از یک سطح می تواند در صورت نیاز استفاده شود.

سنجش

۱۹. دستگاه گاز کروماتوگرافی را براساس توصیه های شرکت سازنده و شرایط ارائه شده در صفحه ۱-۸۳۲۶ تنظیم کنید. یک سرنگ شستشوی ۵۰/۵۰ (v/v) استونیتیل/آب برای حذف carry-over نمونه به وسیله اتوسمپلر مورد نیاز است.

۲۰. دتکتور اسپکترومتری جرمی را روی مد پاسخگویی چندگانه (MRM) بر طبق توصیه های شرکت سازنده و شرایطی که در صفحه ۸۳۲۶-۱ تنظیم کنید. شرایط نمونه بطور مختصر در زیر آمده است:

جدول ۱- شرایط MS/MS با بکارگیری یونیزاسیون الکترواسپری منفی

Analyte	Precursor Ion	MS1 Resolution	Product Ion	MS2 Resolution	Dwell Time (msec)	Fragmentor Voltage	Collision Energy (volt)
d_5 -BMA	257	unit	128	unit	200	80	8
BMA	252	unit	123	unit	200	80	8
d_5 -PMA	243	unit	114	unit	200	80	8
PMA	238	unit	109	unit	200	80	8

۲۱. ۸ میکرولیتر از هر نمونه ی عصاره، استاندارد، استاندارد کنترل کیفی، و شاهد را تزریق کنید. کروماتوگرام های نمونه برای هر ترکیب در شکل ۱ شرح داده شده است.

۲۲. در کروماتوگرام ها مساحت پیک های دو آنالیت (BMA و PMA) و همچنین مساحت پیک ها را برای استانداردهای داخلی دوتریوم دار ($d_5 - BMA$ و $d_5 - PMA$) محاسبه کنید. مساحت پیک های آنالیت ها را بر مساحت پیک های استانداردهای داخلی دوتریوم دار تقسیم کنید.

۲۳. منحنی کالیبراسیون مساحت پیک استاندارد/مساحت استاندارد داخلی (نسبت محاسبه شده در مرحله ۲۲) را در مقابل غلظت معادل ادرار استانداردهای دو آنالیت آماده کنید.

محاسبات

۲۴. غلظت دو آنالیت را در عصاره های ادرار اصلی (۴ میلی لیتر نمونه) از روی منحنی های بدست آمده از مرحله ۲۳ تعیین کنید. نتایج می تواند بصورت ng/mL هر آنالیت در ادرار بیان شود.

ارزیابی روش

این روش با جزئیات توسط بهمیرارزیابی و توضیح داده شده است. یک خلاصه کلی از اطلاعات منتشر شده در زیر آمده است.

صحت و دقت:

سه مطالعه ریکاوری با بکاربردن ستون های متنوع در طی چندین روز صحت و دقت این روش را اثبات کرد. اولین مطالعه ریکاوری با استفاده از نمونه های ادرار تقویت شده روی سه بچ آزمایشگاهی جداگانه اجرا شد و اطلاعات آن در جدول ۲ ارائه شده است. متوسط ریکاوری برای دو آنالیت بین ۱۰۲ و ۱۰۶ درصد فراتر از ۴ سطح غلظت اسپایک شده بود. برای هر بچ سنجش آزمایشگاهی از سه نمونه در ۴ سطح غلظتی تشکیل شده بود. ریکاوری و دقت هر سطح (نمونه های $n=9$) در جدول شماره ۲ نمایش داده شده است. انحراف استاندارد نسبی (RSD) در محدوده ۲ تا ۵ درصد مشاهده شد. این اعداد صحت و دقت، مطابق پارامترهای تثبیت شده برای روش های تحلیل زیستی بود.

با استفاده از ادرار جانشین تقویت شده، آزمایش ریکاوری دوم روی سه بچ آزمایشگاهی جداگانه انجام شد. این اطلاعات در جدول شماره ۳ ارائه شده است. متوسط ریکاوری بین ۹۹ و ۱۰۹ درصد فراتر از سطوح غلظت های ۴ نمونه اسپایک بررسی شده بود. برای هر بچ نمونه آزمایشگاهی عبارت از سه نمونه در ۴ غلظت متفاوت بوده است. ریکاوری هر سطح (نمونه $n=9$) در جدول شماره ۳ نمایش داده شده است. همانطور که در ستون RSD جدول شماره ۳ دیده می شود، دقت برای مطالعه ریکاوری ادرار جانشین (جایگزین) بدتر بود. این پدیده به علت سطح بالاتر متوقف سازی یون در منبع الکترواسپری بود. این نتیجه بویژه در سطوح غلظتی اسپایک، پایین تر اعلام شده بود (۱ و ۲ نانوگرم بر میلی لیتر). بالاترین نتایج برای RSD ۹ نمونه ی تقویت شده در BMA با غلظت ۱ نانوگرم بر میلی لیتر، ۲۹ درصد بود. در حالیکه اعداد صحت به مقیاس استاندارد نزدیک بود مقادیر دقت در غلظت های پایین چنین چیزی را نشان نمی داد.

در این روش استفاده از جایگزین ادرار برای نمونه های کنترل کیفی توصیه نشده است.

در سومین مطالعه ریکاوری از نمونه های ادرار ۱۲ داوطلب بدون مواجهه (۶ سیگاری و ۶ غیرسیگاری) استفاده شد. اکثر نمونه های شرکت کننده ها سطح پایه برای هر دو BMA و PMA را داشت. همانطور که در جدول شماره ۴ نشان داده شده است. برای اسپایک معادل ۶ نانوگرم بر میلی

لیتر مجدداً صحت و دقت قابل قبول بدست آمد. ریکواری های اسپایک شخصی برای BMA در محدوده ۹۵ تا ۱۰۹ درصد و برای PMA در محدوده ۱۰۱ تا ۱۲۳ درصد بود (جدول ۴). هیچ مداخله گری در نمونه های اسپایک نشده نمونه های ۱۲ داوطلب مشاهده نشد. این مطالعه ۲ نکته مهم را ثابت کرد:

۱. در نمونه های اشخاص بدون مواجهه، مقادیر هر دو متابولیت می تواند یافت شود، که دلیل استفاده از استانداردهای آبدار در این مطالعه است.
۲. مهم است که وضعیت هایی مثل مصرف سیگای یا سایر مواجهه های غیر شغلی که می تواند مقادیر این متابولیت ها را افزایش دهد تعیین شود.

Linearity خطی بودن

همه ی منحنی های کالیبراسیون استفاده شده در طول پیشبرد این روش خطی بود و ضریب همبستگی ۰/۹۹ و بالاتر داشت. برای استخراج ۴ میلی لیتر ادرار محدوده غلظت معادل BMA و PMA ۵۰ تا ۰/۵ نانوگرم بر میلی لیتر بود. منحنی های کالیبراسیون در شروع و پایان همه یج های نمونه تعیین شد. انحراف شیب منحنی کالیبراسیون حداقل بود.

اختصاصی بودن

شرایط بهینه شده کروماتوگرافی بکار رفته در این روش، دتکتور اسپکترومتریک جرمی پشت سرهم (متوالی)، اختصاصی بودن روش را ثابت کرد و هیچ مداخله ی بزرگی مشاهده نشد. انتقال جرمی یون های BMA و PMA انتخاب شده در این روش، بالاترین پاسخ را داشتند و این یون ها یون های دختر غالب بودند.

Robustness استحکام

در مطالعات ریکواری از دو ستون C18، HPLC (زورباکس Rx-C18، تکنولوژی آجیلنت، سانتا کلارا کالیفرنیا آمریکا) از سازنده های یکسان ولی از قطعات (lot) متفاوت استفاده شد. در طول مطالعه های ریکواری دقت و صحت تغییری نکرد، بنابراین مشاهده شد که با عملکرد نرمال ستون C18، HPLC این روش تجدیدپذیر است. نتایج ریکواری نمونه های ادرار اسپایک شده با آنالیت افراد داوطلب نشان داد که روش صحیح است و بصورت قابل توجهی تحت تاثیر اختلافات ماتریکس نمونه ادرار افراد در طول استخراج آنالیت قرار نمی گیرد. مشخص شد که جانشین ادرار مخصوصاً در مقادیر پایین تر باعث مشکلاتی در دقت می شود که این مساله به افزایش در متوقف سازی یون های ادرار انسانی در منبع الکترواسپری نسبت داده می شود.

پایداری

پایداری نمونه ارزیابی شد که بر طبق آن یک مطالعه پایداری ۶ روزه روی محلول نمونه کروماتوگرافی پایانی برنامه ریزی شد BMA و PMA در ۸ درجه سانتی گراد (دمای اتو سمپلر) و در دمای اتاق در غیاب نور پایدار بودند. یک آزمایش پایداری در مقابل نور با نگهداری محلول در یک ویال شیشه ای روشن در دمای اتاق زیر نور پنجره برای ایجاد بدترین سناریوی ممکن انجام شد. بعد از یک روز نگهداری تحت نور پنجره در چنین شرایطی هنگامی که BMA و PMA با محلول هایی که با استاندارد های مرجع آماده شده بودند مقایسه شدند بترتیب مقادیر آزمایشگاهی متوسط (n=3) ۷۲ و ۷۵ درصد داشتند. بعد از ۳ روز از تماس با نور کاهش وسیعی مشاهده شد؛ مقادیر BMA آزمایشگاهی متوسط به ۹ درصد (n=3) سقوط کرد و PMA به ۱۶ درصد (n=3) کاهش یافت. بعد از ۶ روز از تماس با نور، هر دو آنالیت تقریباً بطور کامل تجزیه شدند. اگر چه در هر دو آنالیت از استانداردهای داخلی دوتریوم دار شده اشخاص استفاده شد برای اطمینان از پایداری نمونه در طول کروماتوگرافی نمونه، استفاده از ویال های اتو سمپلر شیشه ای کهربایی یا سایر وسایل کاهش دهنده ی تماس با نور توصیه شده است

محدوده

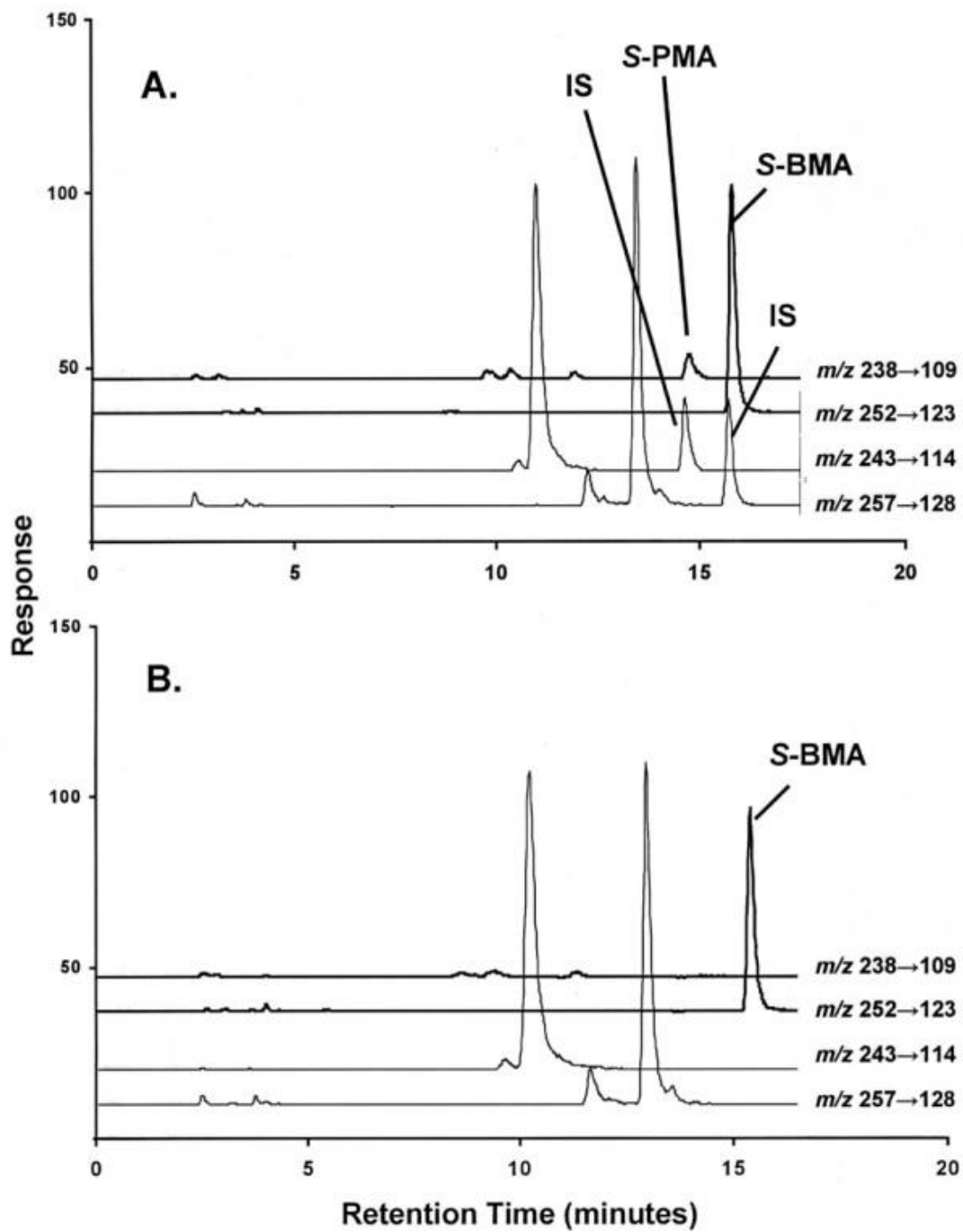
این روش باید برای تخمین BMA و PMA در ادرار انسان بین ۰/۵ تا ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر محدوده منحنی استاندارد دقیق در نظر گرفته شود. نمونه های در غلظت های بالاتر می تواند برای آنالیز به غلظت های بین این محدوده رقیق شود.

منابع

[1] ACGIH [2013]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org]. Date accessed: April 2014.

- [2] Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area [2013]. List of MAK and BAT values 2013; Maximum Concentrations and Biological Tolerance Values at the Workplace. DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. [http://www.dfg.de/en/dfg_profile/publications/senate_commissions/index.html#micro7535782]. Date accessed April 2014.
- [3] SUVA (Swiss National Accident Insurance Fund) [2013]. Protection de la santé au poste de travail. Valeurs limites d'exposition aux postes de travail. [https://www.suva.ch/]. Date accessed: April 2014.
- [4] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [http://www.dguv.de/ifa/GESTIS]. Date accessed: April 2014.
- [5] Boogaard PJ, Van Sittert NJ [1995]. Biological monitoring of exposure to benzene: A comparison between S-phenylmercapturic acid, trans, trans-muconic acid and phenol. *Occup Environ Med* 52:611-620.
- [6] Schettgen T, Musiol A, Kraus T [2008]. Fast determination of urinary S-phenylmercapturic acid and S-benzylmercapturic acid by column-switching liquid chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr B* 863:283-292.
- [7] FDA [2001]. Guidance for industry: Bioanalytical method validation, U.S. Food and Drug Administration, Rockville, MD. [http://www.fda.gov/downloads/Drugs/Guidances/ucm070107.pdf]. Date accessed April 2014.
- [8] Lovreglio P, Barbieri A, Carrieri M, Sabatini L, Fracasso ME, Doria D, Drago I, Basso A, D'Errico MN, Bartolucci GB, Violante FS, Soleo L [2010]. Validity of new biomarkers of internal dose for use in the biological monitoring of occupational and environmental exposure to low concentrations of benzene and toluene. *Int Arch Occup Environ Health* 83:341-356.
- [9] B'Hymer C [2011]. Backup data report for method no. 8326: S-benzylmercapturic acid and S-phenylmercapturic acid in urine.
- [10] B'Hymer C [2011]. Validation of an HPLC-MS/MS method for the determination of urinary S-benzylmercapturic acid and S-phenylmercapturic acid. *J Chromatogr Sci* 49:547-553.
- [11] Alwis KU, Blount BC, Britt AS, Patel D, Ashley DL [2012]. Simultaneous analysis of 28 urinary VOC metabolites using ultra high performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry (UPLC-ESI/MS-MS). *Anal Chim Acta* 750:152-160.
- [12] CDC [2007]. 2007 Guidelines for isolation precautions: Preventing transmission of infectious agents in healthcare settings. [http://www.cdc.gov/hicpac/2007IP/2007isolationprecautions.html]. Date accessed: April 2014.

نویسنده روش: کلیتون بهیمر PhD، ویرایش نهایی دیل شومیکر PhD



شکل ۱: کروماتوگرام های بدست آمده با استفاده از روش توضیح داده شده: (A) ادرار تقویت شده حاوی S-PMA ۱ نانوگرم بر میلی لیتر، S-BMA ۷,۲ نانوگرم بر میلی لیتر و ۳,۸ نانوگرم بر میلی لیتر از هر یک از استانداردهای داخلی دوتریوم دار (IS) و (B) ادرار تقویت نشده از بالا محتوی فقط مقادیر S-BMA ۶,۲ نانوگرم بر میلی لیتر.

جدول ۲: آزمایش ریکاوری مقادیر مختلف BMA و PMA ادرار

Analyte	Analyte added (ng/mL)	Mean concentration (ng/mL, n = 9)	Mean background corrected concentration (ng/mL, n = 9)	Average recovery (%)	Standard deviation (ng/mL)	%RSD ¹
BMA ²	1	7.43	7.18	103	0.37	5.0
BMA ²	2	8.44	8.18	103	0.19	2.3
BMA ²	8	14.6	14.2	103	0.32	2.2
BMA ²	30	38.2	36.2	106	0.94	2.4
PMA	1	1.02	1.00	102	0.05	4.9
PMA	2	2.10	2.00	105	0.09	4.3
PMA	8	8.23	8.00	103	0.27	3.3
PMA	30	31.9	30.0	106	0.65	2.0

توجه‌ها:

۱. RSD: درصد انحراف معیار نسبی

۲. ادرار مرجع غیر غنی شده دارای سطح پس زمینه ۶,۲ نانوگرم در میلی لیتر BMA و سطح قابل تشخیص PMA نبود. سه نمونه اسپایک مختلف در هر سطح آماده شد و در سه مرحله آزمایش مجزا آنالیز شد (۹ نمونه نهایی در هر مقدار اسپایک آنالیز شد) ستون C18 مشابه استفاده شد برای بچ های ۱ و ۲؛ دومین ستون C18 در آزمایش ۳ استفاده شد.

جدول ۳: ریکاوری های چندگانه BMA و PMA ادرار جانشین

Analyte	Analyte added (ng/mL)	Mean concentration (ng/mL, n = 9)	Average recovery (%)	Standard deviation (ng/mL)	%RSD ¹
BMA	1	1.07	107	0.31	29
BMA	2	2.13	106	0.34	16
BMA	8	8.31	104	0.53	6.4
BMA	30	30.7	102	0.76	2.5
PMA	1	1.09	109	0.27	25
PMA	2	1.98	99	0.16	7.9
PMA	8	7.96	100	0.48	6.0
PMA	30	31.1	104	0.91	2.9

توجه‌ها: RSD: درصد انحراف معیار نسبی

سه نمونه اسپایک مختلف در هر غلظت آماده شد و در سه مرحله آزمایش مجزا آنالیز شد (۹ نمونه نهایی در هر مقدار اسپایک آنالیز شد)

جدول ۴ – آزمایش ریکاوری BMA و PMA در افراد سیگاری و غیر سیگاری

Individual Sample	Background Level		Fortified Urine (background + 6 ng/mL)		Fortified Urine Recovery	
	BMA (ng/mL)	PMA (ng/mL)	BMA (ng/mL)	PMA (ng/mL)	BMA [ng/mL (percent)]	PMA [ng/mL (percent)]
Smoker 1	2.7	0.2	8.7	6.2	8.6 (99%)	6.5 (104%)
Smoker 2	28.3	0.3	34.3	6.3	34.7 (101%)	6.9 (108%)
Smoker 3	15.9	0.9	21.9	6.9	21.3 (97%)	7.9 (114%)
Smoker 4	5.7	0.3	11.7	6.3	11.6 (99%)	7.7 (121%)
Smoker 5	1.3	nd	7.3	6.0	6.9 (95%)	6.4 (106%)
Smoker 6	9.2	0.7	15.2	6.7	15.5 (102%)	7.0 (104%)
Mean	10.5	0.4	16.5	6.4	16.4 (99%)	7.1 (110%)
Non-smoker 1	0.3	nd	6.3	6.0	6.2 (98%)	6.2 (103%)
Non-smoker 2	7.1	nd	13.1	6.0	14.3 (109%)	7.4 (123%)
Non-smoker 3	6.8	nd	12.8	6.0	13.1 (102%)	6.8 (112%)
Non-smoker 4	23.3	nd	29.3	6.0	28.6 (97%)	6.3 (105%)
Non-smoker 5	4.7	nd	10.7	6.0	11.0 (103%)	6.3 (105%)
Non-smoker 6	7.2	nd	13.2	6.0	13.5 (102%)	6.1 (101%)
Mean	8.2	-	14.2	6.0	14.5 (102%)	6.5 (108%)

توجه: LOD تخمین زده شده تقریباً ۰/۲ نانوگرم بر میلی لیتر برای هر دو آنالیت بود. کمترین مقدار استاندارد برای هر دو آنالیت ۰/۵ نانوگرم بر میلی لیتر بود (مقادیر نزدیک LOD در یک شکل مشخص گزارش شد)

	شماره روش: ۸۳۲۴ تاریخ انتشار: ۱۲-۰۹-۲۰۱۴	۳-بروموپروپیونیک اسید در ادرار 3-BROMOPROPIONIC ACID in URINE
CAS: 590-92-1	RTECS: UE7875000	فرمول شیمیایی: C ₃ H ₅ BrO ₂ وزن مولکولی: 152.97
اسامی مترادف: بتا-بروموپروپیونیک اسید؛ ۲-کربوکسی اتیل بروماید ویژگی ها: جامد؛ d=1/48 در ۲۵۰ درجه سانتی گراد؛ نقطه ذوب ۵۸-۶۲ درجه سانتی گراد نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز مواجهه		
OSHA: ندارد		
NIOSH: ندارد		
سنجش روش سنجش: گاز کروماتوگرافی، طیف‌سنجی جرمی با رهگیری یون انتخاب شده (GC/MS-SIM) آنالیت: ترت-بوتیل دی متیل سیلان مشتق شده از ۳-بروموپروپیونیک اسید استخراج: استخراج مایع-مایع (LLE) حجم تزریق: ۰,۵ میکرولیتر، بدون تقسیم دما - تزریق: ۲۰۰ درجه سانتی گراد کالیبراسیون: آنالیت در ادرار کنترل شده؛ با استاندارد داخلی محدودده تشخیص: ۱۰۰-۲ میکروگرم بر میلی لیتر دقت نمونه بردار: تقریباً ۰/۰۱ میکروگرم بر میلی لیتر ستون: موئینه، سیلیس ذوب شده، ۱۰۰ درصد دی متیل-پولی سیلوکسان، (قطر داخلی) ۵۰m*۵/۲mm، ضخامت فیلم ۰/۳۳ μm آشکار ساز: طیف سنج جرمی با رهگیری یون انتخاب شده MS-SIM گاز حامل: هلیوم، جریان مداوم با دبی ۰/۸ میلی لیتر بر دقیقه دمای ستون: در شروع ۶۰ درجه، ۴ درجه بر دقیقه تا ۱۸۰ درجه، ۱۵ درجه بر دقیقه تا ۲۵۵ درجه، POST-RUN در ۲۷۰ درجه به مدت ۵ دقیقه دمای آشکار ساز: منبع ۲۳۰ درجه، QUADROPOLE ۱۵۰ درجه؛ تاخیر محلول ۱۵ دقیقه	نمونه برداری نمونه: ادرار حجم نمونه: ۱۵ میلی لیتر نگهدارنده: اضافه نشده است. پس از جمع آوری در یخچال نگهداری و یا فریز کنید روش انتقال نمونه: خنک یا منجمد با یخ یا یخ خشک حمل شود به محض رسیدن به آزمایشگاه منجمد شود. ماندگاری نمونه: حداقل بمدت ۳۰ روز در ادرار منجمد پایدار است. نمونه های شاهد: نمونه ادرار اشخاصی که تماس نداشته اند.	

احتیاط های ویژه	صحت
مراقبت های استاندارد همیشه باید در هنگام حمل مایعات زیستی و یا عصاره مایعات رعایت شود. در هنگام حمل نمونه های ادراری و مشتقات آن باید از دستکش های نیتریل یا لاتکس بدون پودر استفاده شود. اتیل استات و MTBSTFA قابل اشتعال اند پس با احتیاط حمل شود و در یک هود شیمیایی استفاده شوند. در هنگام حمل همه مواد شیمیایی توصیه های ایمنی لازم را بکار ببرید. تاریخ انقضا مواد باید بررسی شود.	محدوده مطالعه: جدول ۱ بایاس: ندارد دقت کلی: جدول ۱ صحت: ریکاوری کامل (۹۵ درصد) انجام شده به وسیله یک ادرار اسپایک، RSD کلی ۳/۱ درصد $\pm$ (جدول ۱)
کاربرد تری برومو پروپیونیک اسید (3-BPA) یکی از متابولیت های موش (رت) گزارش شده است و یکی از بیومارکرهای بالقوه انسانی برای تماس با ۱-برومو پروپان است. این روش مقدار 3-BPA آزاد را در ادرار اندازه گیری می کند. ۱-برومو پروپان بعنوان یک حلال صنعتی استفاده می شود. در یک مطالعه محدود 3-BPA در افراد در معرض تماس با مقادیر پایین ۱-برومو پروپان یافت نشد.	
مداخله گرها مشاهده نشد	
روش های دیگر این روش از یک روش توضیح داده شده توسط بیهمر و چپور و مطالعات بیشتر توسط ماتپاس و همکاران آمده است.	
تجهیزات ۱. گاز کروماتوگرافی با آشکارساز طیفسنجی جرمی، ستون، اتوسمپلر، جمع کننده اطلاعات (صفحه ۱-۸۳۲۴) ۲. بطری های پلی پروپیلن ۱۲۵ میلی لیتری با درپوش ۳. ترازوی آزمایشگاهی با دقت ± 0.0001 گرم ۴. خشک کن آزمایشگاهی با شوینده گاز نیتروژن ۵. هم زن تیوب-تست حلقوی ۶. گرم کن یا فر ۷. پیپت کننده اتومات با درپوش یکبار مصرف ۸. توزیع کننده پیپت تکراری (repeating pipet dispenser) یک لیتری ۹. تیوب ها، محیط های کشت با درپوش های محکم یکبار مصرف (۱۶x۱۰۰mm و ۱۶x۱۵۰mm)، با درپوش های پلی تترافلوئورو اتیلن ۱۰. کاردک فلزی ۱۱. فلاسک های حجمی ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی لیتری ۱۲. ویال های اتوسمپلر ۲ میلی لیتری، سیلانیزه، با درپوش و جداره ۱۳. قیف های شیشه ای ۱۴. پشم شیشه سیلانیزه ۱۵. پیپت های شیشه ای یکبار مصرف ۱۶. یخ خشک یا سرد کن چمدانی	مواد شیمیایی مصرفی ۱. استاندارد مرجع ۳-برومو پروپیونیک اسید (3-BPA) بصورت ۱ میلی گرم بر میلی لیتر محلول ذخیره در آب دیونیزه. در یخچال نگهداری شود. ۲. استاندارد مرجع ۳-کلرو پروپیونیک اسید (3-CPA) ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر در آب دیونیزه، محلول استاندارد داخلی، در یخچال نگهداری شود. ۳. اتیل استات، گرید HPLC یا بهتر ۴. N-متیل -N-(ترت-بوتیل دی متیل سیلیل) تری فلورو استامید (MTBSTFA) با ۱ درصد ترت -بوتیل دی متیل کلروسیلان (TBDMCS) ۵. سولفات منیزوم بدون آب، پودر شده گرید معرف ACS ۶. هیدروکلریک اسید غلیظ، گرید معرف ACS ۷. آب دیونیزه (ASTM نوع دو) ۸. نیتروژن تصفیه شده یا بهتر ۹. ادرار، بدون مواجهه

۲۴. با استفاده از یک محلول ذخیره ی جداگانه وزن شده و آماده شده ی 3-BPA حداقل ۲ سطح از استاندارد کنترل کیفی 3-BPA تقویت شده ادرار را آماده نمایید. یک سطح باید در ۲۵ در صد پایینی منحنی کالیبراسیون و یک سطح در ۲۵ در صد بالایی از منحنی کالیبراسیون باشد. بیش تر از دو سطح کنترل کیفی می توان استفاده کرد. نمونه های کنترل کیفی باید با همان بچ هایی آنالیز شوند که ۵ درصد از بچ های آنالیز نمونه را تشکیل می دهند.

۲۵. مقادیر کنترل کیفی باید در حدود $\pm 20\%$ در صد مقادیر اسپایک باشد. در غیر این صورت بچ باید از رده خارج شود و اطلاعات آن حذف شده و اقدامات اصلاحی قبل از آنالیز نمونه های بیشتر انجام شود.

۲۶. استخراج استات اتیل: همانطور که در بخش های آمه سازی نمونه طی مراحل ۹ تا ۱۷ شرح داده شده است نمونه های ادرار استاندارد اسپایک، نمونه های شاهد ادرار و استانداردهای کنترل کیفی آماده شود.

سنجش

۲۷. دستگاه گاز کروماتوگرافی را بر اساس توصیه های شرکت سازنده و شرایط ارائه شده در صفحه ۱-۸۳۲۴ تنظیم کنید.

۲۸. دتکتور جرمی انتخابی را روی حالت رهگیری یون های انتخابی برای یون های $m/z 211$ (حاصل از 3-BPA) و ۱۶۵ (حاصل از CPA) تنظیم کنید.

توجه: استفاده یا عدم استفاده از یونهای واجد شرایط در این روش در مقالات بحث شده است (۹).

۲۹. $0.5/\mu\text{g}$ میکرولیتر از هر نمونه استاندارد، شاهد و استاندارد کنترل کیفی به دست آمده از مراحل ۱۷ و ۲۶ را تزریق نمایید.

۳۰. مساحت پیک ترت - بوتیل دی متیل سیلان مشتق شده از 3-BPA و 3-CPA را در کروماتوگرام های استاندارد محاسبه نمایید.

۳۱. مساحت پیک حاصل از 3-BPA را بر پیک حاصل از 3-CPA در یک کروماتوگرام مشابه تقسیم کنید.

۳۲. یک منحنی کالیبراسیون خطی از مساحت پیک استاندارد/مساحت استاندارد داخلی در مقابل غلظت استاندارد برای 3-BPA آماده نمایید.

۳۳. مساحت پیک حاصل از 3-BPA و 3-CPA در باقیمانده کروماتوگرام ها اندازه گیری شود.

۳۴. در کروماتوگرام مشابه، مساحت پیک حاصل از 3-BPA بر مساحت پیک حاصل از CPA تقسیم شود.

محاسبات

غلظت 3-BPA در عصاره های ادرار اصلی (2 mL میلی لیتر نمونه) از منحنی بدست آمده از مرحله ۳۲ تعیین کنید. نتایج بدست آمده بصورت $\mu\text{g/mL}$ بیان می شود.

ارزیابی روش

این روش توسط بهیمر ارزیابی و توضیح داده شد و با جزئیات توسط بهیمر و چیور شرح داده شد. در زیر یک خلاصه کلی از اطلاعات منتشر شده داده می شود:

صحت و دقت

دو مطالعه ریکاوری با استفاده از ستون های GC چندگانه در چندین روز مختلف صحت و دقت این روش را اثبات کرد. اولین مطالعه ریکاوری روی سه بچ آزمایشگاهی جداگانه انجام شد و این اطلاعات در جدول 1A موجود است. متوسط ریکاوری برای سه نمونه ادرار اسپایک 3-BPA بین ۹۳ و ۹۸ در صد مشاهده شد. برای هر بچ سنجش آزمایشی متشکل از سه نمونه در سه سطح غلظت بود. ریکاوری هر سطح ($n=9$) در جدول 1A نشان داده شده است. در مطالعه ریکاوری دوم (اطلاعات نمایش داده شده در جدول 1B) نمونه های ادرار اسپایک برای ۲۰ داوطلب بدون سابقه مواجهه استفاده شد و ثابت شد که صحت روش (۹۵ درصد متوسط ریکاوری) و دقت آن ($2/5\%$ درصد انحراف معیار نسبی) است. هیچ مداخله گری در ۴ نمونه ی ادرار اسپایک نشده ۲۰ داوطلب بدون سابقه تماس مشاهده نشد. هر دو مطالعه ی ریکاوری ۴۷ نمونه اسپایک ادرار در غلظت های ۲، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر 3-BPA تولید کردند. دقت اعلام شده بصورت درصد انحراف معیار نسبی (RSD) روی ۲ میکروگرم بر میلی لیتر نمونه ریکاوری، در حد $5/7\%$ درصد بود ($n=9$). ریکاوری کلی ۹۵ درصد و RSD کلی $3/1\%$ درصد ($n=47$) بود.

خطی بودن

همه منحنی های استاندارد بکار رفته در این روش خطی بودند و ضریب همبستگی 0.98 و بالاتر داشتند. محدوده غلظت با نمونه ادرار ۲ میلی لیتری ۲۰۰ تا $0.1\text{ }\mu\text{g/mL}$ میکروگرم بر میلی لیتر 3-BPA در ادرار بود. منحنی های کالیبراسیون در شروع و پایان همه بچ های نمونه انجام شد؛ انحراف شیب منحنی کالیبراسیون قابل قبول بود.

اختصاصی بودن

شرایط کروماتوگرافی مطلوب پیش بینی شده برای این روش مورد آزمایش قرار گرفت تا ویژه باشد و مداخله گر مهمی نداشته باشد. برای افزایش اختصاصی بودن این روش استفاده از آشکار ساز اسپکترومتری جرمی مفید بود. یون $m/z211$ که بخاطر فراوانی بیشتر و چون این یون جزء ویژه برای TBDMS مشتق شده از 3-BPA بود برای رهگیری منحنی کالیبراسیون انتخاب شده بود در محاسبات استفاده شد. این یون یک یون ملکولی کمتر از گروه ترت- بوتیل، $m/z57$ (شکل ۱) است. به دلایل مشابهی یون $m/z165$ برای رهگیری TBDMS مشتق شده از 3-BPA و استاندارد داخلی استفاده شد. اسکن کامل طیف جرمی TBDMS در شکل شماره ۲ ارائه شده است. در شکل شماره ۳ یک کروماتوگرام برای ادرار خالی و ادرار اسپایک شده با 3-BPA و 3-CPA نشان داده شده است.

ROBUSTNESS (قدرت)

در طول مطالعات ریکاوری، ستون های HP-1 متعدد (۱۰۰ درصد دی متیل پلی سیلوکسان) با سری ساخت های مختلف استفاده شده است. دقت و صحت تحت تاثیر قرار نگرفت بنابراین بنظر می رسد که این روش با هر ستون موئینه HP-1 با عملکرد عادی تجدیدپذیر باشد. نتایج ریکاوری نمونه ادرار اسپایک شده با 3-BPA افراد نشان داد که روش صحیح است و بطور قابل توجهی تحت تاثیر اختلافات ماتریکس نمونه ادرار شخص در طول استخراج آنالیت قرار نمی گیرد.

پایداری

در هنگامی که پایداری نمونه ها بطور کامل ارزشیابی نشده بود یک محلول استاندارد ذخیره آبدار از 3-BPA که برای دو هفته در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شده بود وقتی با یک استاندارد 3-BPA تازه آماده شده مقایسه شد مقادیر ریکاوری کاملی نشان داد. بنظر می رسد که 3-BPA موجود در نمونه ادرار برای یک مدت زمان طولانی تر از ۲ ماه و یا بیشتر در ادرار منجمد پایدار باشد. مشاهده شده است که عصاره های نمونه مشتق شده در طول یک هفته پایدار هستند.

محدوده

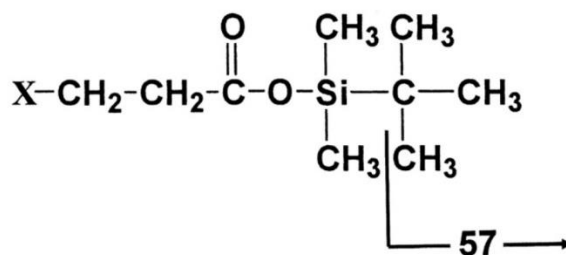
باید دقت شود که این روش برای تخمین 3-BPA در ادرار انسان در محدوده اعتبار روش $100 - 2 \mu g/ml$ صحیح می باشد.

منابع

- [1] ACGIH [2013]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org] Date accessed: April 2014.
- [2] Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area [2013]. List of MAK and BAT values 2013; Maximum Concentrations and Biological Tolerance Values at the Workplace. DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. [http://www.dfg.de/en/dfg_profile/publications/senate_commissions/index.html#micro7535782]. Date accessed April 2014.
- [3] SUVA (Swiss National Accident Insurance Fund) [2013]. Protection de la santé au poste de travail. Valeurs limites d'exposition aux postes de travail. [https://www.suva.ch/]. Date accessed: April 2014.
- [4] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [http://www.dguv.de/ifa/GESTIS]. Date accessed: April 2014.
- [5] US FDA [2001]. Guidance for industry: Bioanalytical method validation. U.S. Food and Drug Administration, Washington, DC. [http://www.fda.gov/downloads/Drugs/Guidances/ucm070107.pdf]. Date accessed April 2014.
- [6] B'Hymer C [2004]. 3-Bromopropionic acid in urine, Method 8324. Backup data report.
- [7] Jones AR, Walsh DA [1979]. The oxidative metabolism of 1-bromopropane in the rat. Xenobiotica 9(12): 763-772.
- [8] Mathias PI, Cheever KL, Hanley KW, Marlow KL, Johnson BC, B'Hymer C [2012]. Comparison and evaluation of urinary biomarkers for occupational exposure to spray adhesives containing 1-bromopropane. Toxicol Mech Methods 22(7): 526-532.

[9] B*Hymer C, Cheever KL [2004]. Development of a gas chromatographic test for the quantification of the biomarker 3-bromopropionic acid in human urine. J Chromatogr B 802: 361-366. [10] CDC [2007]. 2007 Guidelines for isolation precautions: preventing transmission of infectious agents in healthcare settings. [http://www.cdc.gov/hicpac/2007IP/2007isolationprecautions.html]. Date accessed: April 2013.

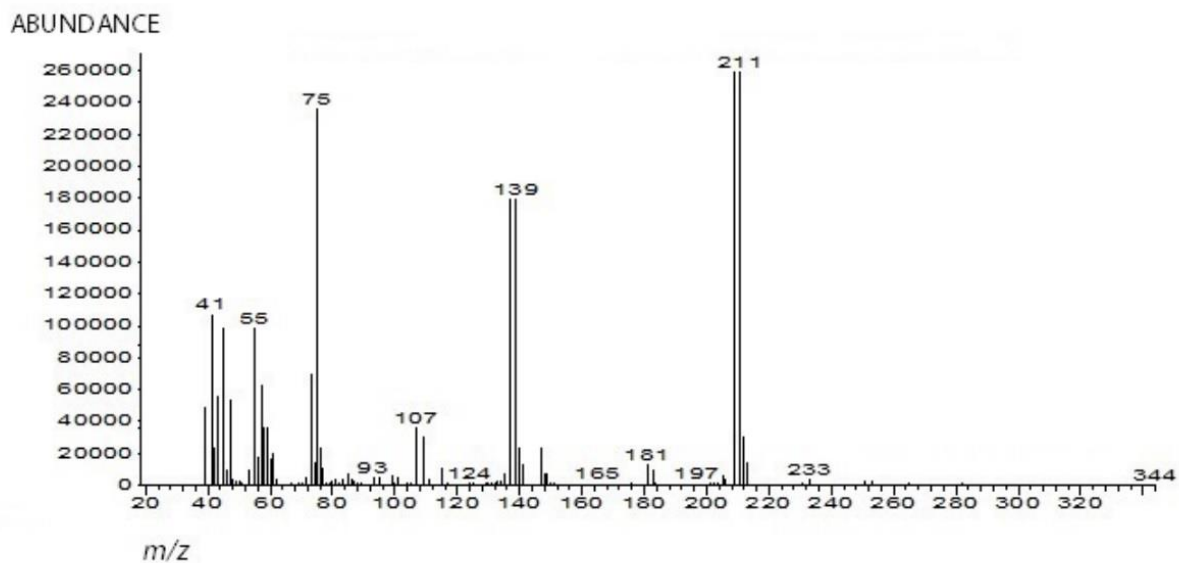
نویسنده روش: کلیتون بهیمر PhD، ویرایش نهایی دیل شومیکر PhD



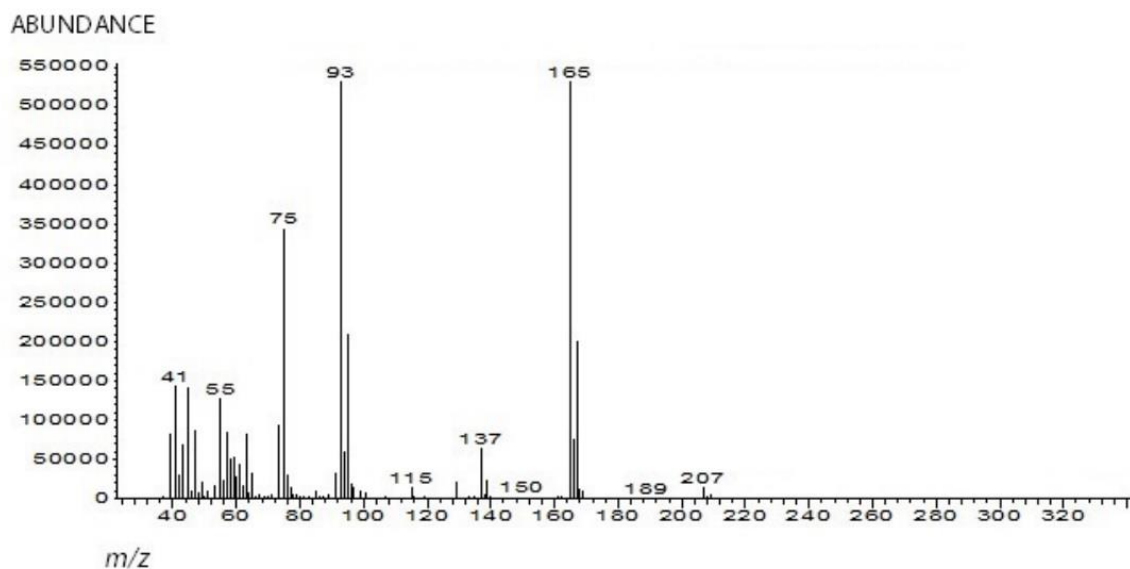
$\text{X} = {}^{35}\text{Cl}$, $m/z = 165$ or for ${}^{37}\text{Cl}$, $m/z = 167$.

$\text{X} = {}^{79}\text{Br}$, $m/z = 209$ or for ${}^{81}\text{Br}$, $m/z = 211$.

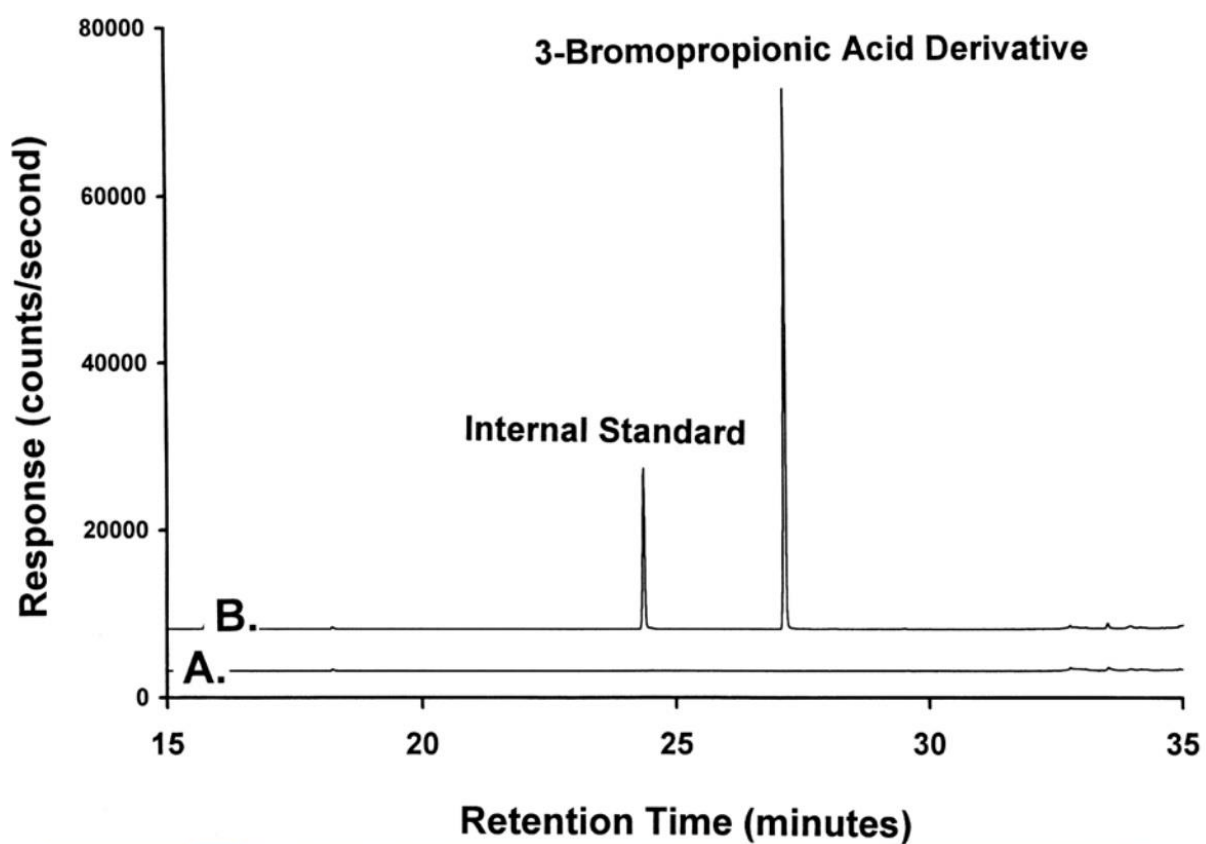
شکل ۱: یون اصلی برای رهگیری ترت-بوتیل دی متیل سیلان. این یون یک یون های ملکولی کمتر از گروه ترت-بوتیل، ($m/z=57$). یون های استفاده شده برای تعیین مقدار کمی استاندارد داخلی مشتق شده یون $m/z165$ و برای تری بروموپروپوینیک اسید مشتق شده یون $m/z211$ استفاده شد.



شکل 2a: طیف جرمی برای ۳-بروموپروپیونیک اسید، *t*-بوتیل دی میتیل سیلیل استر



شکل 2b: طیف جرمی برای ۳-کلوروپروپیونیک اسید، *t*-بوتیل دی میتیل سیلیل استر



شکل ۳: کروماتوگرام کلی یون (A) نمونه ادرار شاهد داوطلبان بدون مواجهه و (B) محلول ادرار اسپایک شده 3-BPA با غلظت ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر و 3-CPA با غلظت ۵ میکروگرم بر میلی لیتر بعنوان استاندارد داخلی. هیچ کداخله گری در گروه ۲۰ نفری داوطلبان بدون مواجهه مشاهده نشد.

Table 1. Recovery studies of 3-bromopropionic acid:
(A) multilevel recovery study of 3-BPA from spiked urine samples¹,
(B) recovery of 20 µg/mL 3-BPA spikes from individual urines of 20 non-exposed volunteers²
Note: Overall recovery of all samples was 95% and overall RSD was 3.1% (n = 47.)

(A)

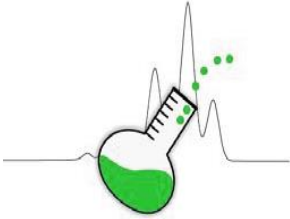
Spike level (µg/mL)	Mean 3-BPA recovered, (n = 9, µg/mL)	Average % Recovery	Standard Deviation (µg/mL)	% Relative Standard Deviation
2	1.91	96	0.11	5.7
10	9.32	93	0.13	1.4
50	48.9	98	0.36	0.7

(B)

Volunteer urine Spike level (µg/mL)	Mean 3-BPA recovered (n = 20, µg/mL)	Average % Recovery	Standard Deviation (µg/mL)	% Relative Standard Deviation
20	19.0	95	0.48	2.5

¹ Three different spiked urine samples were prepared at each level and chromatographed on three separate experimental trial runs (a total of nine samples at each spike level were analyzed.)

² All non-spiked specimens showed no 3-BPA derivative peak in the chromatograms.

		شماره روش: ۸۳۲۲ تاریخ انتشار: ۱۵-۰۴-۲۰۱۵
تری کلرواستیک اسید در ادرار TRICHLOROACETIC ACID IN URINE		
CAS:76-03-9	RTECS: AJ7875000	فرمول شیمیایی: $C_2HCl_3O_2$ وزن مولکولی: 163.39
اسامی مترادف: تری کلرواتانوئیک اسید، استو-کاستین ویژگی ها: جامد سفید رنگ، نقطه ذوب ۵۹,۱ درجه سانتی گراد؛ نقطه جوش ۱۹۸,۲؛ $d=1.61\text{ g/cm}^3$ نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز مواجهه OSHA: ندارد NIOSH: ندارد		
سنجش روش سنجش: گاز کروماتوگرافی با آشکارساز جذب الکترون (GC-ECD) آنالیت: تری کلرواستیک اسید (مشخص شده به عنوان متیل استر) کالیبراسیون: تری کلرو استیک اسید برای پوشش محدوده و مشتق شدن با نمونه ها، در آب آماده شود محدوده تشخیص: ۰,۰۸ میکرو گرم بر میلی لیتر (تری کلرواستیک اسید) حجم تزریق: ۱ میکرو لیتر؛ بدون شکاف برای ۳۰ ثانیه ستون: موئینه، سیلیس ذوب شده، ۶ درصد سیانو پروپیل فنیل، ۹۴ درصد دی متیل پلی سیلوکسان، $53.0 \times m75$ IDmm، فیلم ۳ میکرون آشکار ساز: جذب الکترون گاز حامل: هلیوم؛ ۳,۵ میلی لیتر بر دقیقه دما: تزریق؛ ۲۵۰ درجه سانتی گراد دما آشکارساز؛ ۳۰۰ درجه سانتی گراد اجاق (فر)؛ ۸۰ درجه سانتی گراد (برای ۳۰ ثانیه نگه داشته شود) ۸۰ تا ۱۸۰ درجه در ۲۰ درجه بر دقیقه؛ برای ۷ دقیقه نگه داشته شود		نمونه برداری نمونه: ادرار حجم نمونه: ۱۰ میلی لیتر روش انتقال نمونه: ادرار را فریز کرده داخل یخ خشک در ظروف عایق حمل شود ماندگاری نمونه: در دمای ۱۷- درجه سانتی گراد حداقل ۳۰ روز ماندگار است نمونه های شاهد: نمونه ادرار افراد تطابق یافته مواجهه نداشته

احتیاط های ویژه مراقبت های استاندارد همیشه باید در هنگام حمل مایعات زیستی و یا عصاره مایعات رعایت شود. در هنگام حمل نمونه های ادراری و مشتقات آن باید از دستکش های نیتریل یا لاتکس بدون پودر استفاده شود. استیک اسید، استون، تولوئن و متانول قابل اشتعال اند پس با احتیاط حمل شود و در یک هود شیمیایی استفاده شود. در هنگام حمل همه مواد شیمیایی توصیه های ایمنی لازم را بکار ببرید. تاریخ انقضای معرف ها باید بررسی شود. EPA (آژانس حفاظت محیط زیست) TCAA را بعنوان سرطانزای شناخته شده برای موش و با امکان سرطانزا بودن برای انسان معرفی کرده است.	صحت محدوده مطالعه: ۰/۹ تا ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر (بعنوان تری کلرواستیک اسید) بایاس: ۰/۰۱۱۳ دقت کلی: ۰/۰۳۶۵۶ صحت: ۷/۵ درصد
کاربرد این روش می تواند برای تشخیص تری کلرواستیک اسید (TCAA) در نمونه های ادرار بکار رود. TCAA یکی از متابولیت های تشخیص داده شده بعد از تماس با ترکیبات کلرینه (ترکیبات لیست شده در بالا) و آب آشامیدنی آلوده است.	
مداخله گرها در روش آزمایشگاهی چاپ شده مشاهده نشده است (بخش ارزیابی روش مشاهده شود). TCAA یک متابولیت غیر اختصاصی برای چندین ترکیب است. مقدار TCAA ادراری می تواند بیانگر تماس با یکی یا همه آنها باشد. سابقه TCAA در ۷۶ درصد نمونه های ادرار جمعیت عمومی آمریکا با غلظت متوسط ۳,۳ میکروگرم بر لیتر (تقریباً ۳۰۰ بار پایین تر از محدوده این روش) مشاهده شد.	
روش های دیگر روش های زیادی برای تشخیص TCAA در ادرار وجود دارد. مرکز ملی بهداشت محیط زیست / مرکز کنترل و جلوگیری از بیماری (NCEH/CDC) یک روش دارد که گرانتر است ولی به مراتب حساس تر است. این روش بر اساس روش اودانل با کمی تغییر بنا شده است.	
تجهیزات ۱. تیوب های سانتریفیوژ، پلی پروپیلنی، تا 15ml، با کلاهک پیچشی یا سایر ظروف مناسب برای جمع آوری نمونه و ذخیره سازی ۲. گاز کروماتوگراف با آشکارساز جذب الکترون، اتوسمپلر، سیستم جمع آوری و ستون (صفحه ۱-۸۳۲۲) ۳. سرنگ های میکرولیتری در اندازه های مختلف ۴. فلاسک های حجمی شیشه ای، اندازه های مختلف ۵. پیپت کننده های قابل تنظیم با سری های پلاستیکی یکبار مصرف ۶. ۱-۱۰ میلی لیتر ۷. پیپت های انتقال پاس تور یکبار مصرف ۱۵ و ۲۳ سانتی متر ۸. تیوب های کشت، ۱۰×۱۳ میلی متر، با درپوش های PTFE-Lined ۹. هم زن های حلقوی ۱۰. پشم شیشه ۱۱. ویال های اتوسمپلر، شیشه ای ۲ میلی لیتری با درپوش ۱۲. فر با قابلیت نگهداری دما در ۶۰ درجه سانتی گراد	مواد شیمیایی مصرفی ۱. سدیم تری کلرواستات با خلوص ۹۷ درصد یا بالاتر (-CAS 650-51-1) ۲. محلول بورون - تری فلوراید - متانول ۱۴ درصد ۳. تولوئن، گرید معرف ACS یا بهتر ۴. سولفات سدیم بدون آب، گرانوله؛ گرید معرف یا بهتر ۵. استیک اسید، منجمد، گرید معرف یا بهتر ۶. استون، گرید معرف یا بهتر ۷. متانول، گرید معرف یا بهتر ۸. هلیوم خالص شده ۹. نیتروژن با خلوص بالا یا با درصد خلوص خیلی بالا یا P5 ۱۰. آب، ASTM نوع ۲ محلول ها ۱. ۱:۳ استیک اسید منجمد: آب دیونیزه ۲. ۱:۱ استون: متانول

نمونه برداری

۱. حداقل ۱۰ میلی لیتر از ادرار در تیوب های پلی پروپیلن ۱۵ میلی لیتری یا سایر ظروف مناسب جمع آوری شود.
- توجه: بخاطر نیمه عمر نسبتاً طولانی TCAA، ACGIH نمونه برداری در پایان شیفت کاری در پایان هفته کاری را توصیه می کند.
۲. نمونه ادرار را فریز کنید و در یخ خشک داخل ظرف ایزوله (عایق) حمل کنید.
- توجه: حمل کننده های تجاری الزامات خاصی برای بسته بندی های حاوی نمونه های بیولوژیکی و یخ خشک دارند.

آماده سازی نمونه

۳. یخ نمونه ها را در دمای اتاق آب نمایید و کاملاً هم بزنید.
۴. ۲۰۰ میکرولیتر از نمونه ادرار را در یک تیوب کشت شیشه ای ۸ میلی لیتری با یک درپوش PTFE-Lined قرار دهید.
۵. ۵/۵ میلی لیتر بورون تری فلوئوراید ۱۴ درصد در متانول اضافه کنید. درپوش را بگذارید و هم بزنید.
۶. در داخل فر (اجاق) در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱/۵ ساعت (حداکثر ۲/۵ ساعت) گرما دهید.
۷. در دمای اتاق سرد کنید و ۲ میلی لیتر تولوئن اضافه نمایید.
۸. به مدت ۱ دقیقه چرخانیده و یا بشدت تکان داده شود.
۹. بعد از اینکه لایه ها جدا گردید، لایه تولوئن بالایی را به ستون خشک کننده محتوی سولفات سدیم بدون آب منتقل کنید. ستون های خشک کننده در یک پیپت پاستور ۱۵ سانتی متری دارای یک دربند پشم شیشه و تقریباً ۲۰۰ تا ۳۰۰ میلی گرم سولفات سدیم بدون آب برای تشکیل یک بستر با ضخامت ۱ سانتی متر آماده شوند.
۱۰. جداسویه را در یک ویال ۲ میلی لیتری GC جمع آوری کنید و درب ویال را ببندید.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱۱. یک محلول ذخیره با توزین دقیق مقدار مشخصی از سدیم تری کلرواستات در یک فلاسک حجمی تهیه کنید. یک حجم مشخصی از آب دیونیزه اضافه نمایید و هم بزنید. وزن سدیم تری کلرواستات با ضرب کردن در ۰/۸۸۱۴ به TCAA تبدیل کنید. (حاصل تقسیم وزن مولکولی TCAA به وزن مولکولی سدیم تری کلرواستات عدد ۰/۸۸۱۴ است). بعنوان مثال ۳۴ میلی گرم از سدیم تری کلرواستات در یک فلاسک ۱۰ میلی لیتری، یک محلول ذخیره ۳ میلی گرم بر میلی لیتر می سازد که می تواند برای آماده سازی استانداردهای کالیبراسیون استفاده شود.
- توجه: برای همه فازهای این روش و همچنین در آماده سازی استانداردها بجای تری کلرواستیک اسید از سدیم تری کلرواستات استفاده شد. سدیم تری کلرواستات بسیار نم گیر است درحالیکه نمک آن بسیار کمتر است.
۱۲. از طریق رقیق سازی پشت سر هم، استانداردهای کالیبراسیون (کاری) را برای پوشش دادن محدوده آزمایشگاهی آماده کنید. محدوده غلظت پیشنهاد شده برای استاندارد کالیبراسیون ۰/۸ تا ۳۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر است. ۲۰۰ میکرولیتر از استاندارد کالیبراسیون را برداشت کرده و مراحل ۴ تا ۱۰ را انجام دهید.
۱۳. زمان ماند را برای آنالیت تعیین کنید.
۱۴. حداقل یک نمونه ادرار بلنک بدون آنالیت (analyte spike) برای شناسایی اینکه آیا منبع (ادرار خالی) حاوی هیچ مقدار قابل شناسایی از TCAA نیست، آماده کنید.
۱۵. حداقل دو سطح از اسپایک کنترل کیفی TCAA آماده شود، نمک سدیم با هر بچ آنالیز، آنالیز خواهد شد. این دو سطح باید ۱۰ برابر حد تعیین مقدار (LOQ) و ۲۰۰ برابر LOQ باشد، اما می تواند قابل تنظیم باشد تا برای پیش بینی سطوح تنظیم نمونه ها مناسب تر باشد. نمونه های کنترل کیفی باید با هر بچی (batch) که ۱۰ درصد از بچ های نمونه را تشکیل می دهد آنالیز شود.
۱۶. باید مقادیر کنترل کیفی بین $\pm 20\%$ درصد مقادیر اسپایک باشد در غیر اینصورت بچ بعنوان خارج از کنترل در نظر گرفته می شود و اطلاعات بچ حذف می شود و اقدامات اصلاحی قبل از آنالیز نمونه های بیشتر انجام می شود.
۱۷. کالیبراسیون روزانه با حداقل ۶ استاندارد (کاری) کالیبراسیون مایع، محدوده غلظت قابل انتظار نمونه ها را پوشش می دهد.

سنجش

اقدام احتیاطی: محلولهای شستشوی سرنگ: تولوئن از برخی از نمونه های ادرار موادی را استخراج خواهد کرد که می تواند گهگاهی باعث انسداد سرنگ و خطای تزریق شود؛ مگر اینکه سرنگ پس از هر تزریق با محلولهای زیر شسته شود.

محلول شستشوی اول: استیک اسید یخ زده: آب دیونیزه با نسبت ۳:۱

محلول شستشوی دوم: استون: متانول با نسبت ۱:۱

۱۸. دستگاه گاز کروماتوگرافی را بر اساس توصیه های شرکت سازنده و شرایط ارائه شده در صفحه ۱-۸۳۲۲ تنظیم کنید. براساس شرایط کروماتوگرافی لیست شده زمان ماند متیل استر TCAA ۸/۸۷ دقیقه بود.

۱۹. همه نمونه های استاندارد، نمونه های بلنک و نمونه های کنترل کیفی را تزریق نمایید.

۲۰. محاسبه مساحت پیک یا ارتفاع پیک توصیه شده است.

توجه: اگر مساحت پیک یا ارتفاع پیک نمونه از بلندترین پیک استاندارد کالیراسیون بیشتر باشد با تولوئن رقیق کرده و دوباره آنالیز نمایید. ضریب رقیق سازی مناسب در محاسبات بکار ببرید.

۲۱. با استفاده از پاسخ های دستگاه (معمولا مساحت پیک) منحنی کالیراسیون را بصورت استانداردها در مقایسه با غلظت، آماده نمایید. ساده ترین روش که به اندازه کافی داده ها را شرح می دهد باید استفاده شود. در فرآیند آنالیز نتایج همچنین یک مدل خطی (اکثرا مشابه ۱ برابر وزنی بدلیل محدوده منحنی کالیراسیون) یا مربعی می تواند استفاده شود. منحنی استاندارد باید یک ضریب تعیین (r^2) مساوی یا بزرگتر ۰/۹۸ داشته باشد تا برای استفاده قابل قبول باشد. بعلاوه هنگامی که هر استاندارد در منحنی کالیراسیون قرار می گیرد (plugged back)، مقدار اندازه گیری شده باید بین $\pm 20\%$ درصد مقدار قابل انتظار باشد.

محاسبات

۲۲. با استفاده از پاسخ هر نمونه و منحنی کالیراسیون تهیه شده در مرحله ۲۱، غلظت TCAA را بصورت $\mu g/ml$ یا mg/L تعیین کنید. هر فاکتور رقیق سازی که استفاده شده را بکار ببرید.

توجه: اگر مقدار کراتینین در دسترس است، میتوان غلظت را بصورت $\mu g/g$ کراتینین گزارش کرد.

ارزیابی روش

این روش در محدوده ۳۰-۰/۹ میکروگرم بر میلی لیتر ارزیابی شد. این محدوده ۳، ۱۰، ۳۰ و ۱۰۰ برابر LOQ تخمینی را پوشش می دهد. در هر سطح غلظت ۶ تکرار آماده و آنالیز شد. متوسط ریکواری هر سطح غلظت ۹۴/۸ درصد (۳ برابر LOQ) ۱۰۲/۳ درصد (۱۰ برابر LOQ) ۱۱۰/۴ (۳۰ برابر LOQ) و ۹۷/۱ (۱۰۰ برابر LOQ) بود. ریکواری ها به وسیله مقایسه مایعات اسپایک با مایعات مشتق شده استاندارد (استانداردها در آب دیونیزه آماده شدند) تعیین شدند. در طول آزمایش در یک آزمایشگاه مستقل محدوده بالای غلظت ها تا ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر گسترش یافت. ۵ نمونه در این غلظت آنالیز شد و متوسط ریکواری ۱۰۵ درصد بود صحت کلی (OVERALL) محاسبه شده ۷/۵، بایاس ۰/۱۱۳ و دقت کلی ۰/۳۶۶ بود. با استفاده از آنالیز یک سری از استانداردهای اسپایک مشتق شده، با مطابقت دادن اطلاعات با منحنی مربعی (درجه دوم)، حد آستانه تشخیص (LOD) و LOQ تعیین شدند. سپس بر طبق روش بورکارت تخمین زده شدند.

یک مطالعه طولانی مدت، پایداری ذخیره سازی در مقادیر ۳۰، ۱۰ و ۱۰۰ برابر LOQ انجام شد. نمونه های ادرار با تری کلرواستات اسپایک شد و در دمای ۱۷- درجه سانتی گراد برای ۷، ۱۴، ۲۱، ۳۰ و ۴۶ روز ذخیره سازی شده و سپس آنالیز شد. ریکواری های ۳۰ و ۴۶ روزه همگی بیشتر از ۹۰ درصد بودند. در طول آزمایش انجام شده توسط آزمایشگاه مستقل (USER CHECK) پیک های جابجایی مزاحم گسترده از ماتریکس ادرار مشاهده شد. آزمایشگاه دریافت که بالا بردن دمای نهایی برنامه GC به ۲۴۰ درجه سانتی گراد (بجای ۱۸۰ درجه) و افزایش زمان ماند به ۱۰ دقیقه (بجای ۷ دقیقه) مشکلات حمل و جابجایی را کاهش داده و باعث دقت و صحت اندازه گیری پیک می شود. این برنامه GC تعدیل شده اکنون ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۳۰ ثانیه، گرما دادن تا ۲۴۰ درجه بصورت ۲۰ درجه در دقیقه و نگه داشتن آن به مدت ۱۰ دقیقه است. همچنین یک مجموعه از شرایط میتواند استفاده شود.

توجه: در حالیکه دقت و صحت کلی برای نمونه های user check در محدوده های قابل قبول بودند، در ۱۰ درصد نمونه ها نتایج نادرست هم وجود داشت. هیچ دلیلی برای این خروجی ها پیدا نشد و امکان تزریق دوباره یا استخراج دوباره یا آنالیز دوباره وجود نداشت.

برای بهبود اعتماد افراد استفاده کننده از نتایج بدست آمده از این روش، پیشنهاد می شود بصورت تصادفی ۲۰-۱۰ درصد نمونه ها دوباره آنالیز شوند و بصورت تصادفی ۲۰-۱۰ درصد نمونه ها دوباره تزریق شوند. اگر این روش جاری انجام شد و هیچ مشکلی یا نتایج نادرستی ثبت نشد این توصیه ها می تواند کاهش یابد یا نادیده گرفته شود.

منابع

- [1] ACGIH [2014]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org] Date accessed May 2014.
- [2] Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area [2014]. List of MAK and BAT values 2014; Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft. [http://online.library.wiley.com/book/10.1002/9783527682027] Date accessed January 2015.
- [3] SUVA (Swiss National Accident Insurance Fund) [2013]. Protection de la santé au poste de travail. Valeurs limites d'exposition aux postes de travail. 3rd Ed. [https://www.suva.ch/] Date accessed May 2014.
- [4] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS> Date accessed January 2015.
- [5] CRC Handbook of Chemistry and Physics [2013]. 94th Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL.
- [6] Wickman DC, Perkins JB, Reynolds JM [2012]. Backup data report for trichloroacetic acid in urine, ALS Environmental (formerly DataChem Laboratories Inc.) under NIOSH contract CDC-200-2001-08000.
- [7] O'Donnell GE, Juska A, Geyer R, Faiz M, Stalder S [1995]. Analysis of trichloroacetic acid in the urine of workers occupationally exposed to trichloroethylene by capillary gas chromatography. J Chromatogr A 709:313-317.
- [8] Bernauer U, Birner G, Dekant W, Henschler D [1996]. Biotransformation of trichloroethylene: Dosedependent excretion of 2,2,2-trichloro-metabolites and mercapturic acids in rats and humans after inhalation. Arch Toxicol 70:338-346.
- [9] Raaschou-Nielsen O, Hansen J, Christensen JM, Blot WJ, McLaughlin JK, Olsen JH [2001]. Urinary concentrations of trichloroacetic acid in Danish workers exposed to trichloroethylene, 1947-1985. Am J Ind Med. 39:320-327.
- [10] Vartiainen T, Pukkala E, Rienoja T, Strandman T, Kaksonen K [1993]. Population exposure to triand tetrachloroethylene and cancer risk: Two cases of drinking water pollution. Chemosphere, 27(7):1171-1181.
- [11] Kuklenyik Z, Ashley DL, Calafat AM [2002]. Quantitative detection of trichloroacetic acid in human urine using isotope dilution high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. Anal Chem 74(9):2058-2063.
- [12] Calafat AM, Kuklenyik Z, Caudill SP, Ashley DL [2003]. Urinary levels of trichloroacetic acid, a disinfection by-product in chlorinated drinking water, in a human reference population. Environ Health Perspect 111:151-154.
- [13] Delinsky AD, Bruckner JV, Bartlett MG [2005]. A review of analytical methods for the determination of trichloroethylene and its major metabolites chloral hydrate, trichloroacetic acid and dichloroacetic acid. Biomed Chromatogr 19:617-639.
- [14] ASTM [2011]. ASTM D1193, Standard specification for reagent water. ASTM International, West Conshohocken, PA. [www.astm.org] Date accessed: April 2013. DOI 10.1520/D1193-06R11.
- [15] CDC [2007]. 2007 Guidelines for isolation precautions: Preventing transmission of infectious agents in healthcare settings. [http://www.cdc.gov/hicpac/2007IP/2007isolationprecautions.html] Date accessed: April 2013.
- [16] US EPA [2011]. Trichloroacetic acid (CASRN 76-03-9). United States Environmental Protection Agency. [www.epa.gov/iris/subst/0655.htm] date accessed April 7, 2014.
- [17] Burkart JA [1986]. General procedures for limit of detection calculations in the industrial hygiene chemistry laboratory. Appl Ind Hyg 1(3):153-155

نویسنده روش: دن سی ویکمن و جیمز بی پرکینز

	آزبست (کریزوتایل) ASBESTOS, CHRYSOTILE by XRD	شماره روش: ۹۰۰۰ تاریخ انتشار: ۲۰۱۵-۱۰-۲۰
CAS: 12001-29-5 RTECS: CI6478500	Mg₃ Si₂ O₅(OH)₄ فرمول شیمیایی: وزن مولکولی: ۲۸۳~	
اسامی مترادف: کریزوتایل ویژگی ها: جامد؛ مواد معدنی فیبری؛ در ۵۸۰ درجه سانتیگراد تبدیل به فوستریت؛ واکنش پذیری با اسیدها؛ بالای ۳۰۰ درجه سانتی گراد آب را از دست می دهد نوع ارزیابی: کامل استاندارد EPA (بالک): ۱ درصد وزنی		
سنجش روش سنجش: پراش پودر پرتو ایکس آنالیت: کریزوتایل آماده سازی: زیر نیتروژن مایع آسیاب کنید. غربال مرطوب از طریق الک ۱۰ میکرومتری رسوب: ۵ میلی گرم گرد و غبار روی فیلتر غشایی نقره ای ۰,۴۵ میکرومتر XRD: لوله اشعه ایکس هدف مسی. بهینه سازی برای شدت؛ شکاف ۱ درجه؛ شدت یکپارچه با تفریق پس زمینه کالیبراسیون: سوسپانسیون های آزبست در ۲-پروپانول محدوده تشخیص: ۱ تا ۱۰۰ درصد آزبست LOD تخمینی: ۰,۲ درصد آزبست در تالک و کلسیت. ۰,۴ درصد آزبست در جاذب های سنگین اشعه ایکس مانند اکسید آهن دقت نمونه بردار: ۰,۰۷ (۵ تا ۱۰۰ درصد آزبست)؛ ۰,۱۰ (در ۳ درصد آزبست)؛ ۰,۱۲۵ (در ۱ درصد آزبست)	نمونه برداری نمونه بالک: ۱ تا ۱۰ گرم روش انتقال نمونه: برای جلوگیری از فرار آزبست، محکم مهر و موم کنید ماندگاری نمونه: به طور نامحدود نمونه های شاهد: لازم ندارد	
احتیاط های ویژه آزبست، یک ماده سرطان زا برای انسان، باید در یک هود نگهداری شود. ۲-پروپانول قابل اشتعال است.	صحت محدوده مطالعه: ۱-۱۰۰ درصد د رتالک بایاس: در صورت وجود یکنواختی در سایز ذرات استانداردها و نمونه ها ناچیز است. مطابق با اندازه ذرات دقت کلی: نا مشخص بستگی به ماتریکس و غلظت دارد صحت: ۱۴± تا ۲۵± درصد	

کاربرد

تجزیه و تحلیل درصد آزبست کریزوتیل در نمونه های بالک

مداخله گر ها

آنتیگوریت (سرپانتین عظیم)، کلریت، کائولینیت، بمنتیت و برا شیت تداخل دارند. فلور سانس و جذب اشعه ایکس با برخی از عنا صر یک مشکل است. فلور سانس را می توان با یک پراش پرتو تک رنگ دور زد و جذب در این روش تصحیح می شود.

روش های دیگر

این روش NIOSH P&CAM 309 است و چون حساسیت برای نمونه های هوا کافی نیست فقط برای نمونه های بالک استفاده می شود. یک روش تست EPA برای تعیین آزبست در نمونه های عایق بالک مشابه این روش است. روش NIOSH 7400 یک روش شمارش نوری برای فیبرهای هوا برد در نمونه های فردی است. روش های NIOSH ۷۴۰۲ (آزبست با میکرو سکوپ الکترونی عبوری) و ۹۰۰۲ (آزبست با میکروسکوپ نور قطبی شده) نیز برای شناسایی مثبت آزبست استفاده می شود.

تجهیزات

مواد شیمیایی مصرفی

- | | |
|---|--|
| ۱. ویال پلاستیکی (برای نمونه فله). | ۱. کریزوتایل، مواد مرجع گواهی شده. |
| ۲. آسیاب فریزر، خنک شده با نیتروژن مایع، آسیاب ویال و استخراج کننده | ۲-۲. پروپانول. |
| ۳. حمام اولتراسونیک. | ۳. خشک کننده. |
| ۴. الک، ۱۰ میکرومتر، برای الک مرطوب. | ۴. چسب یا نوار برای محکم کردن فیلترهای نقره ای به هولدرهای XRD |
| ۵. فیلترها، پلی کربنات، ۱۰، میکرومتر، ۳۷ میلی متر. | |
| ۶. دستگاه فیلتراسیون و فلاسک خلاء با بازوی جانبی دارای فیلتر نگهدارنده ۲۵ و ۳۷ میلی متری. | |
| ۷. فر، خشک کردن، ۱۱۰ درجه سانتیگراد. | |
| ۸. ترازوی آزمایشگاهی، با قابلیت خواندن تا ۰,۰۱ میلی گرم. | |
| ۹. بشر، بشر مدرج، ۵۰ میلی لیتر، با پوشش شیشه ساعت. | |
| ۱۰. فیلترها، غشای نقره ای، قطر ۲۵ میلی متر، اندازه منافذ ۰,۴۵ میکرومتر | |
| ۱۱. خشک کن. | |
| ۱۲. بطری شیشه ای ۱ لیتری، با درب شیشه ای | |
| ۱۳. بطری شستشوی پلی اتیلنی | |
| ۱۴. همزن مغناطیسی. | |
| ۱۵. پراش سنج پودر اشعه ایکس با تیوب مس هدف لوله اشعه ایکس و آشکارساز سوسوزن. | |
| ۱۶. نمونه مرجع (میکا، سنگ آرکانزاس یا استاندارد پایدار دیگر) برای عادی سازی داده ها. | |
| ۱۷. پیپت و فلاسک حجمی. | |

نمونه برداری

۱. چند گرم از گردوغبار مورد تجزیه و تحلیل را در یک ویال پلاستیکی قرار دهید، ویال را محکم ببندید و در یک کارتن پر شده حمل کنید.

آماده سازی نمونه

۲. حدود ۰.۵ گرم از گردوغبار نمونه را در یک ویال آسیاب قرار دهید و در آسیاب خنک شده با نیتروژن مایع به مدت ۲ دقیقه تا ۱۰ دقیقه آسیاب کنید.
۳. گردوغبار زمین را با استفاده از یک الک ۱۰ میکرومتری و ۲-پروپانول بصورت خیس الک کنید. گردوغبار را روی الک قرار دهید و الک را مستقیماً در حمام اولتراسونیک یا در یک ظرف پهن در حمام قرار دهید. برای پوشاندن گردوغبار از ۲-پروپانول کافی استفاده کنید (اگر از ظرفی که حاوی ۲-پروپانول است استفاده می شود، آب را در حمام قرار دهید). جهت الک کردن گردوغبار اولتراسونیک را بکار ببرید.
- توجه:** ممکن است مدتی طول بکشد تا چندین میلی گرم گردوغبار بدست آید. دوره های گرم کردن و سرد کردن ۲-پروپانول است و ممکن است مورد نیاز باشد.
۴. گردوغبار نمونه الک شده را از ۲-پروپانول با فیلتر کردن سوسپانسیون از طریق یک فیلتر غیریفی (پلی کربنات) یا با خارج کردن ۲-پروپانول روی صفحه داغ بازیابی کنید. نمونه الک شده را در فر ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت یا بیشتر خشک کنید.
۵. حدود ۵ میلی گرم از مواد الک شده را روی یک مربع کوچک از کاغذ وزن کشی، وزن کنید. وزن نمونه واقعی را، W_5 ، با تقریب ۰.۰۱ میلی گرم یادداشت کنید. گردوغبار را به یک بشر ۵۰ میلی لیتری منتقل کنید و کاغذ توزین را با چندین میلی لیتر ۲-پروپانول بشویید. ۱۰ تا ۱۵ میلی لیتر ۲-پروپانول را به بشر اضافه کنید.
۶. ظرف را با یک شیشه ساعت بپوشانید. حداقل ۳ دقیقه در حمام اولتراسونیک هم بزنید تا تمام ذرات متراکم شده پراکنده شوند. زیر شیشه ساعت را با ۲-پروپانول بشویید. مواد شسته شده را در لیوان جمع آوری کنید.
۷. یک فیلتر نقره ای را در دستگاه فیلتراسیون قرار دهید. قیف را به طور ایمن روی کل محیط فیلتر و صل کنید. بدون خلاء، ۲ تا ۳ میلی لیتر ۲-پروپانول را روی فیلتر بریزید. سوسپانسیون نمونه را از بشر به داخل قیف بریزید و خلاء اعمال کنید. در طول فیلتراسیون، بشر را چندین بار بشویید و آبکشی ها را به قیف اضافه کنید.
- توجه:** نرخ فیلتراسیون را کنترل کنید تا در هنگام شستشو سطح مایع در قیف نزدیک به بالا حفظ شود. وقتی سطح مایع کمتر از ۴ سانتی متر بالای فیلتر است، دیوارها را نشویید یا ۲-پروپانول را به قیف اضافه کنید. پس از فیلتراسیون، خلاء (تهویه) را به مدت کافی برای خشک شدن فیلتر روشن بگذارید.
۸. فیلتر را با انبرک بردارید و برای آنالیز XRD به نگهدارنده نمونه وصل کنید.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۹. تهیه و تجزیه و تحلیل فیلترهای استاندارد کاری:
 - آ. دو سوسپانسیون آزبست کریزوتایل در ۲-پروپانول با وزن کردن ۱۰ میلی گرم و ۱۰۰ میلی گرم از پودر خشک با تقریب ۰.۰۱ میلی گرم تهیه کنید. با استفاده از ۱۰۰ لیتر ۲-پروپانول هر کدام را به صورت کمی به یک ظرف شیشه ای درب دار ۱ لیتری منتقل کنید.
 - توجه:** بسته به اندازه ذرات استاندارد، ممکن است نیاز به آسیاب و الک مرطوب داشته باشد (مرحله ۳). استانداردها را در فر ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت یا بیشتر خشک کنید. در خشک کن نگهداری شود.
 - ب. پودر را با یک پروب اولتراسونیک یا حمام به مدت ۲۰ دقیقه در ۲-پروپانول حل کنید. بلافاصله مستقیماً فلاسک را به یک همزن مغناطیسی با رویه عایق حرارتی منتقل کنید و یک نوار همزن به آن اضافه کنید. قبل از برداشتن مقدار کمی محلول را تا دمای اتاق خنک کنید.
 - ج. یک فیلتر بر روی دستگاه فیلتر نصب کنید. چند میلی لیتر ۲-پروپانول را روی سطح فیلتر قرار دهید. همزن را خاموش کنید و با دست به شدت تکان دهید. پس از چند ثانیه پس از پایین گذاشتن بطری، درب را بردارید و مقدار کمی از سوسپانسیون ۱۰ میلی گرم در لیتر یا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر را خارج کنید. حجم پیپت را با برداشتن بخشی از سوسپانسیون، تنظیم نکنید. اگر بیشتر از مقدار موردنظر برداشته شد، تمام سوسپانسیون را به بطری برگردانید، پیپت را بشویید و خشک کنید و یک مقدار جدید بردارید. مقدار کمی از پیپت را به فیلتر انتقال دهید. نوک پیپت را نزدیک سطح نگه دارید اما در سوسپانسیون انتقالی یافته غوطه ور نشود.

د. پیت را با چند میلی لیتر ۲-پروپانول بشوید و مایع آبکشی را داخل کیف تخلیه کنید. شستشو را چندین بار تکرار کنید. سایر فیلترهای استاندارد کاری را در سه نسخه با این تکنیک آماده کنید، به عنوان مثال، ۰ میکروگرم، ۲۰ میکروگرم، ۳۰ میکروگرم، ۵۰ میکروگرم، ۱۰۰ میکروگرم، ۲۰۰ میکروگرم و ۵۰۰ میکروگرم.

ه. تهویه اعمال کنید و به سرعت سوسپانسیون را فیلتر کنید. تهویه را روشن بگذارید تا فیلتر خشک شود. وقتی ته نشینی انجام می شود جداره های کیف را نشوئید، چون که باعث جابجایی مواد روی فیلتر می شود. فیلتر را به نگهدارنده نمونه انتقال دهید.

و. با XRD (مرحله ۱۲) آنالیز کنید. شدت XRD (مرحله ۱۲.۵) تعیین شده، I_0 و سپس نرمال شده (مرحله ۱۲.۵) تا I_0 بدست آید. برای به دست آوردن شدت برای استانداردهای بیشتر از ۲۰۰ میکروگرم باید باشد برای جذب ماتریس تصحیح شد (مراحل ۱۲.۵ و ۱۳).

ه. یک نمودار کالیبراسیون از هر استاندارد با ترسیم، به عنوان تابعی از توده آزیست رسوبی، W_A میکروگرم، آماده می شود.

توجه: تکرارپذیری ضعیف (انحراف استاندارد نسبی بیشتر از ۱۰ درصد بالای ۴۰ میکروگرم کریزوتایل) نشان می دهد که باید استانداردهای جدیدی ایجاد شود. داده ها باید در امتداد یک خط مستقیم قرار گیرند. این است ترجیحاً از حداقل مربعات وزنی با وزن استفاده شود، که در آن σ^2 واریانس داده ها در بارگذاری معین است

و. در منحنی کالیبراسیون شیب، m ، بر حسب تعداد در میکروگرم را تعیین کنید. رهگیری در آبسیسا باید 0 ± 5 میکروگرم باشد.

توجه: یک رهگیری بزرگ نشان دهنده یک خطا در تعیین پس زمینه است، به عنوان مثال، یک نقطه شروع اشتباه محاسبه شده است یا به وسیله فاز دیگری تداخلی صورت گرفته است

۱۰. شش فیلتر غشایی نقره ای را به صورت تصادفی به عنوان بلنک (برای تعیین خودجذب نمونه) از همان جعبه فیلترهایی که برای قرار دادن نمونه ها استفاده شده انتخاب کنید. هر کدام از فضای خالی را روی دستگاه فیلتراسیون قرار دهید و برای کشیدن ۵ میلی لیتر تا ۱۰ میلی لیتر ۲-پروپانول از خلاء استفاده کنید. بردارید، بگذارید خشک شود و روی نگهدارنده های نمونه نصب کنید. خالص نرمال شده را تعیین کنید برای پیک نقره ای، برای هر بلنک مدیا بشمارید. به دست آوردن یک مقدار متوسط، برای شدت پیک نقره ای نرمال شده شش مدیای بلنک.

سنجش

۱۱. یک اسکن پراش اشعه ایکس با کیفیت (مثلاً ۱۰ درجه تا ۸۰ درجه ۲-تا) از نمونه بدست آورید. برای تعیین وجود کریزوتیل و تداخل. پیک های پراش مورد انتظار به این صورت است به شرح زیر است:

Mineral	Peak (2-Theta Degrees)	
	Primary	Secondary
Chrysotile	12.08	24.38
Silver	38.12	44.28

۱۲. فیلتر (نمونه، استاندارد یا بلنک) را در دستگاه XRD نصب کنید:

آ. قبل از اسکن هر فیلتر، شدت خالص نمونه مرجع را تعیین کنید. ضریب مقیاس نرمال سازی، N ، مناسب را انتخاب کنید، که تقریباً معادل تعداد خالص برای پیک نمونه مرجع است و از این مقدار N برای همه آنالیزها استفاده کنید.

ب. مساحت پیک پراش یک پیک کریزوتایل که بدون تداخل اس را اندازه گیری کنید. زمان های اسکن کردن باید طولانی باشد، به عنوان مثال، ۱۵ دقیقه.

ج. پس زمینه هر طرف قله را برای نیمی از زمان استفاده شده برای اسکن پیک اندازه گیری کنید. جمع این دو مقدار، میانگین پس زمینه است. موقعیت پس زمینه برای هر نمونه را تعیین کنید.

د. شدت خالص را محاسبه کنید (تفاوت بین اوج تعداد ادغام شده و کل تعداد پس زمینه).

ه. شدت نرمال شده، را برای پیک نمونه روی هر نمونه محاسبه و ثبت و استاندارد کنید:

$$\hat{I}_x = \frac{I_x}{I_r} N.$$

توجه: عادی سازی شدت نمونه مرجع، رانش طولانی مدت در اشعه ایکس را جبران می کند. اگر اندازه گیری های شدت پایدار باشد، نمونه مرجع ممکن است کمتر اجرا شود؛ شدت خالص باید به آخرین شدت مرجع سنجش شده نرمال شود .

ی. با بکار بردن روشی مشابه، تعداد خالص، I_{Ag} ، پیک نقره ای بدون تداخل در فیلتر نمونه زیر را تعیین کنید. در طول روش یک اسکن کوتاه مدت برای پیک نقره ای استفاده کنید (مثلاً ۵ درصد از زمان اسکن برای پیک های آنالیت). I_{Ag} را نرمالیزه کنید تا $\hat{I}_{Ag}$ بدست بیاورید.

و. هر شاهد میدانی را در همان محدوده ۲ تا مورد استفاده برای پیک های آنالیت و نقره اسکن کنید. این آنالیزها فقط برای تأیید عدم آلودگی فیلترها انجام می شود. اوج آنالیت باید پنهان باشد. شدت نرمال شده قله نقره باید با شدت مدیا مطابقت داشته باشد (شاهد)

محاسبات

$$C = \frac{(\hat{I}_x \times f(T) - b) \times 100}{m \times W_s}, \%$$

درصد کریزوتیل را در نمونه گردوغبار حجیم محاسبه کنید:

where: $\hat{I}_x$ = شدت اوج آزیست نرمال شده برای پیک نمونه

b = رهگیری نمودار کالیبراسیون

m = شیب نمودار کالیبراسیون (شمارش در هر میکروگرم)

$$f(T) = \frac{-R \ln(T)}{1 - T^R}$$

(جدول 1a و 1b را ببینید) ضریب تصحیح جذب

$$R = \sin(\theta_{Ag}) / \sin(\theta_x),$$

$$T = \hat{I}_{Ag} / \bar{B}_{Ag}$$

انتقال نمونه

$$\begin{aligned} \hat{I}_{Ag} &= \\ \bar{B}_{Ag} &= \\ W_s &= \end{aligned}$$

شدت پیک نقره نرمال شده از نمونه

میانگین شدت پیک نقره نرمال شده از رسانه های خالی (میانگین شش مقدار) و

جرم، میکروگرم، نمونه ته نشین شده

جدول 1a : ضریب تصحیح جذب به عنوان تابعی از انتقال (۰,۷۰ تا ۱,۰۰) برای اوج اولیه و ثانویه کریزوتیل ترکیب با قله اولیه نقره ای
جدول 1b : ضریب تصحیح جذب به عنوان تابعی از انتقال (۰,۶۹ تا ۰,۹۰) برای اوج اولیه و ثانویه کریزوتیل ترکیب با قله اولیه نقره ای

Table 1b	Absorption Correction Factor	
	Primary Peak	Secondary Peak
Transmittance		
0.69	1.6839	1.3142
0.68	1.7151	1.3277
0.67	1.7470	1.3414
0.66	1.7797	1.3555
0.65	1.8132	1.3698
0.64	1.8475	1.3845
0.63	1.8827	1.3995
0.62	1.9188	1.4148
0.61	1.9558	1.4305
0.60	1.9938	1.4465
0.59	2.0328	1.4629
0.58	2.0728	1.4797
0.57	2.1139	1.4969
0.56	2.1560	1.5145
0.55	2.1993	1.5325
0.54	2.2438	1.5510
0.53	2.2895	1.5700
0.52	2.3365	1.5895
0.51	2.3848	1.6095
0.50	2.4344	1.6300
0.49	2.4855	1.6510
0.48	2.5380	1.6727
0.47	2.5921	1.6950
0.46	2.6478	1.7179
0.45	2.7051	1.7414
0.44	2.7642	1.7657
0.43	2.8251	1.7907
0.42	2.8879	1.8165
0.41	2.9526	1.8431
0.40	3.0195	1.8705
0.39	3.0885	1.8989

Table 1a	Absorption Correction Factor	
	Primary Peak	Secondary Peak
Transmittance		
1.00	1.0000	1.0000
0.99	1.0157	1.0078
0.98	1.0317	1.0157
0.97	1.0480	1.0237
0.96	1.0647	1.0319
0.95	1.0817	1.0402
0.94	1.0991	1.0486
0.93	1.1168	1.0572
0.92	1.1350	1.0659
0.91	1.1535	1.0747
0.90	1.1724	1.0837
0.89	1.1917	1.0928
0.88	1.2114	1.1021
0.87	1.2316	1.1115
0.86	1.2522	1.1212
0.85	1.2733	1.1309
0.84	1.2948	1.1409
0.83	1.3168	1.1510
0.82	1.3394	1.1613
0.81	1.3624	1.1718
0.80	1.3859	1.1825
0.79	1.4100	1.1933
0.78	1.4346	1.2044
0.77	1.4598	1.2157
0.76	1.4856	1.2272
0.75	1.5120	1.2389
0.74	1.5390	1.2508
0.73	1.5666	1.2630
0.72	1.5949	1.2754
0.71	1.6239	1.2881
0.70	1.6536	1.3010

ارزیابی روش

این روش بر اساس کار B.A. Lange در توسعه P&CAM 309 ایجاد شده است [۱،۲]. نمونه در محدوده ۱ تا ۱۰۰ کریزوتیل در تالک برای ایجاد امکان سنجی یک روش XRD برای هوابرد مورد مطالعه قرار گرفت. آریست دقت تحلیلی به شرح زیر بود: این کار همچنین نشان داد که سوگیری نتایج پس از اصلاحات جذب ناچیز است.

% Chrysotile in Talc	$\bar{S}_r$ (%)
100	6.9
10	4.7
7	9.8
5	8.2
3	10.1
1	12.5

منابع

- [1] Lange BA, Haartz JC [1979]. Determination of microgram quantities of asbestos by x-ray diffraction: chrysotile in thin dust layers of matrix material. Anal Chem 51(4):520–525.
 [2] NIOSH [1979]. Chrysotile asbestos (bulk): P&CAM 309. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods. 2nd ed. Vol. 5. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease

Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 79-141, available as accession No. PB83-105445 from NTIS [www.ntis.gov].

[3] Perkins RL, Harvey BW [1993]. Test method: method for the determination of asbestos in bulk building material. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/600/R-93-116 [www.nist.gov/nvlap/upload/EPA-600-R-93-116.pdf].

[4] NIOSH [1976]. Revised recommended asbestos standard. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 77-169 [www.cdc.gov/niosh/docs/77-169/].

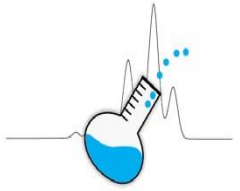
[5] Leroux J, Powers CA [1970]. Direct x-ray diffraction quantitative analysis of quartz in industrial dust films deposited on silver membrane filters. *Occup Health Rev* 21(1):26–34.

[6] Williams PP [1959]. Direct quantitative diffractometric analysis. *Anal Chem* 31(11):1842–1844.

[7] Abell MT, Dollberg DD, Lange BA, Hornung RW, Haartz JC [1981]. Absorption corrections in x-ray diffraction dust analyses: procedures employing silver filters. In: Russell PA, ed. *Electron microscopy and x-ray applications to environmental and occupational health analysis*. Vol. 2. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., pp. 115–118.

[8] Dollberg DD, Abell MT, Lange BA [1980]. Occupational health analytical chemistry: quantitation using x-ray powder diffraction. In: Dollberg DD, Verstuyft AW, eds. *Analytical techniques in occupational health chemistry*. Washington, DC: American Chemical Society, ACS Symposium Series No. 120, pp. 43–65.

نویسنده روش: M. T. Abell, NIOSH/DPSE

	متامفتامین و مواد مخدر غیرقانونی، پیش سازها METHAMPHETAMINE and Illicit Drugs, Precursors 9106 and Adulterants on Wipes by Liquid-Liquid Extraction	شماره روش: ۹۱۰۶ تاریخ انتشار: ۱۷-۱۰-۲۰۱۱
CAS: Table 1	RTECS: Table 1	فرمول شیمیایی: جدول ۱ وزن مولکولی: جدول ۱
اسامی مترادف: جدول ۳ ویژگی ها: جدول ۲ نوع ارزیابی: جزئی		
حدود مجاز مواجهه		
OSHA: برای سطح وجود ندارد NIOSH: برای سطح وجود ندارد		
سنجش روش سنجش: گاز کروماتوگرافی/طیف سنجی جرمی آنالیت: جدول ۱ وا جذب: ۰,۱ مولار اسیدسولفوریک مشتق سازی: انیدرید کلرودی فلورواستیک طیف سنج جرمی: حالت اسکن، (۲۹-۴۷۰ AMU) ۲ اسکن در ثانیه، حالت نظارت بر یون انتخابی (SIM) جدول ۵ کالیبراسیون: استانداردهای اسپایک سطحی با استاندارد داخلی، جدول ۶ را ببینید محدوده تشخیص: جدول ۴ گستره: جدول ۷آ و جدول ۷ب دقت نمونه بردار: جدول ۷آ و جدول ۷ب حجم تزریق: ۲ میکرولیتر، بدون خلا استخراج: پاکسازی هگزان پیرو استخراج کلرید متیلن ستون: موین، سیلیس ذوب شده، ۳۰ متر × ۰,۳۲ میلی متر ID; 0.5 μm فیلم فنیل آریلن پلیمر گاز حامل: هلیوم، ۱,۵ میلی لیتر در دقیقه	نمونه برداری نمونه بردار: Wipe حداقل حجم نمونه: 100 cm² حداکثر حجم نمونه: 1000 cm² روش انتقال نمونه: ترجیحاً در یخچال، >۶ درجه سانتیگراد از سال شود ماندگاری نمونه: ۳۰ روز در >۶ درجه سانتیگراد (جدول ۴ را ببینید) نمونه های شاهد: ۲ تا ۱۰ نمونه شاهد در هر مجموعه نمونه	

دما: - تزریق: ۲۶۵ درجه سانتی گراد - آشکارساز: ۲۸۵ درجه سانتیگراد - ستون: ۹۰ درجه سانتی گراد (۲ دقیقه)، ۳۱۰ درجه سانتی گراد (۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه)، ۱۱ دقیقه نگه دارید	
احتیاط های ویژه حلال ها قابل اشتعال هستند و اثرات نامطلوبی بر سلامتی دارند. فن اتیل آمین ها در غلظت های بسیار پایین سیستم عصبی را هدف قرار می دهند و به راحتی از طریق پوست جذب می شوند. از تنفس بخارات و تماس پوستی خودداری کنید. کار باید در هود با تهویه مناسب انجام شود. کارکنان باید برای جلوگیری از جذب حتی مقدار کمی از طریق پوست از محافظ چشم و دست مناسب استفاده کنند (مانند دستکش لاتکس). انحلال هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک یا سولفوریک غلیظ در آب بسیار گرمازا است. باید عینک استفاده شود. معرف های مشتق شده به شدت با آب واکنش نشان می دهند. همچنین در جمع آوری، جابجایی و تجزیه و تحلیل نمونه ها باید احتیاط کرد. آزمایشگاه های مخفیانه دارویی ممکن است محصولات جانبی ناشناخته و سمی جدی تولید کنند. به عنوان مثال، در تولید داروهای طراحی شده (مانند MPPP یک همولوگ آلفا پرودین)، حداقل یک محصول جانبی بسیار عصبی مانند ۱-متیل-۴-فنیل-۵،۶-۱،۲-تتراهیدروپیریدین (MPTP)، شناسایی شده است که به طور خاص و به طور غیر قابل برگشتی باعث بیماری پارکینسون می شود.	صحت محدوده مطالعه: ۳ میکروگرم / نمونه بر روی سطوح صاف بایاس: جدول ۱۰ و ۱۰ ب دقت کلی: جدول ۱۷ و ۷ ب صحت: جدول ۱۷ و ۷ ب
کاربرد برای مت آمفتامین، محدوده ۰,۰۵ تا ۶۰ میکروگرم در نمونه است (نمونه = ۱۰۰ سانتی متر مربع یا ۱۰۰۰ سانتی متر مربع). این روش برای آنالیز داروها و پیش سازهای انتخاب شده بر روی سطوح در آزمایشگاه های مخفی مواد مخدر توسعه یافته است. روش نمونه برداری با استفاده از دستمال مرطوب روی سطوح صاف و غیر متخلخل آزمایش شد. ضمیمه حاوی اطلاعات نمونه برداری برای انواع دیگر سطوح است.	
مداخله گر ها هیچ تداخل کروماتوگرافی شناسایی نشده است. آب، سورفکتانت ها و پلیول ها از مشتق سازی جلوگیری می کنند.	
روش های دیگر NIOSH 9109 از استخراج فاز جامد و گاز کروماتوگرافی/طیف سنجی جرمی (GC/MS) برای اندازه گیری چند دارو استفاده می کند. NIOSH 9111 از کروماتوگرافی مایع/طیف سنجی جرمی (LC/MS) برای اندازه گیری مت آمفت آمین استفاده می کند.	
تجهیزات توجه: برای دستورالعمل های ویژه در مورد تجهیزات، به پیوست B مراجعه کنید.	مواد شیمیایی مصرفی توجه: برای دستورالعمل های ویژه در مورد مواد شیمیایی به پیوست A مراجعه کنید. ۱. آنالیت های فهرست شده در جدول ۱. ۲. استانداردهای داخلی از موارد ذکر شده در جدول ۸.

۱. پاک کن (wipe)، (۷,۶ سانتی متر × ۷,۶ سانتی متر) ۱۲ لایه یا معادل آن. ۲. ظرف نگهداری و حمل نمونه: ۵۰ میلی لیتر پلی پروپیلن لوله های سانتریفیوژ با درپوش های PTFE ۳. لوله ها و ویال های استخراج: آ. لوله های آزمایش شیشه ای، ۲۵ میلی لیتر (۲۰ × ۱۲۰ میلی متر)، با درپوش های PTFE ب. لوله های آزمایش شیشه ای، ۱۴ میلی لیتر (۱۶ × ۱۰۰ میلی متر)، با درپوش های PTFE، (مشخصات ASTM E982 یا معادل آن، مناسب برای تکرار اتوکلاو) ج. ویال های نمونه برداری خود کار Amber GC (۲ میلی لیتر) و درپوش. ۴. گاز کروماتوگراف/آشکار ساز طیف سنج جرمی، با ستون و یکپارچه کننده. صفحه ۱-۹۱۰۶ مشاهده شود. ۵. انتقال مایعات: آ. سرنگ ها: اندازه های ۱۰، ۲۵، ۱۰۰ و ۵۰۰ میکرولیتری. ب. پیپت مکانیکی با نوک یکبار مصرف یا توزیع کننده تکرار شونده: اندازه های ۵، ۱۰، ۲۵ و ۱۰ میلی لیتری. ج. پخش کننده تکراری: ۱ تا ۵ میلی لیتر. د. سه توزیع کننده تکرار شونده: هر کدام ۱۰ تا ۲۰ میلی لیتر. ۶. فلاسک های حجمی: ۱۰۰-، ۲۵۰ میلی لیتر. ۷. انبرک ها ۸. دستکش، لاتکس یا نیتریل. از دستکش های وینیل خودداری کنید. ۹. اسکوپ برای معرف های جامد. ۱۰. ستون های خشک کن خالی: ۱ سانتی متر قطر داخلی پلی پروپیلن به طول ۱۲-۱۵ سانتی متر ستون های پلاستیکی دارای یک دیسک پلی اتیلن خرد شده یا معادل آن (به عنوان مثال. نوک پیپت ۱۰ میلی لیتری با پشم شیشه سیلانیزه شده داخل نوک آن). ۱۱. دستگاه دمنده نیتروژن با حمام آب قادر به حفظ دمای ۳۵ درجه سانتیگراد ۱۲. میکسر گرداب. ۱۳. میکسر چرخشی با قابلیت ۱۰-۳۰ دور در دقیقه. ۱۴. فلاسک آسپیراتور: ۱ لیتری، با لوله آسپیراتور و طول ۱۲,۵ سانتی متر ۱۶ سوزن سنج	۳. حلال ها، درجه آنالیز، بدون باقی مانده: الف. هگزان ب. ایزوپروپانول (IPA) ج. متانول د. متیلن کلراید (CH₂ Cl₂) ه. تولوئن و. استون ۴. اسیدهای سولفوریک و هیدروکلریک غلیظ (گرید AR یا نمرات تجزیه تحلیل فلزات کمیاب) ۵. هیدروکسید سدیم، درجه A.C.S. ۶. سولفات سدیم گرانول بدون آب، درجه AR. ۷. کربنات پتاسیم گرانول بدون آب، درجه AR. ۸. بروموتیمول آبی، ≤۹۵٪، A.C.S.، فنل فتالئین، A.C.S. کریستال بنفش (Gentian Violet)، ≥۹۵٪، A.C.S. ۹. گازهای تصفیه شده: هلیوم برای گاز حامل، نیتروژن برای خشک کردن. ۱۰. کلرودی فلوروآستیک انیدرید، ۹۸٪ عامل مشتق کننده. مرطوب حساس! ۱۱. ۴،۴-Dibromooctafluorobiphenyl-۹۹ درصد، استاندارد داخلی ابزار (IIS). ۱۲. آب دی یونیزه (ASTM type II) محلول ها <u>توجه:</u> برای دستورالعمل های ویژه در مورد محلول ها به پیوست A مراجعه کنید. ۱. محلول های آنالیت های مورد نظر را آماده کنید. غلظت ها را به عنوان پایه آزاد محاسبه کنید. در یخچال (>۶ درجه سانتیگراد) نگهداری شود. محلول ها را از نور محافظت کنید. آ. محلول های استوک در حدود ۱-۲ میلی گرم در میلی لیتر در متانول تهیه می شوند. ب. محلول های اسپایک آنالیت با رقیق کردن هر کدام از محلول های موجود، تا حدود ۲۰۰ میکروگرم در میلی لیتر در متانول، تهیه می شوند. ۲. محلول اسپایک استاندارد داخلی را در متانول در حدود ۲۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر تهیه کنید. (<u>توجه:</u> به ازای هر ۲۰ میلی لیتر
--	--

۱۵. سانتریفیوژ: قابلیت تا ۴۰۰۰ x گرم و نگه داشتن تست شیشه ۲۵ میلی لیتری لوله ها. ۱۶. فر با قابلیت ۷۰ تا ۹۰ °C ± 2 °C ۱۷. قفسه های لوله آزمایش، مقاوم در برابر حرارت تا ۹۰ درجه سانتیگراد. ۱۸. پیپت پاستور. ۱۹. کاغذ pH ۲۰. قالب: ۱۰ سانتی متر × ۱۰ سانتی متر یا ۳۱,۷ سانتی متر × ۳۱,۷ سانتی متر دهانه، ساخته شده از مقوای یکبار مصرف نسبتاً سفت یا ورق PTFE. ۲۱. یخ یا سایر واسطه های سرد برای حمل و نقل.	محلول اسپایک استاندارد داخلی، حدود ۲ میلی گرم کریستال بنفش اضافه کنید تا مشخص شود کدام نمونه ها اسپایک شده اند.) ۳. محلول واجذب: ۰,۱ مولار H_2SO_4 (اسید سولفوریک). ۲۲ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ را به ۴ لیتر آب دیونیزه اضافه کنید. ۴. محلول نشانگر pH بروموتیمول بلو و فنل فتالین: ۱ میلی گرم در میلی لیتر از هر کدام در ۴:۱ ایزوپروپانول: آب دیونیزه. ۵. سدیم هیدروکسید ۱۰ مولار: ۴۰ گرم هیدروکسید سدیم را در آب دیونیزه به اندازه کافی حل کنید تا ۱۰۰ میلی لیتر به دست آید. در بطری شیشه ای درب دار نگهداری نشود. ۶. اسید کلریدریک، ۳، ۰ مولار، در متانول: ۲,۵ میلی لیتر اسید هیدروکلریک غلیظ را در حدود ۸۰ میلی لیتر متانول رقیق کنید؛ با متانول تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق شود. ۷. نشانگر کریستال بنفش: ۲-۳ میلی گرم در میلی لیتر در ایزوپروپانول. ۸. حلال بازسازی: ۱۰ درصد استون در تولوئن با ۴ میکروگرم در میلی لیتر از ۴,۴'-dibromooctafluorobiphenyl (اختیاری).
نمونه برداری برای دستورالعمل های ویژه در مورد نمونه برداری به پیوست C مراجعه کنید. ۱. با استفاده از یک جفت دستکش جدید، یک دستمال گازی را از بسته محافظ آن بردارید. دستمال مرطوب را با تقریباً ۳ تا ۴ میلی لیتر متانول (یا ایزوپروپانول) خیس کنید . توجه ۱: برای مرطوب کردن تقریباً ۸۰ درصد ناحیه مرکزی دستمال گازی، بیش از مقدار مورد نیاز از حلال استفاده نکنید. حلال اضافی ممکن است که باعث از دست رفتن نمونه به دلیل چکیدن از آن شود. توجه ۲: از دستکش های وینیل به دلیل پتانسیل شستشوی نرم کننده های فتالات و آلودگی نمونه ها استفاده نکنید . ۲. قالب را روی ناحیه مورد نمونه برداری قرار دهید (ممکن است قالب در امتداد لبه بیرونی در جای خود چسبانده شود). سطح مورد نمونه برداری را با فشار محکم، با استفاده از حرکات S عمودی پاک کنید. پد را تا زده و سمت آشکار آن را وارد کنید و با حرکات S افقی آن ناحیه را پاک کنید. یک بار دیگر پد را تا کنید و دوباره ناحیه را با حرکات S عمودی پاک کنید. ۳. سمت باز پد را به داخل تا بزنید و در ظرف حمل و نقل قرار دهید و با درپوش ببندید. توجه: نمونه ها را در یخچال (< ۶ °C) نگهداری کنید. در حالی که مت آمفامین و چندین آمین مرتبط روی محیط پاک کن توصیه شده حداقل به مدت ۷ روز در اتاق پایدار هستند ولی سرد کردن دما در اسرع وقت توصیه می شود (جدول ۴ را ببینید). ۴. یا قالب را قبل از استفاده برای نمونه بعدی تمیز کنید یا از یک قالب یکبار مصرف جدید استفاده کنید. ۵. هر نمونه را به وضوح با یک شناسه نمونه منحصر به فرد برچسب بزنید. ۶. حداقل دو نمونه شاهد (برای هر ده نمونه یک نمونه شاهد) تهیه کنید. توجه: علاوه بر این، حداقل ۳ شاهد مدیا برای آزمایشگاه آنالیز قرار دهید تا از آنها برای اهدافشان استفاده کند. دستمال مرطوب مورد استفاده برای شاهد مدیا باید از همان اجزاء فیلد نمونه ها باشد.	

آماده سازی نمونه

برای دستورالعمل های ویژه در مورد آماده سازی نمونه به ضمیمه D مراجعه کنید.

۷. واجذب از واسطه نمونه بردار:

آ. درپوش را از ظرف حمل و نقل بردارید.

توجه: دستمال مرطوب نمونه باید به طور شل در ظرف جا شود. اگر نه، نمونه را به ظرف بزرگتر انتقال دهید.

ب. ۶۰ میکرولیتر از محلول اسپایک استاندارد داخلی را روی هر نمونه اسپایک کنید.

ج. ۳۰ میلی لیتر محلول واجذب (۱، ۰ مولار اسیدسولفوریک) اضافه کنید.

توجه: اگر نمونه ها به ظرف بزرگتری منتقل شدند، محموله اصلی را بشویید ظرف حاوی محلول واجذب کننده را تکان دهید و مایع شستشو را به ظرف بزرگتر بریزید.

د. درپوش را محکم ببندید و محتویات را با برگرداندن انتهای لوله ها روی یک میکسر چرخشی معادل ۱۰-۳۰ دور در دقیقه به مدت حداقل یک ساعت مخلوط کنید.

ه. PH را بررسی کنید که باید حدود $4 \leq$ باشد. PH را با اسیدسولفوریک رقیق شده (۲، ۵ تا ۳ مولار) به صورت قطره ای اضافه و تنظیم کنید. محتویات را چند بار تکان داده و وارونه کنید و پس از هر بار افزودن اسید، PH را بررسی کنید.

و. پس از مخلوط کردن، ۱۰ میلی لیتر مایع رویی را به یک لوله سانتریفیوژ شیشه ای ۲۵ میلی لیتری منتقل کنید.

توجه: اگر قرار است پاکسازی در روز بعد انجام شود، نمونه ها را در یخچال نگهداری کنید. آنالیت ها در محلول واجذب حداقل به مدت یک هفته در یخچال پایدار هستند.

۸. پاکسازی: آلودگی بالقوه ناشی از روغن ها، تری گلیسیریدها، نرم کننده ها و سایر هیدروکربن ها هستند. از طریق یک مرحله استخراج برگشتی هگزان کاهش می یابد.

آ. به هر ۱۰ میلی لیتر مقدار کمی از اسید واجذب، ۱۰ میلی لیتر هگزان اضافه کنید، درب را ببندید و روی یک همزن چرخشی به مدت یک ساعت مخلوط کنید. اجازه دهید ۱۵-۳۰ دقیقه بماند تا فازها جدا شوند. اگر امولسیون تشکیل شود، لوله ها را با سرعت ۱۵۰۰-۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت چند دقیقه سانتریفیوژ کنید. اگر امولسیون باقی ماند، حدود ۰، ۵ میلی لیتر استونیتریل را روی سطح امولسیون قرار دهید و به آرامی لایه ها را در سطح مشترک مخلوط کنید. امولسیون را در صورت لزوم دوباره سانتریفیوژ کنید.

ب. لایه آلی (بالایی) را خارج کنید. مراقب باشید که هیچ یک از لایه های آبی را حذف نکنید.

۹. استخراج آنالیت ها به متیلن کلراید:

آ. ۱-۲ قطره (۲۰-۵۰ میکرولیتر) از نشانگر مخلوط PH (فنل فتالین + بروموتیمول آبی) اضافه کنید. محلول هر نمونه رنگ نمونه ها باید زرد باشد که نشان می دهد نمونه ها به اندازه کافی اسیدی برای دفع آنالیت ها از نمونه های پاک کن هستند.

ب. به هر نمونه ۰، ۵ میلی لیتر هیدروکسید سدیم ۱۰ مولار اضافه کنید. رنگ نمونه ها باید تغییر کند بنفش درخشان یا سرخابی، تایید می کند که PH بیشتر از ۹-۹، ۵ است (لازم است آمین ها از متیلن کلرید استخراج گردد). اگر رنگ زرد باقی بماند یا فقط سبز شود یا آبی روشن، pH را با کاغذ PH بررسی کنید تا مطمئن شوید که بیشتر از ۹، ۵ است. اگر PH آنقدر نیست، ۰، ۵ میلی لیتر دیگر از ۱۰ مولار هیدروکسید سدیم اضافه و مخلوط و PH را دوباره بررسی کنید.

توجه: رنگ محلول به تدریج از بنفش به آبی تیره در حدود ۲۰-۳۰ دقیقه محو می شود. این به دلیل تمایل شناخته شده فنل فتالین به محو شدن در PH بالا است.

ج. به هر نمونه ۱۰ میلی لیتر متیلن کلراید اضافه کنید. درب را ببندید و به مدت یک ساعت روی همزن چرخشی مخلوط کنید. اجازه دهید ۱۵ تا ۳۰ دقیقه بماند. اگر امولسیون تشکیل شد، همانطور که در بالا توضیح داده شد سانتریفیوژ کنید (مرحله ۸).

د. همانطور که در بالا توضیح داده شد، لایه آبی (بالایی) را خارج کنید، مراقب باشید که لایه پایینی متیلن کلرید را حذف نکنید.

۱۰. حذف آب از عصاره متیلن کلراید:

آ. ستون های خشک کن کربنات پتاسیم-سولفات سدیم را آماده کنید.

توجه: برای تهیه ستون های خشک کن به پیوست E مراجعه کنید.

ب. ستون های بسته بندی شده را با حدود ۶ میلی لیتر متیلن کلراید بشوید. پس از آن ستون ها را با فشار دادن نیتروژن خشک یا هوای تمیز به مدت ۱۰-۲۰ ثانیه خشک کنید.

ج. لوله های جمع آوری ۱۴ میلی لیتری (لوله آزمایش ۱۶ × ۱۰۰ میلی متر) را در قفسه های لوله آزمایش بچینید. ۶ میکرولیتر کریستال اضافه کنید محلول بنفش و ۱۰۰ میکرولیتر اسید کلریدریک ۰.۳ مولار در متانول در هر لوله جمع آوری.

توجه: کریستال بنفش حیاتی نیست، اما بعداً به عنوان یک کمک بصری برای نظارت بر پیشرفت خشک کردن اسید کلریدریک برای جلوگیری از از دست دادن آمفتامین ها در طول غلظت تبخیری حیاتی است.

د. ستون های خشک کن را روی لوله های جمع آوری قرار دهید.

ه. لایه متیلن کلرید را به مخزن ستون خشک کن منتقل کنید. بعد از آخرین نمونه به بستر ستون می رود، ستون خشک کن را دو بار هر بار با ۱ میلی لیتر متیلن کلرید آبکشی کنید و با محلول شستشوی نمونه ترکیب شود.

۱۱. مشتق سازی: برای دستورالعمل های ویژه در مورد مشتق سازی به پیوست F مراجعه کنید.

آ. متیلن کلرید در دستگاه دمنده نیتروژن با آب ۳۵ درجه سانتی گراد حمام و شستشو دهید. نوک سوزن های تبخیر را با متانول یا استون بین نمونه ها برای جلوگیری از آلودگی متقابل کاملاً بشوید. وقتی نمونه ها خشک شدند، لوله ها را بلافاصله بردارید و درب آن را ببندید.

توجه: رنگ تیره بنفش کریستالی کمک می کند تا باقیمانده در هنگام خشک شدن بیشتر نمایان شود. اگر حداقل ۰.۱ میلی لیتر ایزوپروپانول در محلول ها وجود داشته باشد، از طریق یک سری تغییرات رنگ که به نظارت بر فرآیند خشک کردن کمک می کند کریستال بنفش نیز از بین می رود.

ب. به هر نمونه خشک شده، ۱۰۰ میکرولیتر انیدرید کلرودی فلوروواستیک اضافه کنید و لوله ها را باز کنید. محتویات را با همزدن آرام مخلوط کنید.

توجه ۱: توصیه می شود که لوله ها در پوش نگه داشته شوند و هر بار فقط ۵ عدد از آنها برای افزودن معرف مشتق باز شود. از آنجایی که معرف به رطوبت حساس است بین مصرف مقادیر کافی، بطری اسید انیدرید را باز نگذارید.

توجه ۲: چون مشتق سازی ناقص به طور معمول تجربه می شود، حجم معرف را به ۱۵۰ یا ۲۰۰ میکرولیتر برسانید. با افزودن انیدرید کلرودی فلوروواستیک رنگ بنفش کریستالی با رنگ زرد یا سبز مایل به زرد تبدیل می شود.

ج. در فر با دمای ۷۰-۷۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰-۳۰ دقیقه گرم کنید.

د. پس از گرم شدن، اجازه دهید لوله ها تا دمای اتاق خنک شوند. درپوش ها را بردارید تا محتویات در زیر جریان نیتروژن در دمای اتاق تا خشک شدن تبخیر شود. به عنوان راه حل کنسانتره درست قبل از رفتن به سمت خشکی از محلول زرد یا سبز مایل به زرد به سبز مایل به آبی تبدیل می شود. در نقطه خشک شدن، رنگ باقیمانده معمولاً به سرعت به آبی یا بنفش بسته به مقدار هم استخراج کننده ها (هرچه هم استخراج کننده ها بیشتر باشد، رنگ آبی بیشتر است و احتمال کمتری ایجاد رنگ بنفش وجود دارد) تبدیل می شود. لوله ها را به محض اینکه به رنگ آبی رنگ بنفش آشکار شد، بردارید. اگر دمیدن برای مدت بیش از ۲ دقیقه فراتر از مرحله رنگ آبی یا بنفش ادامه یابد، تلفات تجربه شده است.

توجه: اگر باقیمانده یا لایه ای شبیه روغن باقی بماند، ممکن است نمونه دارای آلاینده های زیادی باشد که در مرحله پاکسازی حذف نشدند یا بعد از پاکسازی مشخص شدند. در چنین حالتی، به مرحله ۷ و برگردید و پاکسازی (مرحله ۸) را روی مقدار ۱۰ میلی لیتری دیگر انجام دهید.

نمونه با استفاده از متیلن کلرید به عنوان حلال پاک کننده به جای هگزان، دفع می شود. قبل از ادامه مراحل ۳ تا ۵، لایه آلی (پایین) را دور بریزید تا خارج شود.

ه. باقیمانده خشک شده را با ۱ میلی لیتر از حلال بازسازی مجدد بسازید. محلول بازسازی شده به طور معمول به رنگ آبی تیره تبدیل می شود. با چرخاندن مختصر چند بار مخلوط کنید. محلول های ۲ میلی لیتری ویال های GC کهربایی رنگ حاوی ۲۰۰ تا ۲۵۰ میلی گرم سولفات سدیم بی آب انتقال دهید. ویال ها را در پوش بگذارید، برچسب بزنید و با GC/MS آنالیز کنید (به مراحل ۱ تا ۳ اندازه گیری مراجعه کنید).

توجه: مشتقات فنیل پروپانول آمین (نورفدرین) به طور قابل توجهی در چندین مورد تجزیه می شوند. ویال های GC حاوی مشتقات باید تا هنگام آنالیز در یخچال نگهداری شوند.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱۲. تعیین زمان نگهداری برای مشتقات آنالیت موردنظر با استفاده از ستون و شرایط کروماتوگرافی مشخص شده در جدول ۹ که زمان های نگهداری معمولی را برای داروهای مختلف، پیش سازها و مواد تقلبی نشان می دهد.
۱۳. کالیبراسیون روزانه با حداقل شش استاندارد کالیبراسیون به اضافه یک شاهد (CS0) انتخاب شده از جدول ۶ برای پوشش محدوده آنالیز. آ. محلول اسپایک آنالیت را به شرح زیر آماده کنید: مقادیر مشخصی از ذخیره دارویی را اضافه کنید محلول ها را در یک فلاسک حجمی قرار دهید و با متانول به حجم برسانید. پیشنهاد غلظت نهایی این محلول تقریباً ۲۰۰ میکروگرم در هر میلی لیتر است.
- ب. استانداردهای کالیبراسیون و شاهدمدیا را در ظروف حمل و نقل تمیز (به عنوان مثال ۵۰ میلی لیتر) آماده کنید لوله های سانتریفیوژ پلی پروپیلن یا معادل آن.
- توجه: اگر از گاز پنبه ای برای نمونه ها استفاده شده باشد، ممکن است استانداردهای مایع (استانداردهای بدون محیط پاک کن شاهد اضافه شده) به جای استانداردهای مدیا تهیه شود.
- ج. ۳ میلی لیتر متانول (یا ایزوپروپانول، در صورت استفاده از ایزوپروپانول با نمونه ها در فیلد) به هر استاندارد کالیبراسیون و شاهدمدیا اضافه کنید.
- د. حجم مشخصی از محلول اسپایک آنالیت را با اسپایک کردن در هر استاندارد کالیبراسیون وارد کنید مستقیماً روی مدیا یا محلول. برای پوشش محدوده موردنظر از حجم های اسپایک پیشنهاد شده در جدول ۶ استفاده کنید.
- ه. هر یک از اینها را در مراحل ۷ تا ۱۱ پردازش کنید (همانند نمونه های میدانی).
- و. اینها را همراه با نمونه های میدانی آنالیز کنید. (به سنجش، مراحل ۱۵-۱۷ مراجعه کنید).
۱۴. نمونه های کنترل کیفیت ماتریس اسپایک شده (QC) و ماتریس اسپایک شده تکرار (QD) را آماده کنید.
- آ. گاز پنبه ای از همانی که برای نمونه برداری در فیلد مورد استفاده قرار گرفته، باید در اختیار آزمایشگاه آنالیز قرار گیرد تا این نمونه های کنترل کیفیت ماتریسی اسپایک شده تهیه شود.
- ب. نمونه های کنترل کیفیت QC و QD باید به طور مستقل در محدوده آنالیز غلظت تهیه شوند (جدول ۶ را برای محدوده غلظت قابل اجرا ببینید).
- ج. یک بستر شاهد کنترل کیفیت (QB) باید با هر جفت QC و QD همراه باشد.
- i. دستمال های گاز تمیز را به ظروف حمل و نقل جدید منتقل کنید.
- ii. ۳ میلی لیتر ایزوپروپانول (یا متانول، اگر از متانول در پاک کردن استفاده شده است) به هر دستمال گاز اضافه کنید.
- iii. همانطور که در جدول ۶ نشان داده شده است، QC و QD را با مقدار مشخصی از آنالیت افزایش دهید.
- د. هر یک از اینها را در مراحل ۷ تا ۱۱ پردازش کنید (همانند نمونه های میدانی).
- ه. اینها را همراه با نمونه های میدانی آنالیز کنید. (به سنجش، مراحل ۱۵-۱۷ مراجعه کنید).

سنجش

- برای دستورالعمل های ویژه در مورد سنجش به ضمیمه G مراجعه کنید.
۱۵. استانداردهای کالیبراسیون، نمونه های کنترل کیفیت، نمونه ها و شاهد ها را توسط GC/MS آنالیز کنید.
- آ. کروماتوگراف گازی را مطابق با توصیه های سازنده و شرایط ذکر شده در صفحه ۱-۹۱۰۶ تنظیم کنید.
- ب. شرایط طیف سنج جرمی را بر اساس مشخصات سازنده و مواردی که در صفحه ۱-۹۱۰۶ برای حالت اسکن یا در جدول ۵ برای حالت SIM داده شده است، تنظیم کنید.
- ج. مقدار کمی از نمونه را با نمونه گیری خودکار یا دستی تزریق کنید.
- توجه: پس از آماده شدن مشتقات و درست قبل از آنالیز هر نمونه یا استاندارد، بالاترین استاندارد غلیظ را چندین بار تزریق کنید تا ستون GC و پورت تزریق پرایم یا غیرفعال شود. این امر به به حداقل رساندن هرگونه تغییر در پاسخ ابزار به آنالیت های هدف نسبت به استانداردهای داخلی آنها کمک می کند.
- د. پس از آنالیز، ویال ها باید سریعاً درب بسته شوند و در صورت پیش بینی آنالیز بیشتر، در یخچال نگهداری شوند.

۱۶. با استفاده از پروفیل های جریان یون استخراج شده برای یون های اولیه (کمی) ویژه هر آنالیت، نواحی پیک GC آنالیت (ها) و استاندارد (های) داخلی را اندازه گیری کنید و نواحی پیک نسبی را با تقسیم مساحت پیک آنالیت بر مساحت استاندارد داخلی مناسب محاسبه کنید.

یونهای اولیه (کمی) توصیه شده و استانداردهای داخلی در جداول ۵، ۷ و ۸ آورده شده است. نمودار کالیبراسیون (مساحت پیک نسبی در مقابل میکروگرم آنالیت در هر نمونه) را تهیه کنید.

۱۷. نمونه های حاصل از تحقیقات اولیه آزمایشگاه های مخفی احتمالاً شامل نمونه های بسیار آلوده هستند. اگر نتایج نمونه از محدوده بالای منحنی کالیبراسیون فراتر رود، نمونه موجود در ویال GC ممکن است رقیق و مجدداً آنالیز شود یا مقدار کمی از اسید واجذب اولیه رقیق، دوباره استخراج، مشتق شده و تجزیه و تحلیل شود. برای دستورالعمل ها و محدودیت های ساخت رقت ها به ضمیمه H مراجعه کنید.

محاسبات

۱۸. جرم (بر حسب میکروگرم/نمونه) آنالیت مربوطه را که در نمونه های پاک کننده و در شاهد مدیا یافت می شود، از نمودار کالیبراسیون تعیین کنید.

۱۹. محاسبه غلظت نهایی، C، آنالیت در میکروگرم/نمونه:

$$C = c \frac{V_1}{V_2} \frac{V_3}{V_4} - b \frac{V_5}{V_2}$$

جایی که:

C = غلظت در نمونه (به میکروگرم/نمونه تعیین شده از منحنی کالیبراسیون).

ضریب تصحیح حجم (فقط زمانی مورد نیاز است که حجم استاندارد داخلی باشد محلول اسپایک که برای اسپایک کردن نمونه ها استفاده می شود - مانند نمونه های کامپوزیت نیاز به حجم محلول واجذب بیشتر - با آنچه که برای آن استفاده می شود متفاوت است افزایش استانداردهای کالیبراسیون). (به جدول ۶، پانوش ۴ مراجعه کنید).

حجم بر حسب میکرولیتر محلول اسپایک استاندارد داخلی که برای اسپایک کردن نمونه ها استفاده می شود. $\frac{V_1}{V_2}$

حجم در میکرولیتر محلول اسپایک استاندارد داخلی که برای افزایش استانداردها استفاده می شود. $\frac{V_3}{V_4}$

فاکتور رقت، در صورت وجود $\frac{V_3}{V_4}$

۱۰ میلی لیتر (حجم ماده واجذب گرفته شده برای پاکسازی در مرحله ۸) $\frac{V_3}{V_4}$

حجم بر حسب میلی لیتر ماده واجذب در واقع برای پاکسازی گرفته شده و با ۱۰ میلی لیتر رقیق می شود محلول واجذب خالی حاوی استاندارد داخلی $\frac{V_3}{V_4}$

b = غلظت در محیط خالی (به میکروگرم/نمونه تعیین شده از کالیبراسیون منحنی)

ضریب تصحیح حجم برای رسانه خالی (فقط در صورتی لازم است که حجم از محلول اسپایک استاندارد داخلی مورد استفاده برای اسپیک کردن فضای خالی رسانه متفاوت است از آنچه برای افزایش استانداردهای کالیبراسیون استفاده می شود). $\frac{V_5}{V_2}$

حجم در میکرولیتر از محلول اسپایک استاندارد داخلی که برای اسپایک کردن بستر شاهد استفاده می شود $\frac{V_5}{V_2}$

۲۰. گزارش غلظت، C، بر حسب میکروگرم در کل مساحت پاک شده (بر حسب سانتی متر مربع) به شرح زیر است:

تکرار (سریال) پاک کردن (۱۱٪ بهبود در مقایسه با تنها حدود ۶٪ بهبود) بهبود یافته است با متانول). مطالعه و نتایج در گزارش داده های پشتیبان برای [13] NIOSH 9109 گزارش شده است. تحقیقات اضافی در مورد بازیابی نمونه سطحی و اثربخشی حلال توسط گزارش شده است سرانو و همکاران و VanDyke و همکاران.

منابع:

- [1] ACGIH [2013]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org]. Data accessed April 2014.
- [2] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [2013]. GESTIS database on hazardous substances (German Social Accident Insurance). Sankt Augustin, FRG: [http://www.dguv.de/ifa/GESTIS]. Data accessed April 2014.
- [3] EPA [2013]. Voluntary guidelines for methamphetamine laboratory cleanup. [https://www.epa.gov/sites/production/files/documents/meth_lab_guidelines.pdf]. Date accessed March 2016.
- [4] Reynolds JM, Siso MC, Perkins JB [2004]. Backup data report for NIOSH 9106, Methamphetamine and illicit drugs, precursors, and adulterants on wipes by liquid-liquid extraction, Abridged, prepared under NIOSH Contract 200-2001-0800, Unpublished.
- [5] Martyny JW, Arbuckle SL, McCammon CS Jr., Esswein EJ, Erb N [2003]. Chemical exposures associated with clandestine methamphetamine laboratories. [https://www.env.nm.gov/ccli/docs/Chemical_Exposures.pdf].
- [6] NIOSH [2011]. Methamphetamine and illicit drugs, precursors, and adulterants on wipes by solid phase extraction: Method 9109. In: Ashley KA, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods. 5th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, [www.cdc.gov/niosh/nmam/].
- [7] NIOSH [2011]. Methamphetamine on Wipes by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry: Method 9111. In: Ashley KA, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods. 5th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, [www.cdc.gov/niosh/nmam/].
- [8] ASTM International [2015]. ASTM-E982-94(2015), Standard specification for laboratory glass test tubes. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [9] Baum RM [1985]. New variety of street drugs poses growing problem. Chemical and Engineering News, 63(63):7-16.
- [10] Buchanan JF, Brown CR [1988]. Designer drugs, a problem in clinical toxicology. Medical Toxicology 3:1-17.
- [11] NIOSH [1994]. Chapter C: Quality Assurance. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. Cincinnati, OH: Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113. [www.cdc.gov/niosh/nmam/].
- [12] Burkart JA [1986]. General procedures for limit of detection calculations in the industrial hygiene chemistry laboratory. Appl Ind Hygiene 1(3):153-155.
- [13] Reynolds JM, Siso MC, Perkins JB [2004]. Backup data report for NIOSH 9109, Methamphetamine and illicit drugs, precursors, and adulterants on wipes by solid phase extraction. Unpublished. Prepared under NIOSH Contract 200-2001-0800.
- [14] Budavari S, ed. [1989]. Merck Index, 11th ed. Rahway, NJ: Merck and Co., Inc.
- [15] Serrano KA, Martyny JW, Kofford S, Contreras JR, Van Dyke MV [2012]. Decontamination of clothing and building materials associated with the clandestine production of methamphetamine. J Occup Environ Hyg 9(3):185-197.
- [16] Van Dyke MV, Serrano KA, Kofford S, Contreras J, Martyny JW [2011]. Variability and specificity associated with environmental methamphetamine sampling and analysis. J Occup Environ Hyg 8(11):636-41.
- [17] Sweet DV, ed. [1997]. Registry of toxic effects of chemical substances. DHHS (NIOSH) Publ. No.97-119. https://www.cdc.gov/niosh/.
- [18] Sigma-Aldrich MSDS sheets, http://www.sigma-aldrich.com [May 10, 2004].
- [19] Cerilliant Analytical Reference Materials. 811 Paloma Drive, Suite A, Round Rock, Texas 78664 (www.cerilliant.com).
- [20] The National Alliance for Model State Drug Laws (NAMSDL) [2007]. State Controlled Substance(s) Environmental Issues Bill – Status Update [http://www.namsdl.org/]. Date accessed: March 11, 2008.

- [21] Howard PH, Meylan WM [1997]. Handbook of physical properties of organic chemicals. Boca Raton, Florida: CRC/Lewis Publishers. See also Syracuse Research Corporation's website <http://www.srcinc.com/> (May 10, 2004) for demos and updates.
- [22] Zhang JS, Tian Z, Lou ZC [1989]. Quality evaluation of twelve species of chinese ephedra (Ma Huang). Acta Pharmaceutica Sinica 24(11):865-871.
- [23] Cui JF, Zhou TH, Zhang JS, and Lou ZC. [1991]. Analysis of alkaloids in chinese ephedra species by gas chromatographic methods. Phytochemical Analysis 2:116-119.
- [24] Andrews KM [1995]. Ephedra's role as a precursor in the clandestine manufacture of methamphetamine. Journal of Forensic Sciences 40(4):551-560.
- [25] OSHA [2001]. Evaluation guidelines for surface sampling methods. Industrial Hygiene Chemistry Division, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah. [<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/surfacesampling/surfacesampling.pdf>] Date accessed: May 2011.

نویسنده روش:

جان ام. رینولدز، ماریا کارولینا سیسو، و جیمز بی. پرکینز، آزمایشگاه های دیتا شیم، سالت لیک سیتی، یوتا تحت قرارداد NIOSH CDC 200-2001-0800.

جدول شماره ۹. زمان نگهداری گاز کروماتوگرافی برای مشتقات کلرودی فلوئورواستیل آمفتامین ها، پیش سازها، افزودنی های تقلبی، و مواد مخدر متفرقه (۱).

مقدار توصیه شده (1') و تایید شده (2' و 3') یون ها (m/z)								
زمان نگهداری نسبی (۶)	زمان نگهداری نسبی (۵)	زمان نگهداری در دقیقه	شکل	3'	2'	1'	ترکیب	عدد GC
0.757	0.396	8.92	منبع	162	133	84	نیکوتین	1
0.870	0.800	10.26	مشتق	162	128	160	آمفتامین-۱۱D	2
0.877	0.807	10.34	مشتق	158	118	156	آمفتامین	3
0.880	0.810	10.38	مشتق	-	91	104	فنیل آمین	4
0.892	0.821	10.52	مشتق	132	172	170	فنترمین	5
0.894	0.822	10.54	مشتق	75	162	134	N-متیل سودوافدرین	6
0.93	0.86	abt 11	منبع	-	-	72	N-متیل سودوافدرین	7
0.964	0.887	11.37	مشتق	158	104	156	متیل فن اتیل آمین	8
0.992	0.913	11.70	مشتق	179	98	177	متامفتامین ۱۴D	9
1.000	0.920	11.79	مشتق	118	172	170	متامفتامین	10
1.003	0.923	11.83	مشتق	159	186	184	فن فلورامین	11
1.017	0.935	11.99	مشتق	132	77	105	کاتینون	12
1.030	0.947	12.14	منبع	111	100	44	بوپروپیون	13
1.036	0.953	12.22	مشتق	118	186	184	N-اتیل آمفتامین	14
1.048	0.964	12.36	مشتق	311	82	182	اکگونین، متیل استر	15
1.050	0.966	12.38	مشتق	172	105	170	متکاتینون	16
1.057	0.972	12.46	دوبار مشتق شده	246	158	156	نورپسودوافدرین	17
1.059	0.974	12.49	دوبار مشتق شده	246	158	156	نورفدرین	18
1.077	0.991	12.70	مشتق	232	79	107	آمینورکس	19
1.087	1.000	12.82	منبع	254	456	296	دی برومو اکتا فلوئوروبی فنیل	20
1.100	1.012	12.97	مشتق	200	156	198	N-پروپیل آمفتامین	21
1.121	1.031	13.22	مشتق	78	148	121	۴-متوکسی آمفتامین	22
1.126	1.035	13.27	مشتق	-	104	176	۴-فنیل-۱-بوتیل آمین	23
1.140	1.048	13.44	مشتق	85	175	173	افدرین-۳D	24
1.143	1.052	13.48	دوبار مشتق شده	260	172	170	افدرین	25
1.159	1.066	13.67	مشتق	263	221	108	استامینوفن	26
1.171	1.077	13.81	منبع	91	56	84	متیل فنیدات (ریتالین)	27
1.182	1.087	13.93	دوبار مشتق شده	260	172	170	سودوافدرین	28
1.187	1.091	13.99	منبع	172	247	71	مپریدین	29

30	آتروپین	124	94	103	منبع	14.25	1.112	1.209
31	مالون دی آلدئید	135	162	291	مشتق	14.36	1.120	1.218
32	کافئین	194	109	67	منبع	14.84	1.158	1.259
33	N,N- دی متیل تری امین	58	129	102	مشتق	14.97	1.168	1.270
34	۱،۳-بنزودیوکولیل بوتانامین	135	176	170	مشتق	15.11	1.179	1.282
35	کتامین	180	182	209	منبع	15.20	1.186	1.289
36	لیدوکائین	86	58	120	منبع	15.28	1.192	1.296
37	تری فلورومتیل فنیل پپرازین	200	145	172	مشتق	15.46	1.206	1.318
38	بنزیل پپرازین	91	197	175	مشتق	15.54	1.202	1.318
39	فن سیکلیدین-5D	205	96	246	منبع	15.59	1.216	1.322
40	فن سیکلیدین	200	242	243	منبع	15.62	1.218	1.325
41	۳،۴- متیل اندی اکسی مت آمفتامین	170	162	135	مشتق	15.66	1.221	1.328
42	43متیلان دی اکسی اتیل آمفتامین D6	190	165	135	مشتق	16.01	1.249	1.358
43	43متیلان دی اکسی اتیل آمفتامین (11)	184	162	135	مشتق	16.04	1.251	1.360
44	فنیل افرین (۸)	156	158	374	سه بار مشتق شده	16.10	1.256	1.366
45	1،3-بنزودیوکولیل-N-متیل بوتانامین	184	176	135	مشتق	16.29	1.271	1.382
46	تئوفیلین (۸)	180	95	68	منبع	16.34	1.275	1.386
47	مسکالین	181	194	179	مشتق	16.43	1.282	1.394
48	فنیل افرین (۸)	156	248	158	دوبار مشتق شده	16.65	1.299	1.412
49	کلرفنیرامین (۸)	203	205	167	منبع	16.73	1.305	1.419
50	متیل فنیدات	196	198	-	مشتق	17.20	1.322	1.459
51	4-برومو 2،5- دی متوکسی فن اتیل آمین (10)	242	244	229	مشتق	17.57	1.370	1.490
52	۴-متیل امینورکس	203	160	117	مشتق	17.89	1.396	1.517
53	دکسترومتورفان (۸)	271	59	150	منبع	18.09	1.411	1.534
54	متاکوالون	235	250	233	منبع	18.27	1.425	1.550
55	کوکائین	82	182	303	منبع	18.62	1.452	1.579
56	آتروپین (۸)	124	82	94	مشتق	19.10	1.490	1.620
57	دیازپام	256	283	284	منبع	20.76	1.619	1.761
58	هیدروکدون	299	242	284	منبع	20.91	1.631	1.774
59	هیدرومورفون	285	228	229	منبع	21.04	1.641	1.785
60	هیدروکدون	411	354	298	مشتق	21.13	1.648	1.792
61	مورفین	268	397	269	مشتق	21.20	1.654	1.798
62	کدئین	282	411	283	مشتق	21.28	1.660	1.805
63	اکسی کدون	315	230	316	منبع	21.57	1.682	1.830
64	هیدرومورفون	397	341	398	مشتق	21.78	1.699	1.847
65	فلونیترازپام	312	285	286	منبع	22.19	1.731	1.882
66	مورفین	380	382	509	دوبار مشتق شده	22.26	1.736	1.888

67	فنتانیل	245	146	189	منبع	22.96	1.791	1.947
----	---------	-----	-----	-----	------	-------	-------	-------

(۱) زمان نگهداری واقعی ممکن است بسته به ستون GC و شرایط GC متفاوت باشد. شرایط گاز کروماتوگرافی در صفحه ۱-۹۱۰۶ قابل استفاده است. طیف‌سنج جرمی تحت شرایطی که در صفحه ۱-۹۱۰۶ ارائه شده است عمل می کند (یا به گزارش داده‌های پشتیبان [۴] مراجعه کنید).

(۲) اعداد GC نشان دهنده قله هایی هستند که در شکل ۱ شماره گذاری شده اند.

(۳) از کروماتوگرام های یون استخراج شده یون های اولیه (۱') برای تعیین کمیت پیک ها در حالت اسکن یا حالت رصد انتخابی یون ها (SIM) استفاده کنید. در صورت لزوم از یون های ثانویه و سوم (۲' و ۳') برای شناسایی کیفی استفاده کنید. این یون ها برای نزدیکی به یون اولیه انتخاب می شوند تا منفی های کاذب از طیف های منحرف و تداخل جرم کم هیدروکربن ها به حداقل برسد.

(۴) همه ترکیبات ارائه نشده اند. ترکیبات اصلی که دارای شکل قله GC نامنظم یا بیش از حد گسترده در شرایط GC مورد استفاده باشند ارائه نشده اند. طیف برای مشتقات کلرودی فلئورواستیل در گزارش داده های پشتیبان [۴] آورده شده است.

(۵) زمان نگهداری نسبت به ۴-۴ دی برومو اکتا فلئوروو بی فیل

(۶) زمان نگهداری نسبت به مشتق کلرودی فلئوروو استیل متامفتامین.

(۷) IS = استاندارد داخلی.

(۸) افزودنی تقلبی عمدی یا غیر عمدی. به عنوان مثال، فنترمین ممکن است به MDMA (۳،۴-متیل اندی اکسی مت آمفتامین) و کافئین به مت آمفتامین اضافه شود. کلرنیرامین یک افزودنی تقلبی غیر عمدی است زمانی که سودوافدرین حاوی کلرنیرامین به عنوان پیش ساز متامفتامین استفاده می شود.

(۹) وجود (+) - نورافدرین، N-متیل سودوافدرین و/یا N-متیل افدرین در سودوافدرین یا افدرین نشان دهنده عصاره گونه های افدرین به عنوان منبع است. وجود آمفتامین و N,N-دی متیل آمفتامین در محصول نهایی مت آمفتامین نیز نشان دهنده همین منبع است. [۲۲، ۲۳، ۲۴]

(۱۰) ۴- برومو -۵ و ۲- دی متوکسی فن اتیل آمین

(۱۱) نوعی "مواد مخدر کلپ ها" (آنالوگ های پیرازین جایگزین اکستازی، کتامین و فلونیتازپان به عنوان مواد مخدر).

جدول ۱۰ الف . بازیابی از دیوار رنگ شده با لاتکس با حلال های مختلف. مقایسه یک دستمال گاز با مجموع دو دستمال گاز (۱،۲)

متانول	ایزوپروپانول				آب				
دو گاز	یک گاز	دو گاز	یک گاز	دو گاز	یک گاز	ترکیبات تست شده			
درصد	درصد انحراف استاندارد نسبی	درصد	درصد انحراف استاندارد نسبی	درصد	درصد انحراف استاندارد نسبی	درصد			
۹۶	۴،۰	۹۰	۷۸	۶،۰	۶۷	۵۶	۱۴	۵۱	آمفتامین
۹۴	۹،۱	۸۹	۸۰	۲۲	۶۹	۳۶	۲۲	۳۶	کوکائین
۹۶	۴،۴	۹۱	۸۵	۷،۴	۷۶	۵۲	۲۳	۴۸	افدرین
۹۴	۵،۳	۸۸	۷۰	۹،۰	۶۱	۴۴	۲۰	۴۰	۳،۴- متیل اندی اکسی مت آمفتامین
۹۷	۱۱	۹۰	۸۰	۱۲	۶۹	۵۰	۲۲	۴۵	متیل دی اتانول آمین
۹۴	۳،۵	۸۷	۷۵	۷،۴	۶۴	۵۰	۱۶	۴۶	مت آمفتامین
۹۱	۵،۲	۸۶	۷۳	۹،۶	۶۴	۳۰	۲۶	۲۷	فن سیکلیدین
۱۰۱	۲،۹	۹۵	۹۱	۶،۶	۷۸	۵۸	۹،۲	۵۳	فن ترامین
۹۴	۵،۰	۸۵	۹۵	۹،۳	۸۰	۶۲	۲۱	۵۸	فنیل پروپانول آمین
۱۰۱	۳،۳	۹۵	۸۵	۷،۰	۷۳	۵۳	۲۰	۴۹	سودو افدرین

(۱) گزارش داده های پشتیبان برای NIOSH ۹۱۰۹ [۱۳]. مساحت هر نمونه ۱۰۰ سانتی متر مربع بود .

(۲) دیوار یک دیوار استاندارد گچی بود که با رنگ پایه لاتکس رنگ آمیزی شده بود. سطح رنگ شده حداقل یک سال سن داشته باشد. برای هر حلال تست شده شش تکرار وجود داشت .

(۳) آب ، آب دیونیزه (ASTM نوع II) بود. به کاهش بازیابی و افزایش درصد انحراف استاندارد نسبی توجه کنید.

(۴) برای پاک کردن مرحله ای، هر ۱۰۰ سانتی متر مربع مجدداً با یک دستمال گازی مرطوب تازه پاک شد و مقدار بازیابی به طور جداگانه تعیین شد. ، یک دستمال مرطوب دوم همراه با اولین دستمال گاز گنجانده شده است. هر دو دستمال گاز یک نمونه واحد را تشکیل می دهند. درصد بازیابی نشان داده شده در ستون نشان دهنده مجموع مقادیر بازیابی شده در هر دو دستمال مرطوب اول و دوم است.

(۵) هر ناحیه از قبل اندازه گیری شده با ۳ میکروگرم از هر آنالیت در متانول اضافه شد و متانول برای چند دقیقه قبل از نمونه برداری خشک شد.

جدول ۱۰ب. باز یابی از دیوار رنگ شده با لاتکس با حلال های مختلف. مقایسه یک دستمال گاز با مجموع دو دستمال گاز (۱)

متانول				ایزوپروپانول			
پلاس		فرست گاز		پلاس		فرست گاز	
درصد	درصد انحراف استاندارد نسبی	درصد	درصد انحراف استاندارد نسبی	درصد	درصد انحراف استاندارد نسبی	درصد	درصد انحراف استاندارد نسبی
87	2.4	81	68	5.7	58	4 (۳)	لعاب درب ماشین لباسشویی
89	4.8	81	68	5.2	60	4 (۴)	روکش وینیل روی تخته خرده چوب
94	3.5	87	75	7.4	64	6 (۳)	دیوار رنگ شده با لاتکس
92	4.0	91	76	2.9	65	۲ (۴)	درب یخچال
86	3.7	82	76	5.4	72	۲ (۵)	صفحه چوب سخت جلا داده شده
91	3.8	87	82	4.9	75	4 (۴)	صفحه فرمیکا

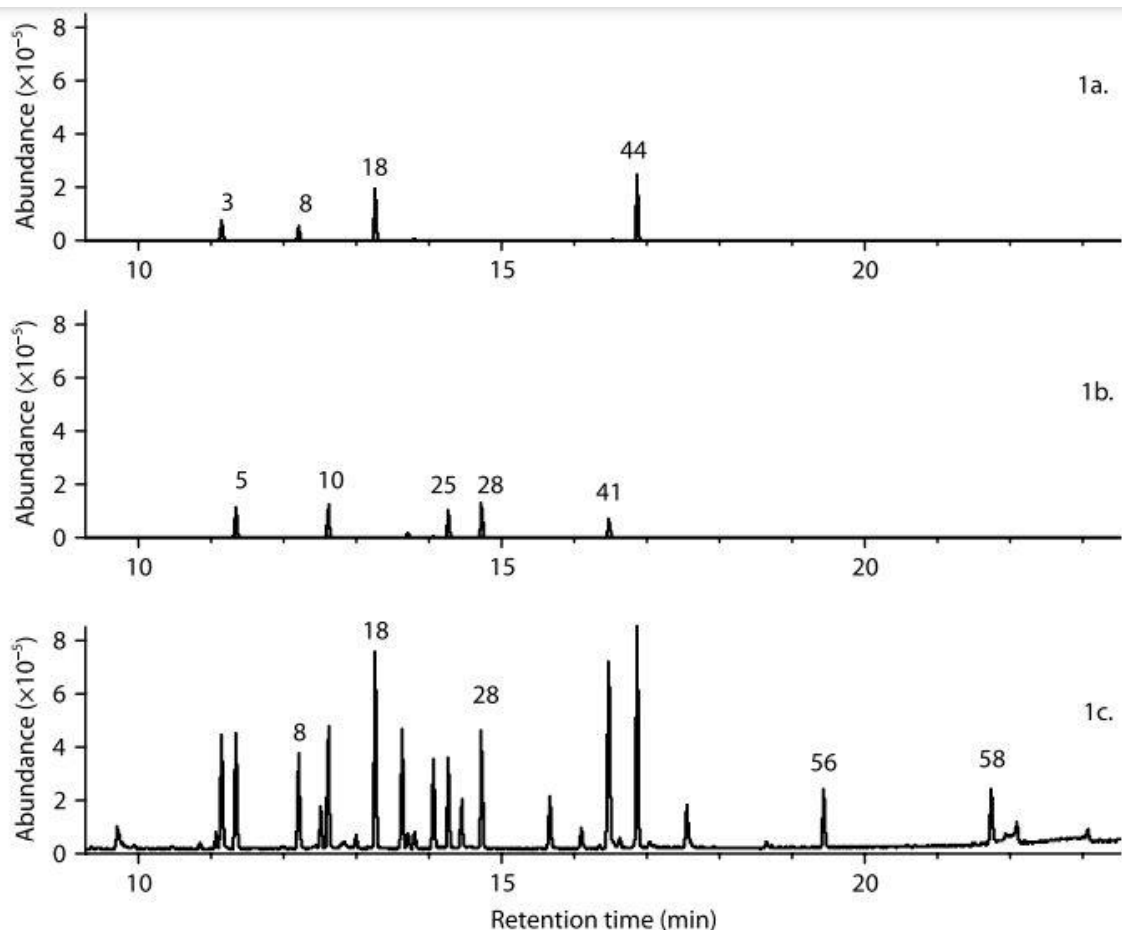
(۱) گزارش داده های پشتیبان برای NIOSH ۹۱۰۹ [۱۳]. مساحت هر نمونه ۱۰۰ سانتی متر مربع بود .

(۲) برای پاک کردن مرحله ای، هر ۱۰۰ سانتی متر مربع مجدداً با یک دستمال گازی مرطوب تازه پاک شد و مقدار باز یابی به طور جداگانه تعیین شد. ، یک دستمال مرطوب دوم همراه با اولین دستمال گاز گنجانده شده است. هر دو دستمال گاز یک نمونه واحد را تشکیل می دهند. درصد باز یابی نشان داده شده در ستون نشان دهنده مجموع مقادیر باز یابی شده در هر دو دستمال مرطوب اول و دوم است.

(۳) درب یخچال و درب ماشین لباسشویی از لوازم استفاده شده بود. تخته خرده چوب روکش شده با وینیل (قفسه کتاب)، صفحه فرمیکا و تخته های چوب سخت جلا داده شده همه جدید خریداری شده اند. تمام سطوح مواد استفاده شده و جدید قبل از شستشو با چندین شستشوی متانول از قبل تمیز شدند. هر مربع ۱۰۰ سانتی متر مربعی از قبل اندازه گیری شده با ۳ میکروگرم متامفتامین اضافه شد.

(۴) نمونه ها با استفاده از روش پاک کردن گوشه به گوشه و سپس از بالا به پایین گرفته شد.

(۵) نیمی از نمونه ها با استفاده از روش پاک کردن گوشه به گوشه و نیمی با استفاده از روش پاک کردن مربع های متحدالمرکز پاک شدند. تفاوت قابل توجهی در درصد باز یابی وجود نداشت و درصد باز یابی و انحراف استاندارد نسبی برای هر دو تکنیک ترکیبی هستند.



(۶) نمونه ها هر بار با استفاده از پاک کردن از بالا به پایین با دانه های چوب در الگوی "N" گرفته شد.

شکل ۱. کروماتوگرام های معمولی مشتقات کلرودی فلوئورواستیل توسط GC-MS در حالت اسکن

شکل ۱a. کروماتوگرام یونی استخراج شده برای ۱۵۶m/z (۱۵۵,۷۰ تا ۱۵۶,۷۰).

شکل ۱b. کروماتوگرام یونی استخراج شده برای ۱۷۰m/z (۱۶۹,۷۰ تا ۱۷۰,۷۰).

شکل ۱c. کروماتوگرام یون کل (TIC).

شناسایی قله گاز کروماتوگرافی : برای شناسایی قله های GC شماره گذاری شده به جدول ۹ مراجعه کنید. (اما توجه داشته باشید که زمان های نگهداری در جدول ۹ مطابق با شکل ۱ نیست زیرا از یک ستون مویرگی پلیمری پلیمری فنیل آریلن ۵۰ میکرومتر استفاده شده است).

شرایط GC-MS: برای شرایط GC-MS به صفحه ۹۱۰۶-۱ مراجعه کنید.

الف) معرف ها و محلول ها

۱. برای مشتق سازی، انیدرید پنتا فلورو پروپیونیک (PFPA) می تواند جایگزین انیدرید کلرودی فلورواستیک (CDFAA) شود. طیف، زمان های ماند، یون های کمی سازی پیشنهادی و داده های دقت و صحت برای مشتقات PFPA در گزارش داده های پشتیبان ارائه شده است. طیف برای مشتقات CDFAA نیز در گزارش داده های پشتیبان آورده شده است

توجه: ۱۰۰ میکرو لیتر انیدرید پنتا فلورو پروپیونیک (PFPA) می تواند جایگزین انیدرید کلرودی فلورواستیک شود.

اما نمونه ها باید در مرحله C۱۱ به مدت ۲۰-۳۰ دقیقه تا دمای ۹۰ درجه سانتیگراد گرم شوند.

۲. استاندارد داخلی ۴،۴ دی برومواکتا فلوروئوبی فیل اختیاری است و برای بررسی عملکرد و نمونه برداری خودکار قابل استفاده است

۳. آمین های اولیه، بازهای شیف و انامین ها را با کتون ها و آلدئیدها تشکیل می دهند. اینها ممکن است به نوبه خود مشتقاتی را با معرف های اسبیل کننده تشکیل می دهند. از استفاده از استون قبل از اینکه به آنالیت ها مشتق شوند باید اجتناب شود. ظروف شیشه ای و تجهیزات شسته شده با استون باید کاملاً خشک شوند. برای تهیه محلول های استاندارد باید از تولوئن اجتناب کرد زیرا معمولاً حاوی بنزآلدئید، محصول اکسیداسیون تولوئن است. محصولات تراکم بین آمین های اولیه و بنزآلدئید مشاهده شده است. تنها حلال های توصیه شده برای تهیه محلول های موجود و رقت های آنها متانول (ترجیحاً) و ایزوپروپانول است.

۴. حلال باز سازی نباید حاوی متانول یا الکل دیگری باشد زیرا گروه های الکل در ترکیبات نوع افدرین در طول زمان هیدرولیز می شوند. تولوئن حاوی ۱۰ درصد استون توصیه می شود.

ب. تجهیزات

۱. پاک کننده: علاوه بر گاز پنبه ای، MIRASORB ۴ لایه ای و سائیز ۴ اینچ × ۴ اینچ (۱۰ سانتی متر در ۱۰ سانتی متر) (جانسون و جانسون)، و AlphaWipe سائیز ۴ اینچ × ۴ اینچ (۱۰ سانتی متر در ۱۰ سانتی متر) پاک کننده های قابل قبولی هستند و در صورت عدم وجود گاز پنبه ای قابل استفاده است.

MIRASORB یک ترکیب پنبه / پلی استر غیر بافته شده است که متوقف شد، اما مشابه هایی وجود دارند که ادعا می کنند ساختار و ترکیب فیبر یکسانی دارند.

AlphaWipe یک دستمال مرطوب پلی استر رشته ای پیوسته هیدروفیل، بسیار جاذب و محکم بافته شده است.

داده های دقیق و صحت برای MIRASORB و AlphaWipe در گزارش داده های پشتیبان [۴] آورده شده است.

۲. ظروف: لوله های سانتریفیوژ پلی پروپیلن ۵۰ میلی لیتری با درپوش برای یک عدد یا دو دستمال گازی ترجیح داده می شود و به اندازه ویال های شیشه ای ۴۰ میلی لیتری VOA شکستنی نیستند. ویال های ۴۰ میلی لیتری VOA برای دستمال های تک گاز قابل قبول هستند. ظروف بزرگتر (شیشه ای با درپوش PTFE) باید برای ترکیب بیش از دو دستمال گازی در یک نمونه واحد استفاده شود. اندازه ظرف برای دو دستمال مرطوب یا بیشتر باید تقریباً ۲۵ میلی لیتر در هر دستمال گاز باشد (به عنوان مثال

حداقل اندازه ۱۰۰ میلی لیتر برای چهار نمونه دستمال گازی). باید فضای اضافی کافی در ظروف وجود داشته باشد برای اینکه محلول واجذب کننده روی دستمال های گازی را بپوشاند و نمونه (ها) در طول اختلاط آزادانه از طریق دستمال مرطوب نفوذ کند.

۳. هر سازمان نظارتی که دارای صلاحیت قانونی بر روی سایت آلوده است ممکن است موارد متفاوتی را بخواهد اما آماده سازی خارج از محل و روش های نمونه برداری در محل مهم است. باید با سازمان های نظارتی منطقه ای یا بخش های بهداشت که صلاحیت قانونی بر روی سایت های آلوده دارند برای تعیین نمونه برداری، کنترل کیفیت، تجزیه و تحلیل و الزامات گزارش دهی خاص مشورت کنید .

ج. نمونه گیری :

۱. از مقررات مخصوص سطحی که باید پاک شود (معمولاً ۱۰۰ سانتی متر مربع یا ۱۰۰۰ سانتی متر مربع) و آستانه تعیین شده (یا حداکثر سطح باقیمانده مجاز) توسط ایالت یا سازمان پیروی کنید. میزان جذب به روش نمونه گیری پاک سازی مورد استفاده بستگی دارد، بنابراین روش مخصوص پاک سازی مورد استفاده باید مشخص شده باشد و هرگونه انحراف از مقررات مورد نیاز نمونه برداری پاکسازی ذکر شده است.

توجه: برای اطمینان از اینکه نمونه ها دستکاری نشده اند، استفاده از مهر و موم نگهدارنده و فرم نگهداری به شدت توصیه می شود.

۲. یک الگوی محکم از مقوای یکبار مصرف یا یک ورق PTFE با ابعاد ۱۰ × ۱۰ سانتی متر یا سوراخ مربعی به ابعاد ۳۲ × ۳۲ سانتی متر تهیه کنید . الگو باید بتواند شکل خود را در حین پاکسازی حفظ کند تا اطمینان حاصل شود که قسمت های پاک شده ۱۰۰ سانتی متر مربع یا ۱۰۰۰ سانتی متر مربع بوده است .

الگو(ها) را در قسمت(هایی) که قرار است پاک شوند (به عنوان مثال با نوار چسب در امتداد لبه بیرونی الگو) محکم کنید.

اگر الگوی یکبار مصرف استفاده نمی شود، برای جلوگیری از آلودگی متقاطع، الگو را بین نمونه ها تمیز کنید و برای تعیین اینکه هیچ گونه آلودگی متقاطع رخ نداده است، یک پاکت خالی از الگوی تمیز شده بین نمونه ها را به آزمایشگاه ارائه دهید.

۳. یک الگو ممکن است همیشه قابل اجرا نباشد، مانند مناطق منحنی یا عجیب و غریب مانند اطراف مشعل ها روی اجاق گاز یا تیغه فن. در چنین مواردی از منطقه ای نزدیک به ۱۰۰ سانتی متر مربع یا ۱۰۰۰ سانتی متر مربع نمونه برداری کنید. گزارش مناسب اندازه گیری را به سازمان نظارتی و آزمایشگاه تحلیلی ارائه دهید .می توان از نوار برای ترسیم منطقه نمونه برداری استفاده کرد.

۴. توصیه می شود دستمال های زائد و اضافه را برای همان قسمت های خالی دستمال های مورد نیاز ، تجهیزات، نمونه ها و نمونه های کنترل کیفیت تهیه کنید

۵. گاز در بسته بندی استریل برای به حداقل رساندن احتمال آلودگی متقاطع توصیه می شود که با گاز پنبه ای بسته بندی شده فله به راحتی می تواند رخ دهد.

۶. برای جلوگیری از آلودگی ، جایگزین دیگر این است که گاز را از قبل خیس کنید و وارد ظروف نمونه کنید. این از هرگونه احتمال آلوده شدن متانول یا ایزوپروپانول در محل با متامفتامین (یا سایر آنالیت ها) جلوگیری می کند. اگر دستمال مرطوب خارج از محل آماده شد، سپس دستمال گاز از قبل خیس شده را از ظرف نمونه بردارید و همزمان فقط یک ظرف نمونه را باز کنید . دستمال گاز را فشار داده و حلال اضافی را از آن دور بریزید .از دستکش لاتکس یا نیتریل تازه برای هر نمونه جداگانه استفاده کنید.از دستکش وینیل به دلیل پتانسیل شستشوی نرم کننده های فتالات و آلودگی نمونه ها استفاده نکنید.

الف. روش پاکسازی مربع های متحدالمرکز (به ویژه برای سطوح صاف و غیر متخلخل):

گاز مرطوب را از وسط تا کنید و سپس دوباره از وسط تا کنید. با استفاده از فشار محکم ناحیه درون الگو را پاک کنید. از یکی از گوشه های داخلی الگو شروع کنید و به صورت مربع های متحدالمرکز به سمت مرکز پاک کنید و با یک حرکت اسکویی پایان دهید. بدون برخورد گاز به هر سطح دیگری، آخرین لای را برعکس کنید به طوری که قسمت بیرونی گاز رو به داخل باشد و با استفاده از یک سطح جدید گاز، همان ناحیه را به روش قبلی پاک کنید. گاز را دوباره رول یا تا کنید و داخل ظرف حمل و نقل قرار دهید.

توجه: پاک کردن در مربع های متحدالمرکز توسط OSHA توضیح داده شده است [۲۵]. به خصوص برای سطوح وسیع مناسب است (به عنوان مثال ۱۰۰۰ سانتی متر مربع).

ب. روش پاک کردن گوشه به گوشه (یا بلاتینگ) (به ویژه برای سطوح زیر، متخلخل و یا خاکی):

گاز مرطوب را از وسط تا کنید و سپس دوباره از وسط تا کنید. با استفاده از فشار محکم با حداقل پنج گذر افقی که از بالا شروع می شود و با الگوی "Z" به سمت پایین پیش می رود، ناحیه داخل الگو را پاک کنید و با یک حرکت اسکویی خاتمه دهید. در صورت بلاتینگ کردن، حداقل پنج بار در هر گذر افقی پاک کنید (به توجه مراجعه کنید). بدون برخورد گاز به هر سطح دیگری، آخرین لای را برعکس کنید تا طرف در معرض گاز رو به درون باشد. با حداقل پنج پاس عمودی از بالا به پایین که از سمت چپ شروع می شود و با الگوی "N" به سمت راست پیش می روند، منطقه را دوباره پاک کنید. در صورت بلاتینگ، حداقل پنج بار در هر عبور عمودی پاک کنید. گاز را دوباره رول یا تا کنید و در ظرف حمل و نقل قرار دهید. بلاتینگ در مناطقی که به قدری کثیف یا ناهموار است که نخ های گاز به طور مداوم گیر می کنند پیشنهاد می گردد.

توجه: در سطوح بزرگتر از ۱۰۰ سانتی متر مربع بیش از پنج بار پاک کردن لازم است.

ج. پاک کردن تکراری یا پیایی:

اگر از ایزوپروپانول برای پاک کردن استفاده می شود، یک نمونه پاک کردن تکراری از همان ناحیه با یک دستمال گاز تازه کارایی نمونه برداری را بهبود می بخشد. (در مرحله پاک کردن دوم به بازایی ها مراجعه کنید در جداول a۱۰ و b۱۰). برای پاک کردن پیایی، روش پاک کردن توضیح داده شده در بالا را با یک دستمال گاز تازه تکرار کنید. (پیوست مراحل a۷ یا b۷). دستمال گاز دوم را داخل همان ظرف نگهدارنده گاز اول قرار دهید. لوله های سانتریفیوژ پلی پروپیلن ۵۰ میلی لیتری به اندازه کافی بزرگ هستند که حاوی حداکثر دو دستمال گازی باشند.

توجه: اگر ناحیه ای که باید پاک شود به طور قابل ملاحظه ای از گاز اول خیس باقی می ماند، گاز دوم ممکن است در حالت خشک برای جذب حلال باقیمانده از گاز اول استفاده شود.

۸. نمونه برداری ترکیبی: نمونه های ترکیبی توسط برخی سازمان های نظارتی مجاز است. استفاده از آنها برای اهداف کمی ممکن است منوط به مجوز و راهنمایی سازمان های نظارتی باشد. برای دستورالعمل های مربوط به نمونه برداری ترکیبی به دستورالعمل های سازمان نظارتی مراجعه کنید. یک دستورالعمل پیش فرض اولیه برای نمونه برداری ترکیبی به شرح زیر است:

نمونه های ناسازگار را مخلوط نکنید. یعنی نواحی پاک شده باید از نظر مساحت مساوی باشند، مناطق نمونه برداری شده باید احتمال آلودگی کم یا زیاد یکسانی داشته باشند و مناطق نمونه برداری شده باید مربوط به یک دستگاه باشد و نه به چندین دستگاه یا سایت های نامتجانس ترکیب شده اند.

توجه: نمونه های مرکب نمی توانند الزامات آستانه عمل خاصی را برای مکان های نمونه برداری گسسته برآورده کنند

به عنوان مثال، نمونه های ترکیبی متشکل از چهار دستمال مرطوب، این حساسیت را با چهار برابر کاهش LOD بهبود می دهد در عوض LOD را با یک عامل که به حجم اضافی محلول واجبی مرتبط است افزایش می دهد که برای جذب تعداد بیشتری دستمال لازم است.

مثال زیر این دو نکته را نشان می دهد:

فرض کنید که سطح کار ۰,۱ میکروگرم / ۱۰۰ سانتی متر مربع باشد. اگر آنالیزها ۰,۰۶ میکروگرم LOD در نمونه را برای یک دستمال یا نمونه ای به مساحت ۱۰۰ سانتی متر مربع نشان داد، پس LOD برای آنالیز می تواند به صورت ۰,۰۶ میکروگرم/۱۰۰ سانتی متر مربع بیان شود، که به اندازه کافی پایین است تا بتوان تعیین کرد که آیا نمونه مجزایی در آن قرار دارد یا خیر یا از سطح عمل فراتر می رود. حالا اگر ترکیب چهار دستمالی گرفته شود که هر کدام یک مساحت ۱۰۰ سانتی متر مربع و کل مساحت ۴۰۰ سانتی متر مربع داشته باشد، LOD برای آن نمونه مرکب ۰,۰۶ میکروگرم/۴۰۰ سانتی متر مربع و یا ۰,۰۱۵ میکروگرم در ۱۰۰ سانتی متر مربع نیست؛ در واقع چندین برابر بزرگتر از ۰,۰۶ میکروگرم در ۴۰۰ سانتی متر مربع است. اول از همه، نسبت حجم محلول جذبی مورد استفاده برای واجذب نمونه در مقایسه با نمونه مورد استفاده برای استانداردهای کالیبراسیون افزایش می یابد. ثانیاً هیچ ارتباطی ندارد که با ناحیه ای که پاک شده است انجام دهید، زیرا LOD برای منحنی کالیبراسیون بر حسب میکروگرم در هر نمونه، مستقل از منطقه تعیین می شود. برای توضیح نکته اول، فرض کنید تقریباً ۹۰ میلی لیتر (برای سهولت در محاسبه) برای جذب چهار دستمال و ۳۰ میلی لیتر (مقدار طبیعی برای یک دستمال مرطوب) برای جذب هر استاندارد کالیبراسیون استفاده شد. محاسبه LOD برای چهار نمونه ترکیبی باید میکروگرم/نمونه $\times$ (مقدار جذب برای ۴ دستمال مرطوب) / (مقدار جذب برای استاندارد های کالیبراسیون)، یا ۰,۰۶ میکروگرم در نمونه $\times$ (۹۰ میلی لیتر/۳۰ میلی لیتر)، یا ۰,۱۸/ میکروگرم/نمونه برای نمونه ترکیبی باشد. از آنجایی که سطح پاک شده برای نمونه مرکب ۴۰۰ سانتی متر مربع بود، LOD برای آن نمونه می تواند به صورت ۰,۱۸ میکروگرم/۴۰۰ سانتی متر مربع بیان شود. در مورد نکته دوم این مقدار ۰,۱۸ میکروگرم/۴۰۰ سانتی متر مربع قابل تفسیر نیست یا به صورت ریاضی به ۰,۰۴۵ میکروگرم در ۱۰۰ سانتی متر مربع کاهش می یابد زیرا نمی توان دانست که آیا سه تا از چهار دستمال کاغذی خالی و دستمال چهارم فقط کمتر از ۰,۱۸ میکروگرم بود. از این رو LOD مؤثر در هر دستمال مرطوب باید نه تنها ۰,۱۸ میکروگرم در ۴۰۰ سانتی متر مربع در نظر گرفته شود بلکه همچنین به عنوان ۰,۱۸ میکروگرم در ۱۰۰ سانتی متر مربع باشد زیرا هر مقدار که برای کل ۴۰۰ سانتی متر مربع تعیین شود ممکن است فقط از یکی از آن ۱۰۰ سانتی متر مربع باشد. بنابراین، برای نمونه های ترکیبی، LOD باید بر حسب شرایط کل سطح پاک شده باشد و به بخشی از آن تعمیم داده نشده است. در این مثال، 0.18 میکروگرم در ۱۰۰ سانتی متر مربع LOD بالاتر از آستانه عمل ۰,۱ میکروگرم در ۱۰۰ سانتی متر مربع است، به این معنی که این نمونه ترکیبی نمی تواند الزامی را برآورده کند که سطح باقیمانده کمتر از ۰,۱ میکروگرم در ۱۰۰ سانتی متر مربع باشد. تعیین نحوه درخواست بر عهده سازمان نظارتی است و نه آزمایشگاه که نتایج برای نمونه های ترکیبی به سطوح عمل را تعیین کند.

همان ملاحظات که در بالا برای LOD داده شده برای نتایجی که بزرگتر از LOD هستند اعمال می شود. به منظور جلوگیری از گیج شدن در گزارش غلظت برای نمونه های ترکیبی، توصیه می شود که نمونه غلظت (به میکروگرم/نمونه، هر اندازه نمونه) و

سطح کل پاک شده (بر حسب سانتی متر مربع) به طور جداگانه گزارش شود. به عنوان مثال، نتیجه ۰,۴ میکروگرم / نمونه برای یک نمونه شامل چهاردستمال مرطوب که هریک جداگانه ۱۰۰ سانتی متر مربع است (برای کل مساحت ۴۰۰ سانتی متر مربع) باید به صورت ۰,۴ میکروگرم/۴۰۰ سانتی متر مربع گزارش شود نه به صورت میانگین ۰,۱ میکروگرم در ۱۰۰ سانتی متر مربع. این شیوه گزارش ممکن است توسط برخی از سازمان های نظارتی مورد نیاز باشد.

۹. برای اهداف تضمین کیفیت، سازمان های نظارتی ممکن است از نمونه های تکراری درخواست کنند. اگر یک مورد این چنین باشد، در صورت امکان، یک منطقه مجاور منطقه اول باید همانطور که در قسمت نمونه برداری توضیح داده شد پاک شود. قسمتی که قبلاً پاک شده است را دوباره پاک نکنید. این نمونه یک نمونه کور است و نباید توسط آزمایشگاه تحلیلی به عنوان یک نمونه تکراری از هیچ یک از نمونه های دیگر شناسایی شود. اینها از موارد تکراری آزمایشگاهی یک نمونه مجزا که در مرحله ۱۴ روش توضیح داده شده است متمایز هستند. تکرارهای میدانی برای ارزیابی سازگاری روش نمونه گیری با فرض یکنواختی آلودگی در محل های نمونه برداری مجاور مفید هستند. نسخه های تکراری آزمایشگاهی برای ارزیابی سازگاری آماده سازی نمونه و آنالیز ابزاری مفید هستند.

د. جذب از سطوح :

۱. حجم محلول استاندارد داخلی ۶۰ میکرولیتر است که برای سهولت در مقیاس بندی از ۶۰ میکرولیتر در هر ۳۰ میلی لیتر تا ۸۰ میکرولیتر در هر ۴۰ میلی لیتر محلول واجدبی انتخاب شد. در هر صورت میزان استاندارد داخلی ۲ میکرولیتر محلول در هر میلی لیتر محلول واجدبی استفاده شد. با این حال، هر حجم مناسب محلول استاندارد داخلی (به عنوان مثال ۵۰ میکرولیتر) که می تواند به صورت تکراری تحویل داده شود، قابل قبول است. هر چه حجم انتخاب شده است، نباید تغییری در حجم محلول استاندارد داخلی که در تهیه هر یک از استانداردهای کالیبراسیون استفاده می شود وجود داشته باشد. اگر از روش A استفاده شود (به پیوست D3 مراجعه کنید)، دانستن حجم دقیق محلول استاندارد داخلی که برای هر کدام از نمونه (V1)، دستمال های خالی (V5) و استانداردهای کالیبراسیون (V2) اعمال می شود بسیار مهم است چون که از این حجم ها برای اصلاحات حجم محلول استاندارد داخلی در مرحله ۱۹ استفاده می شود.

۲. دانستن حجم دقیق محلول جذبی اضافه شده به هر نمونه یا حجم الکلی مرطوب باقیمانده ضروری نیست زیرا تفاوت در حجم ها از طریق استفاده از استانداردهای داخلی اضافه شده قبل از جذب نرمال می شود

۳. استراتژی جایگزین برای افزایش استانداردهای داخلی (استراتژی B در زیر): با استفاده از همان حجم محلول استاندارد داخلی در همه نمونه ها، نمونه های QC و استانداردهای کالیبراسیون، صرف نظر از حجم محلول جذبی اضافه شده یا الکلی مرطوب کننده باقیمانده، اصلاحات حجم در مرحله ۱۹، (V2/V5 و V2/V1) از معادله خارج شوید. با این حال، مناطق اوج استاندارد داخلی GC هنوز باید در نمونه هایی که حجم بیشتری از محلول جذبی استفاده شده دارند قابل اندازه گیری باشد (مانند نمونه های مرکب). به دلیل افزایش رقت استاندارد داخلی در نمونه های بزرگتر، این رویکرد باید به حجم محلول جذبی حدوداً ۱۲۰ میلی لیتر یا کمتر محدود شود.

توجه: دو استراتژی جداگانه برای رسیدگی به نمونه های بزرگتر که به حجم بیشتری از حلال جذبی نیاز دارند وجود دارد. اینها در زیر به عنوان استراتژی های A و B بیان شده اند.

حجم استاندارد داخلی محلول اسپایک (µL)

تعداد دستمال مرطوب	اندازه ظرف (میلی لیتر)	روش A	روش B	حجم محلول جذبی (میلی لیتر)
۱	۵۰-۴۰	۶۰	۶۰	۳۰
۲	50	80	۶۰	۴۰
۴	۱۲۰-۱۰۰	۱۶۰	۶۰	۸۰

روش A: فاکتورهای تصحیح حجم را در مرحله ۱۹ اعمال کنید.

روش B: فاکتورهای تصحیح حجم را در مرحله ۱۹ اعمال نکنید.

با هر یک از استراتژی ها، اگر دو دستمال گاز در نمونه ها گنجانده شده بود، از ۴۰ میلی لیتر از محلول جذبی استفاده کنید.

اگر چهار دستمال گازی در نمونه ها وجود داشت، ۸۰ میلی لیتر از آن استفاده کنید

الف. در استراتژی A، حجم محلول اسپایک استاندارد داخلی در یک نسبت ثابت ۲ میکرولیتر در هر میلی لیتر محلول جذبی اضافه شده نگه داشته می شود. این باعث می شود که نمونه های بزرگتر بدون کاهش مساحت پیک GC برای استاندارد داخلی واجد شوند. با این حال، یک اصلاح فاکتور حجم (V_2/V_1) در محاسبات نهایی در مرحله ۱۹ مورد نیاز است. بنابراین حجم دقیق استاندارد داخلی اضافه شده به هر یک از نمونه ها نسبت به نمونه اضافه شده به استانداردهای کالیبراسیون باید شناخته شود.

ب. در استراتژی B، حجم محلول اسپایک استاندارد داخلی برای همه نمونه ها و استانداردهای کالیبراسیون ثابت نگه داشته می شود، اما لازم نیست دقیقا ۶۰ میکرولیتر باشد. این باعث میشود محاسبات نهایی در مرحله ۱۹ بدون ضریب تصحیح حجم ساخته شود. با این حال، مساحت پیک GC برای استاندارد داخلی با حجم جذب نمونه متفاوت خواهد بود و استاندارد داخلی باید به اندازه کافی غلیظ باشد که در جایی که حجم بیشتری از محلول جذبی استفاده می شود قابل اندازه گیری باشد.

د. آماده سازی ستون خشک کن

با استفاده از ۱ سانتی متر i.d. × ستون های پلی پروپیلن به طول ۱۲-۱۵ سانتی متر دارای صفحه پلی اتیلن فرت شده یا

معادل (به تجهیزات مراجعه کنید)، ۱ گرم (تقریبا ۰.۸ سی سی) کربنات پتاسیم بی آب (ابعاد حدود ۱،۰ سانتی متر قطر × طول ۱ سانتی متر) اضافه کنید. ۱ گرم (تقریبا ۰.۸ سی سی) سولفات سدیم بدون آب به کربنات پتاسیم اضافه کنید. هر ذره ای که به صورت الکترواستاتیکی به سطوح بیرونی چسبیده اند را بردارید

توجه: ذرات نمک های خشک کن نباید از طریق فرت ها یا از سرهای پشم شیشه ای، یا از ذرات چسبیده به صورت الکترواستاتیک به بیرون ستون ها وارد لوله جمع آوری شوند. به نظر می رسد نمک ها راندمان مشتق سازی را مهار می کنند.

ح. مشتق سازی:

اگر از ایزوپروپانول به عنوان حلال مرطوب کننده برای دستمال مرطوب استفاده شود، مقداری از آن به طور هم زمان به داخل متیلن کلراید استخراج می شود. در حضور مقدار کمی از ایزوپروپانول، با تبخیر عصاره ها تا خشک شدن، کریستال بنفش یک سری تغییرات رنگی را تجربه می کند. با این حال، اگر متانول به عنوان حلال مرطوب کننده استفاده می شد، رنگ بنفش کریستالی در

تمام مراحل خشک شدن از آبی تا بنفش آبی باقی می ماند. حتی با متانول، می توان با افزودن ۰٫۱ میلی لیتر ایزوپروپانول به عصاره ها قبل از تبخیر، تغییرات رنگی مشابهی ایجاد کرد. در غیاب ایزوپروپانول، بازیابی آنالیت تا زمانی که باقیمانده ها قبل از اقدام به مرحله b11 خشک شوند تحت تأثیر قرار نخواهد گرفت.

با حضور مقدار کمی ایزوپروپانول اضافه یا استخراج شده، به عنوان هر نمونه کنسانتره، رنگ محلول از رنگ آبی یا بنفش به سرعت به سبز زرد با نزدیک شدن به خشکی باقیمانده تبدیل می شود که نشان دهنده افزایش غلظت یون هیدروژن در الکل باقی مانده است. پس از ادامه دمیدن با نیتروژن، رنگ باقی مانده درست در نقطه خشکی به رنگ سبز یا آبی تبدیل می شود که نشان دهنده از بین رفتن بیش از حد هیدروژن کلرید و/یا الکل است. در این مرحله نمونه ها خشک شده و ممکن است برداشته شوند. ادامه یافتن دمیدن فراتر از این نقطه ممکن است بقایای خشک شده را به رنگ آبی مایل به بنفش یا بنفش تیره تبدیل کند. ضایعات آنالیت حتی پس از دمیدن به مدت پنج دقیقه بیشتر از مرحله بنفش تا زمانی که اسید کلریدریک اضافه شده باشد ظاهر نشده است. در صورت استفاده بیش از حد از کریستال بنفش تغییرات رنگ آنچنان چشمگیر ایجاد نمی شود.

همانطور که نمونه ها غلیظ می شوند، لوله ها را می توان در حمام آب بالا برد تا فقط ته لوله ها سطح آب را لمس می کنند. این امر باعث می شود که مشاهده تغییر رنگ آسان تر شود. لوله ها می توانند از حمام آب خارج شوند، اما زمان دمیدن طولانی تر می شود. گرمایش طولانی مدت در دماهای بالا در طول مشتق سازی با شرایط اسیدی عوامل مشتق کننده اسید انیدرید، ایزومریزاسیون متقابل بین دیاسترومرهای افدرین (افدرین و سودوافدرین) را ترویج می کنند. کم آبی ترکیبات افدرین (افدرین،

نورفدرین، و سودوافدرین) نیز تا حدی برای تولید β -آمینو- β -متیل استایرن رخ می دهد.

گرم کردن در طول مشتق سازی برای بیش از یک ساعت توصیه نمی شود. سی دقیقه کافی است.

توجه: رنگ محلول به تدریج از بنفش به آبی تیره در حدود ۲۰-۳۰ دقیقه محو می شود. این به دلیل تمایل شناخته شده فنل فتالئین به محو شدن در PH بالا است. همچنین مشاهده شد که در نمونه های درهم خاصی، ترکیبات ناشناخته باعث می شوند که رنگ فنل فتالئین به سرعت محو شود به طوری که نمی توان رنگ ارغوانی را در $PH > 9$ بدست آورد. فقط رنگ آبی بروموتیمول آبی برجای می ماند. بررسی سریع با کاغذ PH می تواند آن را تایید کند که PH ۹ یا بیشتر است.

خ. اندازه گیری:

بازیابی برای نمونه های ماتریس کنترل آزمایشگاهی (QC و QD) باید طبق دستورالعمل های سازمان نظارتی خاص باشد. (۸۰-۱۲۰٪ یک هدف معقول در غیاب راهنمایی های خاص است).

توجه: نمونه های QC (QC و QD) در این روش ممکن است در برخی از دستورالعمل ها به عنوان نمونه های ماتریس و نمونه های تکراری ماتریس (MS/MSD) ارجاع داده شوند، اما هدف یکسانی دارند. موارد خالی تجهیزات میدانی را به عنوان نمونه تجزیه و تحلیل و گزارش دهید. مقادیر آنها را از هیچکدام از نمونه های دیگر کم نکنید.

بازیابی استانداردهای تأیید کالبراسیون مداوم (CCV) باید دستورالعمل های سازمان نظارتی را رعایت کند (۸۰-۱۲۰٪ هدف معقولی در غیاب راهنمایی خاص است). استانداردهای CCV ممکن است در برخی از اسناد راهنما به عنوان "نمونه های QC" نامیده شوند، اما این نمونه های "QC" معادل استانداردهای مایع (نه نمونه های ماتریسی) هستند و به همان هدف نمونه های CCV عمل می کند.

در این روش با GC/MS می توان به حد پایین ۰,۵ میکروگرم یا کمتر در هر نمونه مت آمفتامین در حالت اسکن یا SIM (رصد انتخابی یون ها) دست یافت. حالت اسکن در جایی ضروری است که شناسایی مجهولات یک هدف تحلیلی است. اگر محدوده های کمتری از تشخیص موردنظر باشد یا بدست آوردن ابزار در حالت اسکن، یا فقط برای تجزیه و تحلیل ترکیب هدف معمولی، دشوار باشد میتواند در حالت SIM (رصد انتخابی یون ها) کار کند.

چ. ساختن رقیق کننده ها:

اگر نمونه ها از محدوده کالیبراسیون بالایی برای آنالیز فراتر رفتند، یکی از روش های زیر میتواند برای تخمین غلظت های بالا استفاده شود.

۱. روش رقیق سازی A (رقیق سازی نمونه مشتق شده توسط حلال بازسازی):

این گزینه تنها در صورتی می تواند مورد استفاده قرار گیرد که آنالیت های موجود در نمونه کاملاً مشتق شده باشند (به یادداشت زیر مراجعه کنید). اگر مشتق سازی کامل شد، مقدار کمی از نمونه را از ویال GC در یک ویال GC تمیز منتقل کنید (به عنوان مثال ۰,۲ میلی لیتر برای رقت ۱:۵) و با حلال بازسازی (مثلاً ۰,۸ میلی لیتر برای رقت ۱:۵) رقیق کنید. درب ویال را ببندید، مخلوط کنید و دوباره آنالیز کنید. با این حال، رقیق سازی استاندارد داخلی را نیز رقیق می کند و این روش تنها در صورتی مفید است که ناحیه پیک GC برای استاندارد داخلی به اندازه کافی قابل اندازه گیری باشد و منحنی کالیبراسیون به طور منطقی خطی باشد. رقت ها احتمالاً نباید از ضریب ۱۰ تجاوز کنند. اگر از این روش استفاده شود، لازم نیست ضریب رقت را در مرحله ۱۹ وارد کنید (V4/V3) چون که هر دو استاندارد داخلی و آنالیت به طور مساوی رقیق می شوند. دقت این روش رقیق سازی به خطی بودن منحنی کالیبراسیون در ناحیه برون یابی فراتر از انتهای بالایی منحنی کالیبراسیون بستگی دارد.

توجه: تعیین مشتق سازی ناقص: مشتق سازی ناقص می تواند توسط آب، گلیکول ها، مقدار زیاد آنالیت یا سایر آلاینده هایی که با یا برای معرف مشتق سازی رقابت میکند ایجاد شود. اگر یکی از علائم زیر ظاهر شد، از روش رقیق سازی B که در زیر توضیح داده شده است استفاده کنید.

الف. یک لایه "روغنی" (یعنی مایع به ظاهر چسبناک) یا باقیمانده غیرعادی (مثلاً شن) پس از دمیدن زیر نیتروژن پس از مشتق سازی باقی بماند (مرحله ۱۱ d۱). این ممکن است به دلیل حضور آب، گلیکول ها، مواد شوینده، نمک ها یا سایر آلاینده ها باشد. با مشاهده چنین باقی مانده هایی مشتق سازی ناقص بوده است

ب. پیک GC بسیار بزرگ (خارج از مقیاس) برای هر یک از مشتقات (مانند سودوافدرین، یک پیش ساز برای مت آمفتامین) احتمال مشتق سازی ناقص را برای سایر آنالیت ها نشان می دهد (به عنوان مثال مت آمفتامین) به دلیل رقابت برای معرف مشتق سازی.

ج. مساحت پیک GC کمتر از حد معمول برای استاندارد داخلی (کمتر از ۵۰ درصد میانگین) در حالت رقیق نشده نمونه ها نشان می دهند که چیزی برای معرف مشتق کننده رقابت می کرد یا آن را مهار می کرد. چنین مهار یا رقابت برای استاندارد داخلی توسط آنالیت هدف به خوبی تجربه خواهد شد.

د. مشتق سازی ناقص را می توان با حضور آشکار یک پیک GC برای یک آنالیت هدف کم مصرف تأیید کرد. آنالیت های کم مصرف همیشه قابل تشخیص نیستند. افدرین ها معمولاً در این روش در ستون های مویرگی DB-5 نشان داده نمی شود، اما GC

برای کم مصرف شدن به اوج می رسد. آمین های ثانویه (مانند مت آمفتامین) و برای سطوح بالای آمین های اولیه کم مصرف (مانند آمفتامین) ، معمولاً به صورت پیک های GC با شکل نامنظم، بسته به شرایط ستون GC را می توان تشخیص داد .

ه. مشکل مشتق سازی ناقص را می توان با استفاده از یک ایزوتوبی (به عنوان مثال دوتریوم) آنالوگ برای هر یک از آنالیت های هدف به عنوان استاندارد داخلی برای آن ترکیب به حداقل رساند . این امکان کمی سازی را علی رغم مشتق سازی ناقص فراهم می کند.

۲. روش رقیق سازی B (رقیق کردن مقدار کمی از ماده جذبی اصلی): اگر نمونه کاملاً مشتق شده نبود یا اگر به رقت های زیاد نیاز بود (مثلاً بیشتر از حدود ۱:۵)، می توان از روش زیر استفاده کرد. به یادداشت در بخش ۱ بالا مراجعه کنید. این روش همچنین ممکن است در صورتی که مشتق سازی کامل تعیین شود استفاده شود .

آ. مقدار کمی از اسید اولیه جذب شده از دستمال نمونه را به ۱۰ میلی لیتر محلول جذبی از یک نمونه خالی شبیه سازی شده رقیق کنید و مجدد استخراج کنید . هر دو را به آن اضافه کنید تا رقیق شود و محلول رقیق کننده از نمونه شبیه سازی شده مستقیماً به یک لوله شیشه ای سانتریفیوژ تمیز ۲۵ میلی لیتری منتقل شود (مرحله f۷) و به مرحله ۸ بروید. به عنوان مثال، برای ایجاد رقت ۱:۱۰، یک میلی لیتر از محلول جذبی اصلی را به لوله ۲۵ میلی لیتری انتقال دهید و با ۹ میلی لیتر از یک نمونه خالی شبیه سازی شده رقیق کنید .

ب . نمونه خالی شبیه سازی شده باید مشابه نمونه رقیق شده با استفاده از همان حجم محلول اسپایک استاندارد داخلی و محلول جذبی که در نمونه اصلی استفاده شد تهیه شود. به عنوان مثال، اگر نمونه اصلی با ۴۰ میلی لیتر محلول جذبی و ۸۰ میکرولیتر محلول اسپایک استاندارد داخلی اضافه شده جذب شده بود، نمونه شبیه سازی شده را به همین ترتیب آماده کنید. حجم الکترولیت مرطوب کننده (به عنوان مثال حدود ۳ میلی لیتر در هر ۳ اینچ $\times$ ۳ اینچ (۷,۵ سانتی متر در ۷,۵ سانتی متر) دستمال گاز پنبه ای ۱۲ لایه) تخمین زده می شود . که شامل یک فاکتور رقت ($V4/V3$) در محاسبات مرحله ۱۹ است.

(به عنوان مثال $V4/V3 = 10$ میلی لیتر تقسیم بر حجم بر حسب میلی لیتر ماده جذبی اصلی رقیق شده به ۱۰ میلی لیتر محلول از نمونه شبیه سازی شده). عامل رقت در بالا به عنوان مثال ۱۰ میلی لیتر / ۱ میلی لیتر یا ۱۰ است.

ج . تفاوت در حجم محلول اسپایک استاندارد داخلی را در مرحله ۱۹ (در صورت وجود) برای استفاده از $V1$ حجم محلول اسپایک استاندارد داخلی که به نمونه اصلی رقیق نشده اضافه شده است تصحیح کنید .

توجه : این روش رقیق سازی تنها در صورتی نتایج کمی می دهد که حجم باقیمانده از متانول (یا ایزوپروپانول) مورد استفاده برای خیس کردن دستمال مرطوب نمونه دقیقاً مشابه حجم مورد استفاده در تهیه استانداردهای کالیبراسیون باشد . (به طور معمول حدود ۳ میلی لیتر، به جدول ۶ مراجعه کنید) . انحرافات چند میلی لیتری در الکترولیت باقیمانده تأثیری بر نتایج نمونه های رقیق نشده نخواهد داشت، اما در نتایج نهایی به خطای چند درصدی نمونه هایی که رقیق شده اند می رسد .

د . خطای احتمالی ناشی از تفاوت در حلال باقیمانده را می توان برای حجم محلول جذبی و الکترولیت مرطوب کننده تخمین زد. دستمال نمونه و استانداردهای کالیبراسیون را هر دو در ۳۰ میلی لیتر محلول جذبی و ۳ میلی لیتر الکترولیت اضافه شده مطابق با استانداردهای کالیبراسیون فرض کنید. خطای احتمالی حجم (و نتایج نهایی) در نمونه ها تقریباً ± 3 درصد (معادل معکوس) در هر میلی لیتر تفاوت در الکترولیت باقیمانده در نمونه ها (یعنی اختلاف ± 1 میلی لیتر در ۳۳ میلی لیتر) می باشد .

برای ۴۰ میلی لیتر محلول جذبی و ۴ میلی لیتر الکل اضافه شده به استانداردهای کالیبراسیون، خطا برای هر میلی لیتر اختلاف $\pm 2\%$ است (یعنی اختلاف ± 1 میلی لیتر در ۴۴ میلی لیتر). با این حال، از آنجایی که حجم الکل مرطوب باقیمانده مشخص نیست و نمی تواند زمانی که دستمال نمونه جذب شد مشخص باشد، خطای واقعی قابل تشخیص نیست. با این حال، حداکثر خطای ممکن را می توان محاسبه کرد. از آنجایی که حداکثر مقدار الکل یک دستمال مرطوب توصیه شده می تواند حدود ۶ میلی لیتر در هنگام اشباع (چکیدن مرطوب) باشد، فقط می تواند انحراف مثبت یا منفی ۳ میلی لیتر از الکل ۳ میلی لیتری اضافه شده به استانداردهای کالیبراسیون وجود داشته باشد. بنابراین، حداکثر خطا در یک نتیجه به دلیل تفاوت در حجم الکل باقی مانده در یک نمونه گاز پنبه ای در مقایسه با استانداردها تنها می تواند سه برابر خطای یک میلی لیتری باشد.

تفاوت در حجم از آنجایی که خطا برای ± 1 میلی لیتر $\pm 3,0$ است، حداکثر خطا برای ± 3 میلی لیتر سه برابر بزرگتر، یا $\pm 9,1\%$ است. در عمل، خطا کمتر از این خواهد بود زیرا بعید است که نمونه های گاز پس از فشار دادن مقدار اضافی الکل و پاک کردن سطح کاملاً خشک یا کاملاً اشباع شوند. مقدار عملی الکی که در دستمال مرطوب باقی می ماند بین ۱ تا ۲ میلی لیتر است. این به خطای بین $+3\%$ و $+6\%$ در نتایج نهایی برای نمونه های رقیق شده معنی می شود. نمونه های رقیق نشده تحت تأثیر قرار نمی گیرند. این خطا در دقت کلی روش مت آمفتامین است.

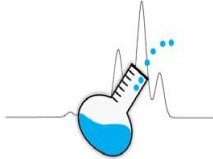
۳. روش رقیق سازی C (رقیق شدن مواد جذبی از نمونه های خشک شده):

خطاهای رقت برای نمونه های بیش از حد ممکن است با دانستن مقدار دقیق باقیمانده الکل در نمونه ها اصلاح شود.

حجم (یا وزن) حلال باقیمانده در هر دستمال گاز ممکن است با تفاوت بین وزن تر و خشک تعیین می شود. بهتر از این، خطا ممکن است برای نمونه های رقیق شده با افزودن، پس از خشک شدن نمونه ها (بدون وزن گیری)، حذف شود.

همان حجم شناخته شده الکل مرطوب کننده که به استانداردهای کالیبراسیون اضافه می شود (یعنی ۳ میلی لیتر).

پس از آن، اگر هر نمونه نیاز به رقت داشته باشد، به دلیل تفاوت در باقیمانده الکل، خطای رقت وجود نخواهد داشت، زیرا تمام نمونه ها و استانداردها دارای حجم یکسان الکل و حجم کل محلول جذبی خواهند بود اما خشک کردن نمونه ها در هوا توصیه نمی شود زیرا از بین رفتن احتمالی مت آمفتامین به دلیل فرار بودن آن در حالت غیر نمکی که نمی تواند در نمونه های میدانی باشد ممکن است. همچنین دستکاری نمونه ها برای توزین و خشک کردن ممکن است باعث آلودگی شود. خشک کردن به عنوان روشی برای آنالیت هایی که فشار بخار آنقدر بالاست که در این فرآیند از بین برود، یا تمایل به تشکیل آزنوتروپ با الکل دارد توصیه نمی شود. این مخصوصاً زمانی مهم است که سطوح اقدام حیاتی برای پاکسازی صلاحی در انتهای پایین ترین محدوده کالیبراسیون باشد. اگر نمونه ها قبلاً جذب شده باشند، خشک کردن گزینه مناسبی نیست.

	شماره روش: ۹۱۰۹ تاریخ ایزو: ۱۷ اکتبر ۲۰۱۱	مت آمفتامین و داروهای غیر مجاز METHAMPHETAMINE and Illicit Drugs
CAS: 537-46-2	RTECS: SH4910000	فرمول شیمیایی: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ وزن مولکولی: ۱۴۹,۲۴
اسامی مترادف: اکستازی - کریستال - شیشه - یخ ویژگی ها: فاقد نقطه ذوب، فشار بخار در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد برابر ۰/۱۶۳ میلی متر جیوه، Pka برابر ۹/۸۷ در ۲۵ درجه سانتی گراد، حلالیت در آب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در ۱۰۰ میلی لیتر آب ۱/۳۳ گرم نوع ارزیابی: جزئی		
NIOSH:	OSHA:	حد مجاز:
سنجش روش اندازه گیری: گاز کروماتوگرافی / mass اسپکتروفتومتری ترکیبات آنالیت: مت آمفتامین متعادل کردن: - کالیبراسیون: استانداردهای دستمال مرطوب - مراجعه به جدول ۶ محدوده استانداردهای کالیبراسیون مورد استفاده: - محدوده تشخیص: - دقت نمونه بردار: جدول 7a - 7b حجم تزریق: ۲ میکرولیتر حلال جداسازی: - استخراج: فاز جامد فاز موبایل: - ستون: مویرگی یا مویینه سیلیس مذاب ۳۰ متر * ۰/۳۲ میلی متر آشکار ساز: - گاز حامل: هلیوم ۱/۵ میلی لیتر در دقیقه دما: تزریق: ۲۵۵ - آشکار ساز: ۲۸۵ - ستون ۹۰ درجه سانتی گراد (۲ دقیقه) تا ۳۱۰ درجه سانتی گراد (۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه) به مدت ۶ دقیقه	نمونه برداری نمونه بردار: گاز یا پارچه نخی (Wipe) دبی: ۱-۲ میلی لیتر در دقیقه حداقل سطح نمونه: ۱۰۰ سانتی متر مربع حداکثر سطح نمونه: ۱۰۰۰ سانتی متر مربع روش انتقال نمونه: ترجیحاً انتقال در یخچال ماندگاری نمونه: حداقل ۳۰ روز در کمتر از ۶ درجه سانتی گراد نمونه های شاهد: ۲ تا ۱۰ نمونه شاهد به ازای هر ست نمونه	

مراقبت های ویژه:	صحت محدوده مطالعه: ۳۰ میکرو گرم در نمونه بایاس: جدول ۹ دقت کلی: بازیابی سطح انجام نشده است. صحت: جدول 7b – 7a
کاربرد: برای مفت آمفتامین محدوده ۰/۰۵ تا ۶۰ میلی گرم نمونه است. (نمونه ۱۰۰ یا ۱۰۰۰ سانتی متر مربع) این روش برای تجزیه و تحلیل داروهای منتخب و پیش سازها بر روی سطوح در آزمایشگاه های دارویی می باشد. روش نمونه برداری با استفاده از دستمال مرطوب روی سطوح صاف و غیر متخلل آزمایش شد.	
مداخله گر ها: هیچ تداخل کروماتوگرافی شناسایی نشده است. آب، سورفکتانت ها و پلی ال ها از مشتق سازی جلوگیری می کنند.	
روش های دیگر: روش ۹۱۰۶ از استخراج مایع-مایع و گاز کروماتوگرافی GC/MS برای اندازه گیری چندین دارو استفاده می کنند روش ۹۱۱۱ از کروماتوگرافی مایع / طیف سنجی جرمی LC/MS برای اندازه گیری مت آمفتامین استفاده می کنند.	
وسایل و تجهیزات لازم توجه: برای دستورالعمل های ویژه در مورد تجهیزات، به پیوست B مراجعه کنید. ۱. گاز پنبه ای (۷،۶ × ۷،۶ سانتی متر) ۱۲ لایه یا معادل آن را پاک کنید. ۲. ظرف نگهداری و حمل نمونه: ۵۰ میلی لیتر پلی پروپیلن لوله های سانتریفیوژ با درپوش های پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE) یا معادل. ۳. آشکارساز کروماتوگراف گازی/ طیف سنج جرمی، با ستون و انتگرالگر، به ص. ۹۱۰۹-۱. ۴. استخراج فاز جامد (SPE) تبادل کاتیون فاز مخلوط ستون های استخراج آبدوست (به پیوست E مراجعه کنید) ۵. لوله های جمع آوری و ویال های GC: آ. لوله های آزمایش شیشه ای (۱۳ میلی متر در ۱۰۰ میلی متر) با درپوش های PTFE ب ویال های نمونه برداری خودکار GC، ۲ میلی لیتر با حجم محدود، ۳۰۰-۵۰۰ میکرولیتر (کهر با ویال ها توصیه می شود)، و درپوش ها. ۶. فلاسک های حجمی: ۱۰، -۱۰۰ و ۲۵۰ mL. ۷. بطری معرف، ۴-L. ۸. انتقال مایعات: آ. سرنگ ها: ۱۰، -۲۵ و ۱۰۰ µL.	مواد شیمیایی مصرفی توجه: برای دستورالعمل های ویژه در مورد معرف ها به پیوست A مراجعه کنید. ۱. آنالیت های فهرست شده در جدول ۱ ۲. استانداردهای داخلی از استانداردهای فهرست شده در جدول a8 ۳. حلال ها، نمرات تحلیلی بدون باقی مانده آ. ایزوپروپانول (IPA) ب. متانول ج. متیلن کلرید (CH₂Cl₂) د. استونیتریل ۴. اسیدهای سولفوریک و هیدروکلریک غلیظ (معرف تحلیلی [AR]) یا گریدهای آنالیز فلزات کمیاب ۵. هیدروکسید آمونیوم (NH₄OH)، ۲۸-۳۰٪، A.C.S.، مقطع تحصیلی ۶. بروموتیمول آبی، ≤۹۵٪، A.C.S.، بنفش کریستالی، ≤۹۵٪، A.C.S. ۷. گازهای تصفیه شده: هلیوم برای گاز حامل، نیتروژن برای خشک کردن ۸. MSTFA (N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoro-acetamide) مشتق سازی عامل ۹. MBHFBA (N-methyl-N,N-bisheptafluorobutyramide) مشتق عامل ۱۰. ۴،۴'-Dibromooctafluorobiphenyl، ۹۹٪

- ب. پیپت مکانیکی با نوک یکبار مصرف، ۵ میلی لیتر.
 ج. پخش کننده های تکراری: ۱ تا ۵ میلی لیتر.
 د. سرنگ یا تکرار کننده: ۱۰۰ میکرولیتر.
 ه. سرنگ: ۲۵۰ میکرولیتر.
 ۹. فورسپس.
 ۱۰. دستکش: لاتکس یا نیتریل. از دستکش وینیل اجتناب کنید (نگاه کنید به ۹-۳، نمونه برداری، مرحله ۱، توجه ۲).
 ۱۱. میکسر چرخشی با قابلیت ۱۰-۳۰ دور در دقیقه.
 ۱۲. جعبه منیفولد خلاء با ۱۲ تا ۳۶ پورت خلاء و قابل تنظیم نرخ های جریان
 ۱۳. دستگاه دمنده نیتروژن با حمام آب قادر به حفظ دمای ۳۵ درجه سانتیگراد
 ۱۴. میکسر گرداب.
 ۱۵. پیپت پاستور.
 ۱۶. کاغذ pH.
 ۱۷. الگو: دهانه ۱۰ x ۱۰ سانتی متر (یا ۱ فوت x ۱ فوت) ساخته شده از مقوای یکبار مصرف نسبتاً سفت یا ورق PTFE.
 ۱۸. یخ یا سایر رسانه های سرد برای حمل و نقل.

آماده سازی کپسول های داخلی قبل از نمونه برداری

توجه: برای دستورالعمل های ویژه در مورد محلول ها به پیوست A مراجعه کنید.

۱. محلول های آنالیت مورد نظر را تهیه کنید (جدول ۱). محاسبه غلظت به عنوان پایه آزاد محلول ها را در یخچال (>۶ درجه سانتیگراد) نگهداری کنید.

محلول ها را از نور محافظت کنید.

آ. محلول های استوک در حدود ۱-۲ میلی گرم در میلی لیتر در متانول تهیه می شوند.

ب. محلول های اسپایک آنالیت با رقیق کردن استاک تهیه می شوند. محلول های حدود ۲۰۰ میکروگرم در میلی لیتر هر کدام در متانول.

۲. محلول اسپایک استاندارد داخلی را در متانول در حدود ۲۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر تهیه کنید.

توجه: به ازای هر ۲۰ میلی لیتر از داخل، حدود ۲ میلی گرم کریستال ویولت اضافه کنید

راه حل استاندارد spiking برای کمک به نشان دادن کدام نمونه ها اسپیک شده اند.

۳. محلول واجذب: ۰,۱ مولار اسیدسولفوریک. ۲۲ میلی لیتر کانکس اضافه کنید. اسیدسولفوریک به ۴ لیتر آب دیونیزه.

۴. محلول نشانگر pH بروموتیمول بلو: ۱ میلی گرم در میلی لیتر در ۴:۱

ایزوپروپانول: آب دیونیزه.

۵. شاخص کریستال ویولت: ۲-۳ میلی گرم در میلی لیتر در ایزوپروپانول.

۶. محلول شستشو با استخراج فاز جامد (SPE): آبی ۰,۱ M

اسید هیدروکلریک: ۸,۳ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ را در آن رقیق کنید

حدود ۸۰۰ میلی لیتر آب، با آب ASTM نوع II تا ۱ لیتر رقیق شود.

۷. محلول شستشوی SPE: 80:20:2 CH₂Cl₂:IPA:NH₄OH v/v. را روزانه تازه تهیه کنید.

۸. اسید کلریدریک ۰,۳ مولار در متانول: ۲,۵ میلی لیتر conc. هیدروکلریک اسید در حدود ۸۰ میلی لیتر متانول؛ با متانول تا ۱۰۰ میلی لیتر

رقیق می شود.

۹. حلال رقیق کننده مشتق سازی: استونیتریل حاوی ۴ میکروگرم در میلی لیتر ۴،۴-دیبرومو-اکتافلوروئوبی فنیل (اختیاری).

نمونه برداری

برای دستورالعمل‌های ویژه در مورد نمونه‌برداری به پیوست C مراجعه کنید.

۱. با استفاده از یک جفت دستکش جدید، یک دستمال گازی را از بسته محافظ آن بردارید. دستمال مرطوب را با تقریباً ۳ تا ۴ میلی لیتر متانول (یا ایزوپروپانول).

توجه ۱: بیش از حلال مورد نیاز برای مرطوب کردن تقریباً ۸۰ درصد از حلال استفاده نکنید.

ناحیه دستمال گاز حلال بیش از حد ممکن است باعث از دست رفتن نمونه به دلیل چکیدن از آن شود.

توجه ۲: از دستکش‌های وینیل استفاده نکنید به دلیل پتانسیل شستشوی نرم کننده‌های فتالات و آلودگی نمونه‌ها

۲. الگو را روی ناحیه مورد نمونه برداری قرار دهید (ممکن است در لبه بیرونی الگو بچسبانید).

سطح مورد نمونه برداری را با فشار محکم، با استفاده از ضربات S عمودی پاک کنید. طرف در معرض پد را به داخل تا کنید و با حرکات S افقی آن ناحیه را پاک کنید. یک بار دیگر پد را تا کنید و ناحیه را دوباره با S-strokes عمودی پاک کنید.

۳. پد، سمت باز را به داخل تا کنید و در ظرف حمل و نقل قرار دهید و با درپوش ببندید.

نکته: نمونه‌ها را در یخچال (< ۶°C) نگهداری کنید. در حالی که مت آمفتامین و چندین آمین مرتبط روی محیط پاک کن توصیه شده حداقل به مدت ۷ روز در دمای اتاق پایدار هستند،

سرد کردن در اسرع وقت توصیه می شود (جدول ۴ را ببینید).

۴. یا الگو را قبل از استفاده برای نمونه بعدی تمیز کنید یا از یک قالب یکبار مصرف جدید استفاده کنید.

۵. هر نمونه را به وضوح با یک شناسه نمونه منحصر به فرد برچسب بزنید.

۶. برای هر ده نمونه حداقل دو قسمت خالی با یک فیلد خالی تهیه کنید.

توجه: علاوه بر این، حداقل ۳ رسانه خالی برای آزمایشگاه تحلیلی قرار دهید تا از آنها استفاده کند.

اهداف دستمال مرطوب مورد استفاده برای رسانه‌های خالی باید از همان قسمت فیلد باشد.

آماده سازی نمونه:

برای دستورالعمل‌های ویژه در مورد آماده سازی نمونه به ضمیمه D مراجعه کنید.

۷. دفع از رسانه:

آ. درپوش را از ظرف حمل و نقل بردارید.

توجه: دستمال مرطوب نمونه باید به طور شل در ظرف جا شود. اگر نه، نمونه را به ظرف بزرگتر انتقال دهید

ب. ۶۰ میکرولیتر محلول اسپایک استاندارد داخلی را روی هر نمونه پاک کنید.

ج. ۳۰ میلی لیتر محلول واجذبی (۰،۱ مولار اسیدسولفوریک) اضافه کنید.

توجه: اگر نمونه‌ها به ظرف بزرگتر منتقل شده اند، ظرف حمل و نقل اصلی را بشویید

با محلول واجذب، تکان دهید و مایع شستشو را در ظرف بزرگتر بریزید.

درپوش را محکم ببندید و محتویات را با برگرداندن انتهای لوله‌ها روی یک میکسر چرخشی یا مخلوط کنید.

معادل در ۱۰-۳۰ دور در دقیقه برای حداقل یک ساعت.

د. PH را بررسی کنید که باید حدود ≥ 4 باشد. در صورت نیاز، pH را با سولفوریک رقیق شده (۵،۲ تا ۳ M) تنظیم کنید.

به صورت قطره ای اسید، محتویات را با تکان دادن یا وارونگی چند بار پس از هر افزودن اسید مخلوط کنید.

قبل از بررسی PH

ه. پس از مخلوط کردن، ۱۰ میلی لیتر مایع رویی را به یک لوله سانتریفیوژ شیشه ای ۲۵ میلی لیتری منتقل کنید.

توجه: اگر قرار است استخراج در روز بعد انجام شود، نمونه ها را در یخچال نگهداری کنید. آنالیت ها در محلول واجذب حداقل به مدت یک هفته در یخچال پایدار هستند.

۸. روش استخراج فاز جامد:

آ. انتخاب ستون: یکی از ستون های SPE فهرست شده در پیوست E را انتخاب کنید. هر مارک ستون دارای یک علامت است روش تهویه و مقاومت در برابر جریان کمی متفاوت است. سایر مارک های ستون SPE ممکن است نیز کار کند. پروفایل شستشوی داروهایی که باید آنالیز شوند باید قبل از استفاده از ستون ها تعیین شوند غیر از موارد مشخص شده

ب. راه اندازی ستون ها: ستون های SPE را به پورت های خلاء روی مینیفولد وصل کنید. خط خلاء را به آن وصل کنید پمپ خلاء با قابلیت خلاء ۲۵-۳۰ psi.

ج. تهویه: هر ستون را با ۱ حجم ستون (۳ میلی لیتر) متانول و سپس ۱ ستون آماده کنید. حجم ستون آب دیونیزه نوع II. برای برخی از مارک ها حجم تهویه ۳/۱ ستون است جلد. ادبیات محصول را بررسی کنید

د. بارگذاری: هر ستون SPE را با ۵ میلی لیتر از نمونه محلول واجذب اسید بارگیری کنید. جاروبرقی را طوری تنظیم کنید که سرعت جریان حدود ۱-۲ میلی لیتر در دقیقه است. خلاء مورد نیاز برای به دست آوردن آن نرخ جریان متفاوت است نام تجاری ستون SPE.

ه. شستشوی اول: هر ستون را با ۱ حجم ستون (۳ میلی لیتر) اسید هیدروکلریک آبی ۰.۱ مولار بشویید. برای برخی از مارک ها این حجم ممکن است به ۱ یا ۲ میلی لیتر کاهش یابد. ادبیات محصول را بررسی کنید

ف. شستشوی دوم: هر ستون را با ۱ حجم ستون متانول بشویید. متانول را در ۲ یا ۳ اضافه کنید برای اطمینان از شستشوی اسید آبی، مقدار کمی جدا کنید. تمام پساب ها را دور بریزید.

گ. خشک کردن: آخرین آثار آب در ستون های SPE را با کشیدن هوا از میان ستون های زیر حذف کنید. افزایش خلاء (مثلاً ۲۵ psi) به مدت ۵ دقیقه. ستون های SPE مبتنی بر سیلیس یا ستون هایی با بالا مقاومت در برابر جریان ممکن است به زمان بیشتری برای رسیدن به خشکی نیاز داشته باشد.

ساعت شستشو: لوله های جمع آوری ۱۳×۱۰ میلی متر را در زیر هر ستون قرار دهید. آنالیت ها را با ۳ میلی لیتر شستشو دهید محلول شستشو (۲:۲۰:۸۰ متیلن کلرید: ایزوپروپانول: هیدروکسید آمونیوم غلیظ ۷/۷).

تازه آماده شده). خلاء را طوری تنظیم کنید که سرعت جریان ۱ میلی لیتر در دقیقه یا کمتر باشد. برای برخی از مارک ها این است. سرعت جریان ممکن است بدون خلاء اعمال شود. بیشتر آنالیت ها (مانند آمفتامین، افدرین، مت آمفتامین و غیره) در اولین میلی لیتر شسته می شوند.

۹. تبخیر: به هر لوله جمع آوری حاوی مایع شستشو، حدود ۵ میکرولیتر محلول کریستال ویولت اضافه کنید. ۱۰۰ میکرولیتر اسید کلریدریک ۰.۳ مولار در متانول. نمونه ها به آرامی تا خشک شدن تبخیر می شوند

دمیدن نیتروژن در دمای ۲۵-۳۵ درجه سانتیگراد. نمونه ها باید در مدت چند از حمام تبخیر خارج شوند دقیقه بعد از خشک شدن یک بقایای مخلوط سفید و بنفش باقی می ماند. رنگ بنفش کریستال

بنفشه کمک می کند تا باقیمانده در هنگام خشک شدن بیشتر نمایان شود. رنگ بنفش کریستالی a باقی می ماند آبی ثابت تا آبی مایل به بنفش در طول غلظت و خشک شدن.

۱۰. مشتق سازی: (در زیر هود انجام دهید). ۱۰۰ میکرولیتر استونیتریل حاوی ماده اختیاری اضافه کنید. استاندارد داخلی ثانویه 25 dibromooctafluorobiphenyl میکرولیتر MSTFA و ۲۵ میکرولیتر MBHFBA به آن اضافه کنید

سفارش. برای جلوگیری از تأثیر رطوبت اتمسفر بر معرف ها، لوله ها را بین اضافات درپوش بگذارید. (دیدن یادداشت زیر در هر بار بیش از ۵ یا ۶ لوله باز نکنید). هر لوله را حدود ۴ تا ۵ ثانیه ورتکس کنید.

با استفاده از پیپت پاستور، هر مخلوط را به ویال های نمونه بر خودکار کهربایی کم حجم (۳۰۰-۵۰۰ میکرولیتر) منتقل کنید. ویال های درپوش

یادآوری ۱: برخی از مشتق سازی ها در دمای اتاق، به ویژه تری متیل سیلیلاسیون انجام می شود.

مشتق سازی روی ستون پس از تزریق کامل می شود. بدون نیاز به گرمایش قبلی یا توصیه شده.

نکته ۲: رنگ محلول باز سازی شده باید آبی تیره تا بنفش باشد. اگر رنگ روشن شد. آبی یا فیروزه ای در هنگام ایستادن، ممکن است رطوبت وجود داشته باشد (ویال ها ممکن است نبوده باشند. به اندازه کافی محکم بسته شده است). چنین نمونه هایی باید در مرحله ۸ از زمان شروع مجدد پردازش شوند. مشتقات در حضور رطوبت پایدار نیستند. اگر ویال ها به طور ایمن درب بسته شده باشند. محلول ها برای چند روز در دمای اتاق پایدار خواهند بود و حداقل یک هفته در یخچال نگهداری می شوند. ویال ها را از نور محافظت کنید (ویال های کهریایی توصیه می شود).

۱۱. نمونه ها، استانداردها، بلانک ها و QC ها را توسط GC-MS آنالیز کنید. (به MEASUREMENT، مراحل ۱۵-۱۷ مراجعه کنید

پ. ۹۱۰۹-۱).

کالیبراسیون و کنترل کیفی:

. تعیین زمان نگهداری برای مشتقات آنالیت موردنظر با استفاده از ستون و شرایط کروماتوگرافی مشخص شده در صفحه ۹۱۰۹-۱. جدول ۱۰ زمان های نگهداری معمولی را برای داروهای مختلف، پیش سازها و مواد تقلبی. شکل ۱ یک کروماتوگرام معمولی را نشان می دهد.

۱۳. کالیبراسیون روزانه با حداقل شش استاندارد کالیبراسیون و یک جای خالی انتخاب شده از جدول ۶ برای پوشش دادن محدوده تحلیلی

آ. محلول اسپایک آنالیت را به شرح زیر آماده کنید: مقادیر شناخته شده ای از انبار دارو را اضافه کنید

محلول ها را در یک فلاسک حجمی قرار دهید و با متانول به حجم رقیق کنید. یک فینال پیشنهادی غلظت این محلول تقریباً ۲۰۰ میکروگرم در هر میلی لیتر است.

ب. استانداردهای کالیبراسیون و جاهای خالی رسانه را در ظروف حمل و نقل تمیز (به عنوان مثال، ۵۰ میلی لیتر) آماده کنید. لوله های سانتریفیوژ پلی پروپیلن یا معادل آن).

توجه: استانداردهای مایع (استانداردهای بدون افزودن رسانه پاک کن خالی) ممکن است به جای استانداردهای رسانه ای در صورت استفاده از گاز پنبه ای برای نمونه ها.

ج. ۳ میلی لیتر متانول (یا ایزوپروپانول در صورت استفاده از ایزوپروپانول با نمونه ها در مزرعه) به هر کدام اضافه کنید. استاندارد کالیبراسیون و رسانه خالی

توجه: اگر به طور معمول برای هر نمونه از دو دستمال گاز استفاده می شود، متانول (یا ایزوپروپانول) را افزایش دهید. تا ۴ میلی لیتر به جدول ۶، پاورقی ۲ مراجعه کنید.

د. با اسپیک کردن مستقیم، حجم مشخصی از محلول اسپایک آنالیت را در هر استاندارد کالیبراسیون وارد کنید روی رسانه یا راه حل. از حجم های اسپیک پیشنهاد شده در جدول ۶ برای پوشش موردنظر استفاده کنید دامنه.

ه. هر یک از اینها را از طریق دفع، استخراج فاز جامد (SPE)، خشک کردن، و مراحل مشتق سازی (مرحله ۷ تا ۱۱) به همراه نمونه های میدانی.

f. اینها را همراه با نمونه های میدانی تجزیه و تحلیل کنید. (به اندازه گیری، مراحل ۱۵-۱۷ مراجعه کنید).

۱۴. نمونه های کنترل کیفیت تکراری (QC و QD) با میخ ماتریس و میخ ماتریس تهیه کنید [۱۰].

آ. گاز پنبه ای از همان قسمت مورد استفاده برای نمونه برداری در مزرعه باید در اختیار شما قرار گیرد. آزمایشگاه تحلیلی برای تهیه این نمونه های کنترل کیفیت ماتریس اسپیک شده.

ب. نمونه های کنترل کیفیت (QC و QD) باید به طور مستقل در غلظت های داخل تهیه شوند. محدوده تحلیلی (جدول ۶ را برای محدوده غلظت قابل اجرا ببینید).

ج. یک رسانه کنترل کیفیت (QB) باید با هر جفت QC و QD همراه باشد.

د. QC و QD را با مقدار مشخصی از آنالیت هدف همانطور که در جدول ۶ پیشنهاد شده است افزایش دهید.

من. دستمال های تمیز را به ظروف حمل و نقل جدید منتقل کنید.

3 ii میلی لیتر متانول (یا ایزوپروپانول در صورت استفاده از ایزوپروپانول در پاک کردن) به هر دستمال اضافه کنید.

III. همانطور که در جدول ۶ نشان داده شده است، QC و QD را با مقدار مشخصی از آنالیت افزایش دهید.

توجه: اگر از دو دستمال گاز برای اکثر نمونه ها در یک مجموعه تحلیلی استفاده شده است، از دو دستمال تمیز استفاده کنید.

برای هر QB، QC، و QD دستمال گازی بزنید و ایزوپروپانول (یا متانول) را تا ۴ میلی لیتر افزایش دهید. دیدن جدول ۶، پاورقی ۲.

ه. نمونه های کنترل کیفیت فرآیند را از طریق مراحل دفع، SPE، خشک کردن و مشتق سازی (مراحل ۷ تا ۱۱) به همراه استانداردهای کالیبراسیون، جاهای خالی و نمونه های میدانی.

f. این موارد را همراه با استانداردهای کالیبراسیون، نمونه های خالی و میدانی تجزیه و تحلیل کنید. (به اندازه گیری مراجعه کنید، مراحل ۱۵-۱۷).

اندازه گیری:

برای دستورالعمل های ویژه در مورد اندازه گیری به ضمیمه G مراجعه کنید.

۱۵. تجزیه و تحلیل استانداردهای کالیبراسیون، نمونه های کنترل کیفیت، موارد خالی، تأیید کالیبراسیون مداوم استاندارد (CCV) متشکل از یکی از استانداردهای کالیبراسیون اولیه و نمونه ها توسط GC/MS کروماتوگراف گازی را مطابق با توصیه های سازنده و شرایط ذکر شده در صفحه تنظیم کنید.
۹۱۰۹-۱.

آ. شرایط طیف سنج جرمی را بر اساس مشخصات سازنده و آنچه در صفحه ۹۱۰۹-۱ ارائه شده است، تنظیم کنید برای حالت اسکن یا موارد موجود در جدول ۵ برای حالت سیم کارت.

ب. حجم نمونه را با نمونه گیری خودکار یا دستی تزریق کنید.

توجه: پس از آماده شدن مشتقات و درست قبل از آنالیز هر نمونه یا استاندارد، تزریق بالاترین استاندارد متمرکز چندین بار به منظور پر کردن یا غیرفعال کردن GC ستون و پورت تزریق این به حداقل رساندن هرگونه تغییر در پاسخ ابزار به آن کمک می کند
آنالیت ها را نسبت به استانداردهای داخلی خود هدف قرار دهید.

ج. پس از تجزیه و تحلیل، ویال ها باید سریعاً درب بسته شوند و در صورت پیش بینی تجزیه و تحلیل بیشتر در یخچال نگهداری شوند.

۱۶. استفاده از پروفیل های جریان یون استخراج شده برای یون های اولیه (کمی) ویژه هر آنالیت،

مساحت پیک GC آنالیت (ها) و استاندارد (های) داخلی را اندازه گیری کنید و مساحت پیک نسبی را بر اساس محاسبه کنید تقسیم مساحت پیک آنالیت بر مساحت استاندارد داخلی مناسب. توصیه شده یونهای اولیه (کمی) و استانداردهای داخلی در جداول ۵، ۷ و ۸ آورده شده است.
کالیبراسیون را آماده کنید. نمودار (مساحت پیک نسبی در مقابل میکروگرم آنالیت در هر نمونه).

۱۷. نمونه های حاصل از بررسی های اولیه آزمایشگاه های مخفی احتمالاً شامل موارد بسیار آلوده هستند. نمونه ها. اگر نتایج نمونه از محدوده بالای منحنی کالیبراسیون فراتر رفت، نمونه در ویال GC قرار می گیرد. ممکن است رقیق شده و مجدداً آنالیز شود یا مقدار کمی از دفع اسید اولیه رقیق شده و مجدداً استخراج شود. مشتق شده و تحلیل شده است. برای دستورالعمل ها و محدودیت های ساخت رقت ها به ضمیمه H مراجعه کنید

محاسبات:

۱۸. جرم را بر حسب میکروگرم/نمونه آنالیت مربوطه که در نمونه های پاک کننده و در محیط ها یافت می شود، تعیین کنید.
خالی از نمودار کالیبراسیون.

۱۹. محاسبه غلظت نهایی، C، آنالیت در میکروگرم/نمونه:

$$C = c \frac{V_1}{V_2} \frac{V_3}{V_4} - b \frac{V_5}{V_2}$$

C = غلظت در نمونه (به میکروگرم/نمونه تعیین شده از منحنی کالیبراسیون).

V1/v2 = ضریب تصحیح حجم (فقط زمانی لازم است که حجم استاندارد داخلی افزایش یابد)

محلولی که برای اسپیک کردن نمونه ها استفاده می شود - مانند نمونه های کامپوزیتی که نیاز به بزرگتر دارند حجم محلول واجذب - متفاوت از حجم مورد استفاده برای کالیبراسیون است (استانداردها). (به جدول ۶، پاورقی ۴ مراجعه کنید).

V1 = حجم بر حسب میکرولیتر محلول اسپایک استاندارد داخلی که برای اسپیک کردن نمونه ها استفاده می شود.

V2 = حجم بر حسب میکرولیتر محلول اسپایک استاندارد داخلی که برای افزایش استانداردها استفاده می شود.

V3/v4 = ضریب رقت، در صورت وجود.

V3 = 5 میلی لیتر (حجم ماده دفعی که معمولاً برای استخراج در مرحله d8 گرفته می شود).

V4 = حجم بر حسب میلی لیتر ماده دفعی که در واقع برای استخراج گرفته شده و تا ۵ میلی لیتر با مواد خالی رقیق شده است. محلول واجذب حاوی استاندارد داخلی

b = غلظت در رسانه خالی (به میکروگرم/نمونه تعیین شده از منحنی کالیبراسیون).

V5/v2 = ضریب تصحیح حجم برای رسانه خالی (فقط در صورت حجم داخلی لازم است)

محلول اسپایک استاندارد که برای اسپیک کردن فضای خالی مدیا استفاده می شود با محلول استفاده شده برای آن متفاوت است افزایش استانداردهای کالیبراسیون).

NIOSH Manual Analytical Methods (NMAM)، ویرایش پنجم متامفتمین... on Wipes by SPE: METHOD 9109، شماره ۱، به

تاریخ ۱۷ اکتبر ۲۰۱۱ - صفحه ۷ از ۳۲

V5 = حجم بر حسب میکرولیتر محلول اسپایک استاندارد داخلی که برای اسپایک رسانه خالی استفاده می شود.

۲۰. غلظت 'C' را بر حسب میکروگرم در کل سطح پاک شده (بر حسب سانتی متر مربع) به شرح زیر گزارش کنید:

$$C' = \frac{C}{A}$$

C = μg /نمونه (مرحله ۱۹).

A = کل مساحت پاک شده بر حسب سانتی متر مربع در هر نمونه.

توجه: به طور کلی، اگر مساحت پاک شده بیشتر یا کمتر از ۱۰۰ سانتی متر مربع بود، مقدار را به میکروگرم/۱۰۰ سانتی متر مربع، مگر اینکه به طور خاص توسط سازمانی که صلاحیت قانونی دارد، مورد نیاز یا مجاز باشد. برای به عنوان مثال، اگر نمونه یک نمونه مرکب و مساحت آن ۴۰۰ سانتی متر مربع بود، نتایج را گزارش کنید

به عنوان میکروگرم در ۴۰۰ سانتی متر مربع و به طور متوسط به میکروگرم در ۱۰۰ سانتی متر مربع نمی رسد زیرا سازمان های نظارتی ممکن است اجازه ندهند

میانگین نتایج کامپوزیت به ۱۰۰ سانتی متر مربع. برای جلوگیری از سردرگمی، هر دو میکروگرم/ را جداگانه گزارش دهید نمونه (C) و مساحت کل پاک شده بر حسب سانتی متر مربع در هر نمونه (A) برای هر دو گسسته و مرکب نمونه ها.

ارزیابی روش:

این روش با توجه به نمونه گیری و توسعه روش تحلیلی NIOSH توسعه یافته است

دستورالعمل [۱۱]. این روش برای آنالیت های فهرست شده در جداول aV و bV در محدوده ای از ارزیابی شد

تقریباً ۰.۱ میکروگرم در نمونه تا ۳۰ میکروگرم در نمونه برای چندین نوع محیط نمونه برداری. این غلظت سطوح تقریباً ۱ تا ۳۰۰ برابر سطح حد کمیت (LOQ) را برای اکثر موارد نشان می دهد

آنالیت ها نتایج در گزارش داده های پشتیبان [۴] گزارش می شود.

حدود تشخیص (LOD و LOQ) با تهیه یک سری استانداردهای مایع در تعیین شد

محلول واجذب، پردازش توسط SPE NIOSH 9109 و تجزیه و تحلیل در حالت اسکن. LOD ها

با استفاده از روش بورکارت [۱۲] برآورد شدند. LOD 0.1 میکروگرم در نمونه برای مت آمفتمین

روی دستمال مرطوب در حالت اسکن به دست آمد. LOD روی ۰.۱ میکروگرم در نمونه تنظیم شد زیرا این سطح بود

پایین ترین استاندارد کالیبراسیون در مطالعه LOD/LOQ. LODهای پایین تری (به عنوان مثال، ۰,۰۲ میکروگرم در نمونه) بوده است در عمل با گنجاندن استانداردهای کالیبراسیون در سطوح غلظت پایین تر به دست می آید. تمیزی و عملکرد طیف سنج جرمی باید به گونه ای حفظ شود که در ۰,۱ میکروگرم در نمونه سیگنال حداقل حداقل ۵ تا ۱۰ برابر نویز پایه قابل دستیابی است. این کار در حالت سیم کارت راحت تر انجام می شود. شش رسانه پاک کردن مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. این گازهای نخی ۱۲ لایه ۳ اینچ (۷,۵ در ۷,۵ سانتی متر)، ۴ اینچ در ۴ اینچ (۱۰)

سانتی متر 10 x سانتی متر) AlphaWipe® (TX 1004)، ۴ اینچ (۱۰ سانتی متر در ۱۰ سانتی متر) ۴ لایه NU GAUZE®، ۴ اینچ (۱۰ سانتی متر در ۱۰ سانتی متر) ۴ لایه

اسفنج های MIRASORB®، ۴ اینچ (۱۰ سانتی متر در ۱۰ سانتی متر) 6 SOF-WICK® لایه، و اسفنج های 4 TOPPER® لایه ۴ اینچ (۱۰ سانتی متر در ۱۰ سانتی متر).

نتایج در گزارش داده های پشتیبان [۴] آورده شده است. هیچ رسانه مصنوعی بهتر از گاز پنبه ای عمل نکرد. برخی از رسانه ها (NU GAUZE® و SOF-WICK®) نتایج متناقضی ارائه دادند.

دقت و صحت با تجزیه و تحلیل ۶ تکرار در هر یک از ۶ سطح غلظت تعیین شد (به طور اسمی ۰,۱، ۰,۳، ۱، ۳، ۱۰ و ۳۰ میکروگرم در نمونه). نتایج در جدول a۷ برای گاز پنبه ای و b۷ برای AlphaWipe®. بهترین دقت و دقت به استفاده از دقت انتخاب شده بستگی داشت استانداردهای داخلی، به ویژه با مانع فضایی آمین (به عنوان مثال، داشتن N-اتیل و N-پروپیل گروه ها). پایداری ذخیره سازی طولانی مدت نمونه برای دوره هایی تا ۳۰ روز در یخچال تعیین شد (>۶ درجه سانتیگراد) و تا ۷ روز در دمای اتاق (۲۲-۲۴ درجه سانتیگراد). نتایج در جدول ۴ آورده شده است. کلرودی فلوئورواستیک انیدرید (CDFAA) و پنتا فلوئورو پروپیونیک انیدرید (PFPA) مورد ارزیابی قرار گرفت. به عنوان عوامل مشتق کننده برای شستشوی SPE. اینها احتمالاً به دلیل سطح بالای آن مؤثر نبودند. باقیمانده کلرید آمونیوم در ستون SPE. آنها بیشترین تأثیر را با مایع داشتند روش استخراج مایع NIOSH 9106 [۶].

برای SPE، معرف مخلوط سیلانیزاسیون-سیلاسیون، MSTFA و MBHFBA [۱۳-۱۵]، بسیار مؤثر بود. مخلوط مشتق سازی مستقیماً به ویال های مینی GC کهربایی منتقل می شود و بدون تزریق مستقیم می شود گرمایش قبلی بازیابی آفتماین ها از شش نوع مختلف سطح با استفاده از گاز پنبه ای مورد ارزیابی قرار گرفت (نگاه کنید به جدول a۹ و b۹). تمرین پاک کردن سریالی (پاک کردن همان سطح برای بار دوم با یک ثانیه گاز پاک کن و ترکیب هر دو دستمال به عنوان یک نمونه) مورد ارزیابی قرار گرفت. چهار حلال برای خیس کردن گازها (آب مقطر، ۵ درصد سرکه سفید مقطر، ایزوپروپانول و متانول) مورد آزمایش قرار گرفتند. شش تکرار نمونه بر روی یک دیوار رنگ آمیزی لاتکس گرفته شد. بازیابی ها و دقت ها در جدول a۹ و b۹ آورده شده است. را بازیابی با ۵٪ سرکه سفید مقطر بهتر از آب مقطر بود، اما نه به خوبی برای ایزوپروپانول متانول نسبت به ایزوپروپانول برتری دارد. بهبودی با ایزوپروپانول تا حد زیادی بهبود می یابد پاک کردن تکراری (سریالی) (۱۱٪/بهبود در مقایسه با تنها حدود ۶٪ بهبود با متانول). مطالعه و نتایج در گزارش داده های پشتیبان برای NIOSH 9109 [۴] گزارش شده است. تحقیقات تکمیلی در مورد بازیابی نمونه سطحی و اثربخشی حلال توسط ون دایک و همکاران [۱۳] و سرانو گزارش شده است. و همکاران [۱۶]

منابع:

[۱] ACGIH [2013]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org]. Data accessed April 2014.

[۲] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [2013]. GESTIS database on hazardous substances (German Social Accident Insurance). Sankt Augustin, FRG: [http://www.dguv.de/ifa/GESTIS]. Data accessed April 2014.

[۳] EPA [2013]. Voluntary guidelines for methamphetamine laboratory cleanup. [https://www.epa.gov/sites/production/files/documents/meth_lab_guidelines.pdf]. Date accessed March 2016.

[٤] Reynolds JM, Siso MC, Perkins JB [2004]. Backup Data Report for NIOSH 9109, Methamphetamine and illicit drugs, precursors, and adulterants on wipes by solid phase extraction, Abridged. Unpublished. Prepared under NIOSH Contract 200-2001-0800.

[٥] Martyny JW, Arbuckle SL, McCammon CS Jr., Esswein EJ, Erb N [2003]. Chemical exposures associated with clandestine methamphetamine laboratories [https://www.nationaljewish.org/NJH/media/pdf/pdf-EnvOccChemical_Exposures.pdf]. Date accessed April 2014.

[٦] NIOSH [2011]. Methamphetamine and illicit drugs, precursors, and adulterants on wipes by liquid-liquid extraction: Method 9106. In: Ashley KA, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods ٥ th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, [www.cdc.gov/niosh/nmam/].

[٧] NIOSH [2011]. Methamphetamine on wipes by liquid chromatography/mass spectrometry: Method .In: Ashley KA, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods. 5th ed. Cincinnati, OH U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, [www.cdc.gov/niosh/nmam/].

[٨] Baum RM [1985]. New variety of street drugs poses growing problem. Chemical and Engineering News, 63(63):7-16.

[٩] Buchanan JF, Brown CR [1988]. Designer drugs, a problem in clinical toxicology. Medical Toxicology ١٧-٣:١

[١٠] NIOSH [1994]. Chapter C: Quality Assurance. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH manual of analytical methods, 4th ed. Cincinnati, OH: Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113. [www.cdc.gov/niosh/nmam/].

[١١] NIOSH [1995]. NIOSH Technical Report: Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. By Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 95-117.

[١٢] Burkart JA [1986]. General procedures for limit of detection calculations in the industrial hygiene chemistry laboratory. Applied Industrial Hygiene 1(3):153-155

[١٣] Van Dyke MV, Serrano KA, Kofford S, Contreras J, Martyny JW [2011]. Variability and specificity associated with environmental methamphetamine sampling and analysis. J Occup Environ Hyg .٤-٦٣٦:(١١)٨ Date accessed May, 2011.

[١٤] Little JL [1999]. Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them. Journal of Chromatography. A, 844:1-22.

[١٥] Crockett DK, Frank EL, and Roberts WL [2002]. Rapid analysis of metanephrine and normetanephrine in urine by gas chromatography-mass spectrometry. Clinical Chemistry 48: 332-337.

[١٦] Serrano KA, Martyny JW, Kofford S, Contreras JR, Van Dyke MV [2012]. Decontamination of clothing and building materials associated with the clandestine production of methamphetamine. J Occup Environ Hyg 9(3):185-197.

[١٧] Budavari S, ed. [1989]. Merck Index, 11th ed. Rahway, New Jersey: Merck and Co.

[١٨] Sweet DV, ed. [1997]. Registry of toxic effects of chemical substances. DHHS (NIOSH) Publication No. ١١٩-٩٧. [https://www.cdc.gov/niosh/]

[١٩] Sigma-Aldrich MSDS sheets [http://www.sigma-aldrich.com]. Date accessed: May 10, 2004.

[٢٠] Cerilliant Analytical Reference Materials. 811 Paloma Drive, Suite A, Round Rock, Texas 78664 [www.cerilliant.com.]

[٢١] Howard PH, Meylan WM [1997]. Handbook of physical properties of organic chemicals. Boca Raton, Florida: CRC/Lewis Publishers. See also Syracuse Research Corporation's website [http://www.srcinc.com for demos and updates. Date accessed May 10, 2004.

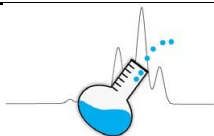
[٢٢] Zhang JS, Tian Z, Lou ZC [1989]. Quality evaluation of twelve species of chinese ephedra (Ma Huang). Acta Pharmaceutica Sinica 24(11):865-871.

[٢٣] Cui JF, Zhou TH, Zhang JS, and Lou ZC [1991]. Analysis of alkaloids in chinese ephedra species by gas chromatographic methods. Phytochemical Analysis 2:116-119.

[٢٤] Andrews KM [1995]. Ephedra's role as a precursor in the clandestine manufacture of methamphetamine. Journal of Forensic Sciences 40(4):551-560.

[۷۰] OSHA [2001]. Evaluation guidelines for surface sampling methods. Industrial Hygiene Chemistry Division, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah. [<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/surfacesampling/surfacesampling.pdf>]. Date accessed May 201

نویسنده روش:

	شماره روش: ۹۱۱۰ تاریخ انتشار: ۱۲-۱۲-۲۰۱۵
بریلیم در سطح (به روش فلورومتري) BERYLLIUM in Surface Wipes by Fluorometry	
CAS: 7440-41-7 RTECS: DS1750000	فرمول شیمیایی: Be وزن مولکولی: 9.0121
اسامی مترادف: فلز بریلیم، اکسید بریلیم (BeO) ویژگی ها: جامد، دانسیته: ۱,۸۵ گرم در میلی لیتر، نقطه ذوب ۱۲۷۸ درجه سانتی گراد، فشار بخار ۰ کیلو پاسکال (۰ میلی متر جیوه) در ۲۵ درجه سانتی گراد نوع ارزیابی: کامل	
حدود مجاز مواجهه (سازمان انرژی امریکا): ۳ میکروگرم در هر ۱۰۰ سانتی متر مربع (خانه داری)، ۰,۲ میکروگرم در هر ۱۰۰ سانتی متر مربع (آزاد شده از تجهیزات) OSHA: تعریف نشده NIOSH: تعریف نشده	
سنجش روش اندازه گیری: فلورومتري با نور مرئی یا فرابنفش آنالیت: ترکیب هیدروکسی بنزوکینولین سولفونات (HBQS) با بریلیم محلول: بی فلوراید آمونیوم (آبی)، ۱۰ گرم در لیتر کالیبراسیون: محلول های استاندارد بریلیم محدوده استاندارد های کالیبراسیون مورد استفاده: (۰,۰۰۵ تا ۶) میکروگرم در هر پاکسازی محدوده تشخیص: ۰,۰۰۰۱ میکروگرم در هر پاکسازی دقت نمونه بردار: ۰,۰۲۱ در ۰,۲ میکروگرم در هر پاکسازی، ۰,۰۷۶ در ۰,۵ میکروگرم در هر پاکسازی، ۰,۰۵۲ در ۳ میکروگرم در هر پاکسازی حجم تزریق: حلال جدا سازی: حاوی ۶۳,۴ میکرومول در لیتر HBQS، ۲,۵ میلی مول در لیتر EDTA و ۵۰,۸ میلی مول در لیتر لیزین مونوهیدروکلراید (اختیاری)؛ pH تنظیم شده به ۱۲,۸۵ با ۱۰ مول بر لیتر NaOH، تا جایی که لازم است. استخراج:	نمونه برداری نمونه بردار: WIPE (سلولزی یا پلی وینیل الکل) حداقل حجم نمونه: ۱۰۰ سانتی متر مربع حداکثر حجم نمونه: ندارد روش انتقال نمونه: معمولی ماندگاری نمونه: پایدار نمونه های شاهد: حداقل سه نمونه

فاز موبایل: ستون: آشکار ساز: تحریک، ۳۶۰ نانومتر تا ۳۹۰ نانومتر. انتشار، یکپارچه بین ۴۷۰ و ۴۸۰ نانومتر ($\lambda_{max} \approx 475$ نانومتر) گاز حامل: دما:	
احتیاط های ویژه در طول فعالیت های نمونه برداری و آنالیز، از لوازم حفاظت فردی مناسب استفاده کنید. استفاده از دستکش مناسب، محافظ چشم، روکش آزمایشگاهی و غیره هنگام کار با مواد شیمیایی ضروری است. آماده سازی و آنالیز نمونه را در یک منطقه تمیز و دارای تهویه مناسب انجام دهید که به خوبی از هرگونه آلودگی احتمالی بریلیم پاک شده باشد. هر ناحیه ای از پوست که تحت تأثیر محلول های انحلال یا تشخیص قرار گرفته است باید فوراً با آب فراوان شسته شود. بی فلوراید آمونیوم شیشه را حل می کند، بنابراین ضروری است که تمام محلول های بی فلوراید آمونیوم در ظروف آزمایشگاهی پلاستیکی وجود داشته باشد. از تماس با پوست یا چشم یا استنشاق بخار خودداری کنید.	صحت محدوده مطالعه: ۰,۰۰۰۱ تا ۶ میکروگرم در هر پاکسازی بایاس: قابل اغماض دقت کلی: 0.094 صحت: 18.9%
کاربرد محدوده کاری این روش ۰,۰۰۰۵ میکروگرم تا ۶ میکروگرم برای نمونه های جمع شده از سطح است. آنالیز برای بریلیم کل است و ترکیب خاصی مد نظر نیست.	
مداخله گر ها اگر غلظت آهن زیاد باشد، تداخل جزئی آهن می تواند ایجاد شود. نمونه هایی با آهن بالا رنگ زرد یا طلایی را نشان می دهند. این تداخل را می توان با اجازه دادن به محلول حداقل برای دو ساعت به حداقل رساند. در این مدت محلول پاک می شود و سپس عصاره نمونه را قبل از استفاده فیلتر کنید. یک روش جایگزین فیلتر کردن محلول (پس از ۳۰ دقیقه فرصت دادن) از طریق فیلتر آبدوست با اندازه منافذ ۰,۲ میکرومتر یا کوچکتر است.	
روش های دیگر روش ۷۳۰۰ (هضم صفحه داغ و طیف سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی) یک روش جایگزین برای تعیین بریلیم عنصری است، اما با محدودیت های تشخیصی بالاتر می باشد. روش ASTM ۷۲۰۲ روشی مشابه برای تشخیص بریلیم عنصری توسط فلورسانس است.	
تجهیزات ۱. نمونه بردار: پاک کن، سلولزی، ۴۷ میلی متر (کمترین قطر). <u>توجه:</u> محیط های پلی وینیل الکل (PVA) نیز برای این روش مناسب هستند	مواد شیمیایی مصرفی ۱. بی فلوراید آمونیوم. ۲. اتیلن دی آمین تتراسیتیک اسید (EDTA)، نمک دی سدیم، دی هیدرات. ۳. ۱۰-هیدروکسی بنزو[h]کینولین-۷- سولفونات (HBQS)

۲. الگو، یکبار مصرف/قابل استفاده مجدد، حداقل مساحت ۱۰۰ سانتی متر مربع. ۳. نوار، پوشش ۴. فلورومتر فرابنفش/مرئی (UV/Vis)، با لامپ تحریک $\lambda = 380$ نانومتر) و آشکارساز مرئی با زمان یکپارچه سازی (۴۰۰ نانومتر تا ۷۰۰ نانومتر، $\lambda_{max} \approx 475$ نانومتر) یا فیلترهای نوری برای طول موج های مناسب $nm 360$ (تحریک) تا ۳۹۰ نانومتر؛ گسیل ≈ 475 نانومتر، با عرض کامل در نصف حداکثر ± 5 نانومتر). ۵. همزن مکانیکی، تکان دهنده یا روتاتور. ۶. بلوک داغ (برای استخراج اکسید بریلیوم). ۷. کووت فلور سانس، یکبار مصرف، قطر ۱۰ میلی متر، شفاف در برابر اشعه UV/Vis. ۸. لوله های سانتریفیوژ، پلاستیکی، ۱۵ میلی لیتر ۹. فیلترهای سرنگ، پلی پروپیلن آبدوست، اندازه منافذ ۰٫۲ میکرومتر، قطر ۲۵ میلی متر، در محفظه های پلاستیکی. توجه: فیلترهای پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE) برای این روش نامناسب هستند ۱۰. پیپتور، مکانیکی، در اندازه های مختلف. نوک پیپت، پلاستیکی، یکبار مصرف، در اندازه های مختلف. ۱۱. ظروف آزمایشگاهی، پلاستیکی (به عنوان مثال، بشر، فلاسک، سیلندر مدرج)، در اندازه های مختلف. ۱۲. موچین، پلاستیکی یا با روکش پلاستیکی. ۱۳. دستمال آزمایشگاهی (گاز استریل). ۱۴. پوشیدن محافظ شخصی (مانند ماسک تنفسی، دستکش، روپوش آزمایشگاهی، عینک ایمنی) در صورت نیاز	۴. L-Lysine monohydrochloride ۵. هیدروکسید سدیم. ۶. آب، دیونیزه شده. ۷. محلول انحلال: * آمونیوم آبی بی فلوراید ۱۰ گرم در لیتر (با حل کردن بی فلوراید آمونیوم در آب دیونیزه تهیه می شود) ۸. محلول تشخیص: * ۶۳٫۴ میکرومول در لیتر HBQS، ۲٫۵ میلی مول در لیتر EDTA، و ۵۰٫۸ میلی مول در لیتر لیزین مونوهیدروکلراید. pH با ۱۰ NaOH mol/L به ۱۲٫۸۵ تنظیم شد. یک آماده سازی جایگزین از محلول رنگی بدون لیزین ممکن است با افزودن ۱٫۱۰۴ گرم EDTA و ۶۴ میکرومول از رنگ ۱۰-HBQS در ۹۰۰ میلی لیتر آب ساخته شود. پس از به دست آمدن محلول شفاف، ۱۱۴٫۵ میلی لیتر NaOH ۲۵ N به آن اضافه شده و مخلوط می شود تا محلول رنگ نهایی به دست آید. pH محلول رنگ ۱۱۳٫۲ ست. محلول رنگ بدون لیزین (که به صورت تجاری موجود است) ممکن است برای تمام اهداف تحلیلی استفاده شود و همچنین محدودیت های تشخیص برتر را فراهم می کند. ۹. محلول استاندارد بریلیم، * ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر (قابل خرید از بازار). ۱۰. محیط های بریلیوم دار * (تجاری در دسترس). *: به احتیاط های ویژه مراجعه شود.
نمونه برداری ۱. یک جفت دستکش تمیز بپوشید. ۲. منطقه نمونه برداری (حداقل ۱۰۰ سانتی متر مربع) را با استفاده از یک الگو یا نوار تمیز مشخص کنید. اگر از الگو استفاده می شود، لبه های بیرونی قالب را با چسب به سطح بچسبانید تا از حرکت آن در حین نمونه برداری جلوگیری شود. ۳. یک دستمال مرطوب تمیز را با ۰٫۲ میلی لیتر آب دیونیزه خیس کنید و سطح مورد نظر را با فشار محکم با ۳ تا ۴ حرکت S عمودی پاک کنید. سمت در معرض دستمال مرطوب را تا کنید و با ۳ تا ۴ حرکت S افقی آن ناحیه را پاک کنید. دستمال مرطوب را یک بار دیگر تا کنید و محیط آن ناحیه را پاک کنید. ۴. نمونه پاک کن را به سمت بیرون تا زده و در یک لوله سانتریفیوژ پلاستیکی ۱۵ میلی لیتری قرار دهید.	
آماده سازی نمونه: ۵. ۵ میلی لیتر از محلول انحلال (بی فلوراید آمونیوم، ۱۰ گرم در لیتر) را به هر لوله سانتریفیوژ ۱۵ میلی لیتری حاوی یک نمونه پاک کن اضافه کنید و در هر لوله را ببندید.	

۶. هر لوله را در یک چرخاننده مکانیکی قرار دهید و حداقل ۳۰ دقیقه بچرخانید.

توجه: تا زمانی که محلول انحلال محیط نمونه را به خوبی خیس کند، روتاتور ممکن است با یک تکان دهنده یا همزن جایگزین شود. برای انحلال مواد نسوز مانند اکسید بریلیوم با حرارت بالا، هم زدن محلول انحلال با محیط باید با حرارت دادن به ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه یا بیشتر جایگزین شود.

هر فرآیند انحلال استاندارد وابسته به اندازه ذرات است. دو منبع BeO مورد استفاده برای اعتبارسنجی روش در گزارش داده های پشتیبان توضیح داده شده است.

۷. هر محلول را با یک فیلتر سرنگ پلی پروپیلن هیدروفیل در یک لوله تمیز فیلتر کنید.

توجه: این لوله باید قابلیت پذیرش درپوش را داشته باشد تا محلول ذخیره شود و بعداً در صورت نیاز، آنالیز مجدد از آن استفاده شود

۸. ۰٫۱ میلی لیتر از هر فیلتر نمونه را به داخل کووت های حاوی ۱٫۹ میلی لیتر از محلول شناسایی لوله کنید. درپوش بگذارید و برای مدت کوتاهی مخلوط کنید.

توجه: روش فوق معمولاً برای تجزیه و تحلیل محدوده ای از ۰٫۰۵ میکروگرم تا ۶ میکروگرم بریلیوم در محیط نمونه گیری استفاده می شود.

نسبت های جایگزین محلول انحلال و محلول تشخیص ممکن است برای تجزیه و تحلیل محدوده های جایگزین غلظت بریلیوم استفاده شود.

برای آزمایش محدوده ۰٫۰۵ میکروگرم تا ۰٫۴ میکروگرم بریلیوم روی محیط نمونه برداری، ۰٫۴ میلی لیتر از فیلتر نمونه به ۱٫۶ میلی لیتر از محلول تشخیص در کووت ها اضافه می شود.

محلول رنگ بدون لیزین همچنین ممکن است برای به دست آوردن محدودیت های تشخیص کمتر در نسبت رقت ۳ برابر استفاده شود، که در آن ۱٫۳۳ میلی لیتر از محلول رنگ با ۰٫۶۷ میلی لیتر از عصاره های محلول فیلتر شده (جدول ۳) و بریلیوم در محدوده مخلوط می شود. از ۰٫۰۰۵ میکروگرم تا ۰٫۴ میکروگرم ممکن است تعیین شود.

توجه: اگر غلظت آهن یا تیتانیوم بالا مشکوک است یا مشهود است (به دلیل ظاهر رسوب معلق)، اجازه دهید محلول ته نشین شود و محلول را با استفاده از یک فیلتر سرنگ رطوبت سنجی (مانند پلی اتر سولفون یا پلی پروپیلن هیدروفیل) فیلتر کنید.

توجه: پایداری محلول تشخیص و انحلال بیش از شش ماه و محلول اندازه گیری مخلوط شامل هر دو بیشتر از ۳۰ روز است. محلول ها باید در ظروف در بسته نگهداری شوند و محلول های تشخیص و مخلوط باید دور از نور نگهداری شوند.

توجه: اگر نمونه ها مشکوک به داشتن آلایندگی هستند که فلورسانس می کند و دارای طیف های تحریک و انتشار است که با سیگنال تولید شده توسط رنگ فلورسنت متصل به بریلیوم همپوشانی دارد، این آلایندگی باید حذف شود.

وجود چنین آلایندگی ای را می توان با قرار دادن نمونه فیلتر شده در معرض تحریک فلورسانس پس از مرحله استخراج (بدون افزودن رنگ فلورسنت) تأیید کرد.

اگر یک سیگنال فلورسانس تشخیص داده شود، آن سیگنال به وجود یک آلایندگی فلورسنت نسبت داده می شود. برای حذف آلایندگی، زغال چوب فعال با خلوص بالا به محلول استخراج بریلیوم (~ ۱۰ میلی گرم در میلی لیتر) اضافه می شود و فرآیند استخراج در دمای بالا (۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت حداقل ۴۵ دقیقه) انجام می شود.

اگر روش استخراج بریلیوم قبلاً انجام شده باشد، پس از افزودن زغال فعال، فرآیند استخراج در دمای بالا تکرار می شود.

محلول برای حذف زغال فعال قبل از اضافه کردن آن به محلول تشخیص برای ساخت محلول اندازه گیری فیلتر می شود. جزئیات این فرآیند منتشر شده است [۱۲، ۱۳].

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۹. فلورومتر را با محلول های استاندارد استوک بریلیوم کالیبره کنید. یک نمودار کالیبراسیون شدت فلورسانس در مقابل غلظت بریلیوم (ng/ml) در استاندارد ذخیره تهیه کنید.

توجه: برای آزمایش محدوده ۰٫۰۵ میکروگرم تا ۶ میکروگرم بریلیوم در محیط نمونه برداری، محلول های استاندارد استوک بریلیوم با استفاده از استانداردهای طیف سنجی بریلیوم رقیق شده با محلول انحلال بی فلوراید آمونیوم ساخته می شوند.

مجموعه ای از محلول های استاندارد استوک توصیه شده (۸۰۰، ۲۰۰، ۴۰، ۱۰ و ۰) نانوگرم در میلی لیتر است.

همانند نمونه‌ها، استانداردهای موجود برای تجزیه و تحلیل با افزودن ۰٫۱ میلی لیتر استاندارد استوک بریلیوم به ۱٫۹ میلی لیتر محلول تشخیص (رقت ۲۰ برابری) آماده می شوند. لطفاً جدول ۱ را ببینید.

هر یک از دو راه حل تشخیص ممکن است استفاده شود.

توجه: برای آزمایش محدوده ۰٫۰۰۵ تا ۰٫۴ میکروگرم بریلیوم بر روی محیط نمونه برداری، یک سری محلول استاندارد موجود (۸۰، ۲۰، ۴، ۱ و ۰) نانوگرم در میلی لیتر است.

این استانداردها با غلظت کمتر بریلیوم را می توان با رقیق سازی ۱۰ برابر استانداردهای موجود در یادداشت فوق تهیه کرد. همانند نمونه ها، این استانداردهای ذخیره برای تجزیه و تحلیل با افزودن ۰٫۴ میلی لیتر استاندارد بریلیوم به ۱٫۶ میلی لیتر محلول تشخیص (رقت ۵ برابری) آماده می شوند. لطفاً جدول ۲ را ببینید.

هر یک از دو راه حل تشخیص ممکن است استفاده شود.

توجه: هنگام استفاده از محلول رنگی بدون لیزین فقط، می توان محدوده ۰٫۰۰۵ تا ۰٫۴ میکروگرم بریلیوم را روی محیط با استفاده از یک سری محلول های ذخیره توصیه شده (۰، ۰٫۱۵، ۰٫۳، ۰٫۶، ۱ و ۲) نانوگرم در میلی لیتر آزمایش کرد.

این استانداردها با غلظت کمتر بریلیوم را می توان با رقیق سازی استانداردهای ذخیره ذکر شده در یادداشت فوق تهیه کرد.

استانداردها برای تجزیه و تحلیل با افزودن ۰٫۶۷ میلی لیتر استاندارد بریلیوم به ۱٫۳۳ میلی لیتر محلول تشخیص (رقت ۳ برابری) آماده می شوند.

این رقت باعث ایجاد ۰، ۰٫۰۵، ۰٫۱، ۰٫۲ و ۰٫۸ ppb بریلیوم در این استانداردها می شود. جدول ۳ را ببینید.

فیلترهای سلولزی (قطر ۴۷ میلی متر) با محلول بریلیوم استات اسپایک شده و پس از استخراج بریلیوم در ۵ میلی لیتر محلول ABF 1 درصد در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه در سه نسخه آنالیز شدند و سپس با محلول رنگی بدون لیزین در ۳ برابر مخلوط شدند. رقیق سازی؛ این نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است.

تفاوت در میانگین سیگنال های فلورسنت از نمونه شاهد و استاندارد 0 ppb از قرائت های فلورسنت فیلترهای مشخصی کم شد.

توجه: اگر نسبت های جایگزین محلول انحلال و محلول تشخیص برای آماده سازی نمونه استفاده شود، نسبت مشابهی برای محلول های کالیبراسیون مورد نیاز است.

۱۰. حداقل یک بار در هر ۲۰ نمونه، یک استاندارد استوک، یک ماده شاهد معرف و یک محیط نمونه شاهد را تجزیه و تحلیل کنید. اطمینان حاصل کنید که محدوده غلظت استانداردهای انبار از سطوح بریلیوم موجود در نمونه ها می گذرد.

۱۱. یک محیط اسپایک و یک اسپایک کور کنترل کیفیت را در هر ۲۰ نمونه (حداقل سه عدد در هر مجموعه نمونه) تجزیه و تحلیل کنید تا مطمئن شوید که درصد بازیابی تحت کنترل است (مثلاً 100 ± 15). نتایج نمونه صحیح برای میانگین بازیابی در صورتی که تفاوت قابل توجهی با ۱۰۰٪ داشته باشد.

توجه: اگر مشکوک به وجود اکسید بریلیوم است، توصیه می شود از اکسید بریلیوم برای محیط و اسپایک های کور استفاده شود.

اندازه گیری

۱۲. برای هر نمونه، شدت فلورسانس را در λ_{max} یا با فیلتر نوری برای طول موج مناسب بدست آورید.
۱۳. اگر پاسخ فلورسانس برای هر یک از نمونه ها بالاتر از محدوده پاسخ های استانداردهای موجود باشد، فیلتر نمونه را با محلول انحلال رقیق کنید، مجدداً آنالیز کنید و ضریب رقت مناسب (D) را در محاسبات بعدی اعمال کنید.

محاسبات

۱۴. غلظت محلول را برای هر فیلتر نمونه C_s (ng/mL) و متوسط نمونه شاهد C_b (ng/mL) را از نمودار کالیبراسیون بدست آورید.
۱۵. با استفاده از حجم انحلال (معمولاً ۵ میلی لیتر) نمونه، V_s (mL)، و شاهدمدیا، V_b (mL)، غلظت C ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) Be را در سطح نمونه برداری شده، $a = \text{cm}^2$ محاسبه کنید. (در حالی که ضریب رقت (D) را در نظر می گیرد.

$$C = D \times (C_s V_s - C_b V_b) / (10 \times A) \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$$

توجه: جداول ۱، ۲ و ۳ را می توان برای ارتباط مقدار بریلیم در محیط نمونه برداری با غلظت بریلیم در محلول استفاده کرد. جدول ۱ برای آزمایش محیط با ۰,۰۵ میکروگرم تا ۶ میکروگرم بریلیم در رقت ۲۰ برابری است. جدول ۲ برای آزمایش محیط با ۰,۰۰۵ تا ۰,۴ میکروگرم بریلیم در رقت ۵ برابری است. و جدول ۳ برای آزمایش محیط با ۰,۰۰۰۵ تا ۰,۰۱۲ میکروگرم بریلیم در رقت ۳ برابری است.

برای هر یک از این رقت ها می توان از محلول رنگی بدون لیزین استفاده کرد، اما برای رقت ۳ برابری باید از محلول رنگی بدون لیزین استفاده کرد.

جدول ۱. همبستگی مقدار Be در محیط نمونه برداری با غلظت Be در استاندارد انبار و غلظت Be که آنالیز شده، با فرض اینکه ۰,۱ میلی لیتر از نمونه یا استاندارد استوک به ۱,۹ میلی لیتر محلول تشخیص (رقت ۲۰ برابری) اضافه شده است.

مقداری که در محیط وجود دارد* (ng)	غلظت در بازه آنالیز شده (ng/ml) باشد	غلظت در استاندارد موجودی (ng/ml) باشد
۰	۰	۰
۵۰	۰,۵	۱۰
۲۰۰	۲	۴۰
۱۰۰۰	۱۰	۲۰۰
۴۰۰۰	۴۰	۸۰۰

*برابر استاندارد موجودی غلظت (ng/mL) × حجم (۵ میلی لیتر) محلول انحلال مورد استفاده برای استخراج محیط است.

جدول ۲. همبستگی مقدار Be در محیط نمونه برداری با غلظت Be در استاندارد انبار و غلظت Be که آنالیز شد، با فرض اینکه ۰,۴ میلی لیتر نمونه یا استاندارد ذخیره به ۱,۶ میلی لیتر محلول تشخیص (رقت ۵ برابری) اضافه شده است.

مقداری که در محیط وجود دارد (ng)	غلظت در بازه آنالیز شده (ng/ml) باشد	غلظت در استاندارد موجودی (ng/ml) باشد
۰	۰	۰
۵	۰,۲	۱
۲۵	۱	۴
۱۰۰	۴	۲۰
۴۰۰	۱۶	۸۰

*برابر استاندارد موجودی غلظت (ng/mL) × حجم (۵ میلی لیتر) محلول انحلال مورد استفاده برای استخراج محیط است.

جدول ۳. همبستگی میزان Be در محیط های نمونه برداری با غلظت Be در استاندارد استوک و غلظت Be که آنالیز شده، با فرض اینکه ۰,۶۷ میلی لیتر نمونه یا استاندارد استوک به ۱,۳۳ میلی لیتر محلول رنگ بدون لیزین (رقت ۳ برابر) اضافه شده است.

مقداری که در محیط وجود دارد (ng)	غلظت در بازه آنالیز شده (ng/ml)	غلظت در استاندارد موجودی (ng/ml)
۰	۰	۰
۰,۷۵	۰,۰۵	۰,۱۵
۱,۵	۰,۱	۰,۳
۳	۰,۲	۰,۶
۱۲	۰,۸	۲,۴

*برابر استاندارد موجودی غلظت (ng/mL) × حجم (۵ میلی لیتر) محلول انحلال مورد استفاده برای استخراج محیط است.

جدول ۴: تجزیه و تحلیل فیلترهای سلولزی اسپایک بریلیم (قطر ۴۷ میلی متر) با استفاده از رقت ۳ برابری محلول استخراج با محلول رنگی بدون لیزین. غلظت بریلیم محلول های کالیبراسیون پس از اختلاط با محلول های رنگی ۰, ۰,۰۵, ۰,۱, ۰,۲, ۰,۸ و نانوگرم در میلی لیتر بود. نمونه ها در سه بار تکرار، میانگین ها و انحرافات استاندارد هم بر حسب ppb در محلول و هم به صورت میکروگرم روی فیلتر نشان داده می شوند.

غلظت اندازه گیری شده بر روی سطوح ، میکروگرم ± انحراف استاندارد	غلظت اندازه گیری شده در مخلوط رنگ و محلول نمونه ، ± ppb انحراف استاندارد	غلظت Be اسمی روی فیلتر اسپایک، میکروگرم
0.0000±8.5E-5	0.0003±0.0057	۰
0.00056±11.0E-5	0.0375±0.0073	0.0005
0.0011±8.7E-4	0.0735±0.0058	۰,۰۰۱
0.0019±7.11E-4	0.1262±0.0047	۰,۰۰۲
0.0051±1.39E-4	0.3396±0.0093	۰,۰۰۵
0.049±7.58E-4	3.275 ±0.051	۰,۰۵
0.484±4.40E-3	32.29±0.293	۰,۴۸

ارزیابی روش:

روش [۳,۴,۱۱,۱۴] مطابق با دستورالعمل های منتشر شده [۱۵] ارزیابی شد. آزمایش ها [۱۱] با استفاده از یک دستگاه فلور سانس قابل حمل Ocean Optics® با اجزای زیر انجام شد: طیف سنج USB ۲۰۰ با گریت طیفی #۲ (UV/Vis ۶۰۰)، لامپ -LS ۱ (۳۸۰ نانومتر) در محفظه -LS ۴۵۰، UV-۲ ریخته گری، فیلتر خطی OFLV ۲۰۰-۸۵۰، لنز مجموعه ۲L و شکاف-۲۰۰.

آزمایش ها در حالت تابش نسبی با استفاده از زمان های ادغام ۲ یا ۵ ثانیه ای انجام شد.

این روش با استفاده از اکسید بریلیم اسپیک شده روی فیلترهای مخلوط استر سلولز (MCE) در سطوح (۰, ۰,۰۲, ۰,۱, ۰,۲, ۰,۳, ۰,۴, ۰,۵, ۱,۵, ۳,۰ و ۶,۰) میکروگرم (پنج نمونه در هر سطح) ارزیابی شد [۱۲]. این روش همچنین روی دستمال های پلی وینیل الکل (PVA) در یک کارآزمایی بین آزمایشگاهی با محیط های حاوی BeO در مقادیر ۰,۰۳۰, ۰,۱۶, ۰,۳۲, ۰,۸, ۱,۸ و ۵,۶ میکروگرم ارزیابی شد [۷].

پایداری طولانی مدت نمونه ها از خوشه ها (تعداد = [n ۳۰]) ۰,۱ میکروگرم Be روی فیلترهای MCE تأیید شد [۹].

نمونه ها پس از اسپایک نمودن در روز اول (n=۱۲) و سپس یک هفته (n=۶)، ده روز (n=۳)، دو هفته (n=۳) سه هفته (n=۳)، و یک ماه (n=۳) تجزیه و تحلیل شدند.

هیچ کاهشی در سیگنال فلور سانس از نمونه های تهیه شده و آنالیز شده پس از نگهداری تا سی روز مشاهده نشد.

آزمایش‌های تداخل با استفاده از محلول‌های ۰.۱ nmol/L، ۱.۰ nmol/L و ۱۰.۰ μmol/L Be در حضور ۰.۴ mmol/L Al، Co، Cu، Fe. Ti، Li، Ni، Pb، Sn، U، V، W یا Zn انجام شد. (آزمایش‌های جداگانه برای هر تداخل بالقوه انجام شد) [۱۳]. ارزیابی‌های بین آزمایشگاهی روش نیز انجام شد [۴، ۷، ۱۴].

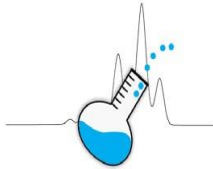
روش با استفاده از محلول تشخیص بدون لیزین مقایسه و آزمایش شد (برای مقایسه با محلول تشخیص با لیزین) (جدول ۴) و این بر روی یک طیف‌سنج (Turner Biosystems, Sunnyvale, CA) Glomax™ با فیلتر ۵ ± ۴۷۵ نانومتر و تحریک در ۳۶۰ نانومتر بود انتشار انجام شد.

منابع

- [۱] US Department of Energy [۱۹۹۹]. ۱۰ CFR ۸۵۰, Chronic Beryllium Disease Prevention Program. Washington: Code of Federal Regulations.
- [۲] Dion C, Perrault G [۲۰۰۵]. Summary of good cleanup and decontamination practices for workplaces with beryllium-containing dust (Publ. no. R-۴۰۹). Montreal, Canada: IRSST. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition
- [۳] Agrawal A, Cronin J, Tonazzi J, McCleskey TM, Ehler DS, Minogue EM, Whitney G, Brink C, Burrell AK, Warner B, Goldcamp MJ, Schlecht PC, Sonthalia P, Ashley K [۲۰۰۶]. Validation of a standardized portable fluorescence method for determining trace beryllium in workplace air and wipe samples. J Environ Monit ۸: ۶۱۹-۶۲۴.
- [۴] Ashley K, Agrawal A, Cronin J, Tonazzi J, McCleskey TM, Burrell AK, Ehler DS [۲۰۰۷]. Ultra-trace determination of beryllium in occupational hygiene samples by ammonium bifluoride extraction and fluorescence detection using hydroxybenzoquinoline sulfonate. Anal Chim Acta ۵۸۴: ۲۸۶-۲۸۱.
- [۵] NIOSH [۱۹۹۴]. Elements by ICP (nitric/perchloric acid ashing): Method ۷۳۰۰ (supplement issued ۰۳/۱۵/۳). In: NIOSH Manual of Analytical Methods. ۴th ed. Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. ۹۴-۱۱۳.
- [۶] ASTM International [۲۰۱۵]. D۷۲۰۲ – Standard test method for determination of beryllium in the workplace using field-based extraction and fluorescence detection. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [۷] Ashley K, Wise TJ, Marlow D, Agrawal A, Cronin JP, Adams L, Ashley E, Lee PA [۲۰۱۱]. Trace beryllium determination in polyvinyl alcohol wipes by extraction and fluorescence detection – Interlaboratory analysis. Anal Methods ۳: ۱۹۰۱-۱۹۰۶.
- [۸] ASTM International [۲۰۱۳]. D۶۹۶۶ – Standard practice for wipe sampling of surfaces for subsequent determination of metals. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [۹] ASTM International [۲۰۱۱]. D۷۷۰۷ – Standard Specification for Wipe Sampling Materials for Beryllium in Surface Dust. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [۱۰] Goldcamp MJ, Goldcamp DM, Ashley K, Fernback JE, Agrawal A, Millson M, Marlow D, Harrison K [۲۰۰۹]. Extraction of beryllium from refractory beryllium oxide with dilute ammonium bifluoride and determination by fluorescence – A multi-parameter performance evaluation. J Occup Environ Hyg ۶: ۷۴۴-۷۳۵.
- [۱۱] McCleskey TM, Agrawal A, Ashley K [۲۰۰۷]. Backup data—method nos. ۷۷۰۴ and ۹۱۱۰ / beryllium, Issue ۱. NIOSH Docket Office, Cincinnati, Ohio ۴۵۲۲۶; e-mail: NIOSHDocket@cdc.gov.
- [۱۲] Youmans-McDonald L, Brisson MJ, Bernard M, Agrawal A, Cronin J, Adams, L [۲۰۱۱]. Determining beryllium by optical fluorescence using pre-wetted wipes. J ASTM Int ۸(۳) [JAI ۱۰۳۴۸۹].
- [۱۳] Agrawal A, Adams LL, Agrawal A, Cronin JP, Tonazzi JCL, Duran BL [۲۰۱۱]. Beryllium measurement by optical fluorescence in samples contaminated by fluorescent impurities, J ASTM Int ۸(۸) [JAI ۱۰۳۴۱۱].
- [۱۴] Ashley K, McCleskey TM, Brisson MJ, Goodyear G, Cronin J, Agrawal A [۲۰۰۵]. Interlaboratory evaluation of a portable fluorescence method for the measurement of trace beryllium in the workplace. J ASTM Int ۲(۹) [JAI ۱۳۱۵۶].
- [۱۵] Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA [۱۹۹۵]. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health; DHHS (NIOSH) Publication No. ۹۵-۱۱۷

نویسنده روش:

T. Mark McCleskey, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM; Kevin Ashley, CDC/NIOSH, Division of Applied Research and Technology; Anoop Agrawal, Berylliant Inc., Tucson, AZ.

	شماره روش: ۹۱۱۱ تاریخ انتشار: ۱۷-۱۰-۲۰۱۱ متامفتامین روی سطوح با روش کروماتوگرافی مایع/طیف‌سنجی جرمی METHAMPHETAMINE on Wipes by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry
CAS: 537-46-2 RTECS: SH4910000	فرمول شیمیایی: C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH(CH ₃)·NH·CH ₃ وزن مولکولی: ۱۴۹٫۲
اسامی مترادف: α-(S)-N, N-Dimethylphenethylamine: d-1-Phenyl-2-(S)-(+)-N-methylaminopropane. متدرین؛ دزوکسین؛ گچ؛ میل لنگ؛ کریستال؛ شیشه؛ یخ؛ مت، سرعت بالا	
ویژگی ها: سفید جامد، نقطه ذوب ۱۷۱ - ۱۷۵ درجه سانتیگراد. فشار بخار ۰٫۱۶۳ میلی‌متر جیوه در ۲۵ درجه سانتیگراد ; pKa = 9.87 در ۲۵ درجه سانتیگراد؛ حلالیت در آب (۱٫۳۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر در ۲۵ درجه سانتیگراد). Log P = 2.07 (ضریب تقسیم آب اکتانول).	
نوع ارزیابی: جزئی	
حدود مجاز مواجهه	
OSHA: برای سطوح وجود ندارد NIOSH: برای سطوح وجود ندارد	
سنجش روش سنجش: کروماتوگرافی مایع/طیف‌سنجی جرمی - حالت (مود) SIM. (جدول ۱ را ببینید). آنالیت: مت آمفتامین کالیبراسیون: اسپایک محیط استاندارد برای پوشش این محدوده (جدول ۱ را ببینید) گستره: ۰٫۱ - ۱۰۰ میکروگرم در نمونه محدوده تشخیص: ۰٫۱ میکروگرم در نمونه دقت نمونه بردار: ۰٫۰۶۷ حجم تزریق: ۵۰ میکرولیتر حلال جداسازی: اسیدسولفوریک ۰٫۱ مولار فاز متحرک: آ: ۵/۹۵ استونیتریل/آب، ۰٫۱ درصد اسید استیک ب: ۹۵/۵ استونیتریل/آب، ۰٫۱ درصد اسید استیک گرادیان: ۱۰۰ درصد آ، برای یک دقیقه، گرادیان تا ۱۰۰ درصد ب (۹ دقیقه)، نگه داشتن ۵ دقیقه، گرادیان تا ۱۰۰ درصد آ (۲ دقیقه)، نگه داشتن ۸ دقیقه. دبی ۰٫۵۰ میلی لیتر در دقیقه است.	نمونه برداری نمونه بردار: نمونه بردار سطحی (وایپ wipe) حداقل حجم نمونه: ۱۰۰ سانتی متر مربع حداکثر حجم نمونه: ۱۰۰۰ سانتی متر مربع روش انتقال نمونه: ترجیحا با حفظ زنجیره سرما انتقال دهید ماندگاری نمونه: حداقل ۷ روز در دمای ۲۲ درجه سانتیگراد حداقل ۳۰ روز در دمای >۶ درجه سانتیگراد نمونه های شاهد: ۲ تا ۱۰ نمونه شاهد در هر سری

ستون: ۱۵۰ میلی‌متر در ۴٫۶ میلی‌متر، فیلم ۵ میکرومتری از فاز ثابت دی متیلن-اکتادسیلسیلان (C18) به ژل سیلیکا. دمای ستون ۴۰ درجه سانتی گراد	
احتیاط های ویژه حلال ها قابل اشتعال هستند و اثرات نامطلوبی بر سلامتی دارند. از تنفس بخارات خودداری کنید. از تماس پوستی خودداری کنید. کار باید در یک هود مناسب انجام شود. تحلیلگران باید از محافظ چشم و دست مناسب (مانند دستکش لاتکس) استفاده کنند تا از جذب حتی مقادیر کمی آمین از طریق پوست و همچنین برای محافظت در برابر حلال ها و سایر معرف ها جلوگیری شود. حل کردن اسیدسولفوریک غلیظ در آب بسیار گرمازا است. عینک باید استفاده شود. همچنین در حمل و آنالیز نمونه ها باید احتیاط کرد. آزمایشگاه های مخفی مواد مخدر ممکن است محصولات جانبی ناشناخته و سمی جدی تولید کنند.	صحت محدوده مطالعه: مشخص نشده بایاس: مشخص نشده دقت کلی: مشخص نشده صحت: مشخص نشده
کاربرد برای مت آمفتامین محدوده تقریباً ۰٫۱ تا ۱۰۰ میکروگرم در نمونه (نمونه = ۱۰۰ سانتی متر مربع) است.	
مداخله گر ها هیچ تداخل کروماتوگرافی شناسایی نشد.	
روش های دیگر NIOSH 9106 از استخراج مایع-مایع و کروماتوگرافی گازی/طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) برای اندازه‌گیری چندین دارو استفاده می‌کند. NIOSH 9109 از استخراج فاز جامد و GC/MS برای اندازه‌گیری چندین دارو استفاده می‌کند.	
تجهیزات ۱. پانسمان، گاز پنبه ای، ۳ اینچ ۳ اینچ (۷٫۶ سانتی متر در ۷٫۶ سانتی متر) ۱۲ لایه یا ۴ اینچ ۴ اینچ (۱۰٫۲ سانتی متر در ۱۰٫۲ سانتی متر) ۸ لایه یا معادل آن. ۲. ظرف نگهداری و حمل نمونه: لوله های سانتریفیوژ پلی پروپیلن ۵۰ میلی لیتری با درپوش یا معادل آن. ۳. کروماتوگراف مایع/طیف سنج جرمی، با یکپارچه ساز یا سیستم جمع آوری داده های کامپیوتری، و ستون. ۴. و یال های نمونه برداری خود کار L.C، ۲ میلی لیتری به همراه درپوش. ۵. فلاسک های حجمی: فلاسک های با اندازه های مختلف برای ساخت محلول های استاندارد و اسپایکینگ. یک بطری ۴ لیتری برای تهیه محلول جاذب. ۶. انتقال مایعات:	مواد شیمیایی مصرفی ۱. مت آمفتامین: * ۱ میلی گرم در میلی لیتر در متانول. ۲. Me thamphetamine-D14 ۱ میلی گرم در میلی لیتر در متانول. ۳. حلال ها، درجات آنالیز، بدون باقی مانده: آ. ایزوپروپانول (IPA) * ب. استیک اسید * ج. استونیتریل * د. متانول * ۴. اسیدسولفوریک غلیظ (AR) یا درجه آنالیز فلزات کمیاب). * ۵. گاز خالص: نیتروژن برای خشک کردن. ۶. آب دیونیزه (ASTM نوع II). محلول ها ۱. محلول اسپایکینگ آنالیت هدف و استاندارد داخلی را آماده کنید. محلول ها را در یخچال نگهداری کنید.

آ. سرنگ های مختلف میکرولیتری برای ساخت و اسپایک کردن محلول های استاندارد. ب. پخش کننده محلول جاذب ۱۰ تا ۵۰ میلی لیتری قابل تنظیم برای قرار دادن بطری ۴ لیتری. ۷. فورسپس. ۸. دستکش لاتکس یا نیتریل. از دستکش وینیل خودداری کنید. (نگاه کنید به ۹۱۱۱-۳، نمونه برداری، مرحله ۱، یادداشت ۲). ۹. میکسر چرخشی با قابلیت ۱۰ تا ۳۰ دور در دقیقه. ۱۰. پیپت پاستور. ۱۱. الگو: پنجره ۱۰ سانتی متر در ۱۰ سانتی متر. الگوی ساخته شده از مقوای یکبار مصرف نسبتاً سفت و سخت یا ورق PTFE. ۱۲. فیلترها: فیلتر کروماتوگرافی یونی، فیلتر سرنگ ۲۵ میلی متری با غشای ۰.۴۵ میکرومتری پلی اتر سولفون هیدروفیل (PES). ۱۳. یخ یا سایر محیطهای سرد برای حمل و نقل.	محلول ها را از نور محافظت کنید. آ. محلول های آنالیت هدف با رقیق کردن ۱۰۰۰ میکروگرم در میلی لیتر تهیه می شوند. محلول ذخیره متامفتامین به ۲۰۰ میکروگرم در میلی لیتر و هر کدام ۲۰ میکروگرم در میلی لیتر در متانول. ب. ۱ میلی لیتر از محلول استوک ۱۰۰۰ میکروگرم در میلی لیتر متامفتامین-D14 را به ۱۰ میلی لیتر محلول ۱۰۰ میکروگرم در میلی لیتر (۰.۱ میکروگرم بر میلی لیتر) رقیق کنید. ۲. محلول جاذب: ۰.۱ مولار اسیدسولفوریک. ۲۲ میلی لیتر اسیدسولفوریک را به ۴ لیتر آب دیونیزه اضافه کنید. ۳. فاز متحرک آ را آماده کنید: ۰.۱ در صد اسید استیک، ۵ در صد استونیتریل در آب. ۴. فاز متحرک ب را آماده کنید: ۰.۱ در صد اسید استیک، ۹۵ درصد استونیتریل در آب.
نمونه برداری برای دستورالعمل های ویژه در مورد نمونه برداری به ضمیمه مراجعه کنید. ۱. با استفاده از یک جفت دستکش جدید، یک دستمال گازی را از بسته محافظ آن بردارید. دستمال را با تقریباً ۳ تا ۴ میلی لیتر متانول (یا ایزوپروپانول) مرطوب کنید. <u>توجه ۱:</u> از بیش از حلال مورد نیاز برای مرطوب کردن تقریباً ۸۰ درصد ناحیه مرکزی دستمال گاز استفاده نکنید. حلال بیش از حد ممکن است باعث از بین رفتن نمونه به دلیل چکیدن از دستمال مرطوب شود. <u>توجه ۲:</u> به دلیل احتمال شستشوی نرم کننده های فتالات و آلودگی نمونه ها از دستکش وینیل استفاده نکنید. ۲. الگو را روی ناحیه مورد نمونه برداری قرار دهید (ممکن است در لبه بیرونی الگو بچسبانید). سطح مورد نمونه برداری را با فشار محکم، با استفاده از حرکات S عمودی پاک کنید. سمت در معرض پد را به داخل تا کنید و با حرکات S افقی آن ناحیه را پاک کنید. یک بار دیگر پد را تا کنید و دوباره آن ناحیه را با حرکات S عمودی پاک کنید. ۳. پد، سمت باز را به داخل تا کنید و در ظرف حمل و نقل قرار دهید و با درپوش ببندید. <u>توجه:</u> نمونه ها را در یخچال (>۶ درجه سانتی گراد) نگهداری کنید. در حالی که مت آمفتامین و چندین آمین مرتبط روی محیط پاک شده توصیه شده حداقل به مدت ۷ روز در دمای اتاق پایدار هستند، نگهداری در یخچال در اسرع وقت توصیه می شود. ۴. قبل از استفاده برای نمونه بعدی، قالب را تمیز کنید یا از یک قالب یکبار مصرف جدید استفاده کنید. ۵. هر نمونه را به وضوح با یک شناسه نمونه منحصر به فرد برچسب بزنید. ۶. برای هر ده نمونه حداقل دو نمونه شاهد با یک نمونه شاهد برای هر نمونه تهیه کنید. <u>توجه:</u> علاوه بر این، حداقل ۳ نمونه شاهد برای آنالیز آزمایشگاه برای اهداف خود قرار دهید. دستمال مورد استفاده برای نمونه های شاهد باید از جنس همان نمونه های میدانی باشد.	
آماده سازی نمونه ۷. استخراج نمونه از محیط: آ. درپوش را از ظرف حمل و نقل بردارید. محیط های نمونه باید به طور آزاد در ظرف قرار بگیرند. در غیر این صورت، محیطها را به دقت با فورسپس آبکشی شده مرتب کنید یا به ظرف بزرگتر منتقل کنید. اگر محیط نمونه به ظرف بزرگتر منتقل می شود، ظرف اصلی را دور نریزید.	

نمونه ها ممکن است در بیش از یک دستمال وجود داشته باشند. در این صورت، استاندارد داخلی و حجم محلول جاذب ممکن است بر این اساس تنظیم شود.

ب. دقیقاً ۵۰ میکرولیتر از محلول اسپایک استاندارد داخلی را روی هر نمونه خالی کنید.

ج. ۳۰ میلی لیتر محلول جاذب (۰.۱ مولار اسید سولفوریک) اضافه کنید. اگر نمونه ها به ظرف بزرگتری منتقل شده اند، ظرف حمل و نقل اصلی باید ابتدا با محلول جاذب شسته شود، تکان داده شود و مایع شستشو به ظرف بزرگتر ریخته شود.

د. درپوش را محکم ببندید و محتویات را با برعکس کردن انتهای لوله ها روی یک همزن چرخشی با سرعت ۱۰-۳۰ دور در دقیقه به مدت حداقل یک ساعت مخلوط کنید.

توجه ۱: محلول جاذب باید آزادانه درون دستمال نمونه نفوذ کند.

توجه ۲: اگر دلیلی وجود دارد که فکر می کنیم نمونه ها ممکن است به اندازه کافی قلیایی باشند تا بر اسیدیته محلول واجذب غلبه کنند (مثلاً دستمال مرطوب سطوح بتن رنگ نشده یا گچ بری)، آنگاه PH باید حدود $4 \geq$ تنظیم شود. برای دستورالعمل ها به ضمیمه مراجعه کنید.

ه. مقدار کمی از نمونه را از طریق یک منافذ ۰.۴۵ میکرومتر پوشش داده شده با پلی اتر سولفون آبدوست روی محیط فیلتر کروماتوگرافی یونی (قطر ۲۵ میلی متر) برای آنالیز فیلتر کنید.

۸. نمونه فیلتر شده را داخل ویال و درپوش قرار دهید.

۹. نمونه ها، استانداردها، نمونه های شاهد و نمونه های کنترل کیفیت (QC) را توسط LC-MS آنالیز کنید. (به سنجش، مراحل ۱۳-۱۵ مراجعه کنید).

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱۰. زمان ماند را با استفاده از ستون و شرایط کروماتوگرافی مشخص شده در صفحه ۱-۹۱۱۱ تعیین کنید.

۱۱. روزانه با حداقل شش محیط اسپایک استاندارد کالیبراسیون و یک عدد محیط شاهد، کالیبره کنید.

آ. محلول های آنالیت هدف را آماده کنید. (به محلول ها، صفحه ۹۱۱۱-۲ مراجعه کنید)

ب. استانداردهای کالیبراسیون و نمونه های شاهد را در ظروف حمل و نقل تمیز (به عنوان مثال لوله های سانتریفیوژ پلی پروپیلن ۵۰ میلی لیتری) آماده کنید.

ج. حجم مشخصی از محلول اسپایک آنالیت هدف را با اسپایک کردن مستقیم روی محیط در هر استاندارد کالیبراسیون وارد کنید. برای پوشش محدوده مورد نظر از حجم های اسپایک پیشنهاد شده در جدول ۲ استفاده کنید.

د. اینها را همراه با نمونه های میدانی آنالیز کنید. (به سنجش، مراحل ۱۳-۱۵ مراجعه کنید.)

۱۲. نمونه های کنترل کیفیت همراه با ماتریس اسپایک و ماتریس اسپایک شده (QC و QD) را آماده کنید.

آ. گاز پنبه ای از همان قسمت مورد استفاده برای نمونه برداری در محل باید در اختیار آزمایشگاه قرار گیرد تا نمونه های QC با ماتریس اسپایک نمونه ها تهیه شود.

ب. نمونه های کنترل کیفیت (QC و QD) باید به طور مستقل در غلظت هایی در محدوده تحلیلی تهیه شوند. (جدول ۲ را برای محدوده غلظت قابل اجرا ببینید.)

ج. یک مدیای کنترل کیفیت (QB) باید با هر جفت QC و QD همراه باشد.

د. نمونه های کنترل کیفیت باید به میزان یک مجموعه (QB، QC و QD) در هر ۲۰ نمونه یا کمتر تهیه شوند.

ه. دستمال های گاز تمیز را به ظروف حمل و نقل جدید منتقل کنید.

توجه: اگر از دو دستمال گاز برای اکثر نمونه ها در یک مجموعه تحلیلی استفاده شده است، از دو دستمال گاز تمیز برای هر QB، QC و QD استفاده کنید.

ف. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، QC و QD را با مقدار مشخصی از آنالیت هدف افزایش دهید.

ج. نمونه های کنترل کیفیت فرآیند به همراه استانداردهای کالیبراسیون، نمونه های شاهد و نمونه های میدانی را در مراحل ۷ و ۸ پردازش کنید.

چ. زمان این موارد را همراه با استانداردهای کالیبراسیون، نمونه های شاهد و میدانی آنالیز کنید. (به سنجش، مراحل ۱۳-۱۵ مراجعه کنید.)

سنجش

۱۳. استانداردهای کالیبراسیون، نمونه های کنترل کیفیت، نمونه های شاهد و نمونه های میدانی را توسط LC-MS آنالیز کنید.

آ. از دنباله آنالیزی پیشنهادی زیر استفاده کنید.

i. استانداردهای کالیبراسیون

ii. نمونه های کنترل کیفیت ماتریسی (QC و QD)، یک مجموعه برای هر ۲۰ نمونه یا کمتر.

iii. یک نمونه شاهد (QB)، یکی برای هر ۲۰ نمونه یا کمتر.

iv. (تا ۱۰ نمونه) شامل یک نمونه تکراری.

v. یک استاندارد تأیید کالیبراسیون مداوم (CCV) که از یکی از استانداردهای کالیبراسیون اولیه تشکیل شده است.

vi. یک نمونه شاهد

ب. کروماتوگراف مایع را مطابق با توصیه های سازنده و شرایط ذکر شده قبلی تنظیم کنید.

ج. طیف سنج جرمی را طوری تنظیم کنید که یون های ۱۱۹، ۱۵۰ و ۱۶۴ را در حالت SIM اسکن کند. پیشنهادات بیشتر برای شرایط MS در جدول ۱ فهرست شده است اما برای ابزار و شرایط خاص متفاوت است. به تبصره ۲ در جدول ۱ مراجعه کنید.

د. ۵۰ میکرولیتر از نمونه را به کروماتوگرافی مایع تزریق کنید.

ه. پس از آنالیز، در صورت پیش بینی آنالیز بیشتر، ویال ها باید فوراً درب بسته و در یخچال نگهداری کرد. نمونه ها حداقل به مدت هفت روز در یخچال نگهداری می شوند.

۱۴. با استفاده از پروفیل های جریان یون استخراج شده برای یون های اولیه (کمی) مخصوص مت آمفتامین و استاندارد داخلی، مساحت پیک LC هر پیک مربوطه را اندازه گیری کنید و نواحی پیک نسبی را با تقسیم مساحت پیک آنالیت بر مساحت داخلی محاسبه کنید. استاندارد یونهای اولیه (کمی) توصیه شده و یونهای استاندارد داخلی در جدول ۱ آورده شده است.

۱۵. نمونه های حاصل از بررسی های اولیه آزمایشگاه های سری احتمالاً شامل نمونه های بسیار آلوده است. اگر نتایج نمونه از محدوده بالای منحنی کالیبراسیون فراتر رود، نمونه موجود در ویال LC ممکن است با محلول جاذب اسیدسولفوریک رقیق شده و مجدداً آنالیز شود.

محاسبات

۱۶. جرم بر حسب میکروگرم/نمونه متامفتامین موجود در نمونه های پاک شده از سطح و در محیط نمونه شاهد را از نمودار کالیبراسیون تعیین کنید.

۱۷. محاسبه غلظت نهایی، C، مت آمفتامین در میکروگرم/نمونه:

$$C = c \frac{V_1}{V_2} - b$$

جایی که:

C = غلظت در نمونه (به میکروگرم/نمونه تعیین شده از منحنی کالیبراسیون)

V_1/V_2 = فاکتور رقت، در صورت وجود

V_1 = حجم بر حسب میکرولیتر محلول اسپایکینگ استاندارد داخلی که برای اسپایک کردن نمونه ها استفاده می شود.

V_2 = حجم بر حسب میکرولیتر محلول اسپایکینگ استاندارد داخلی که برای افزایش استانداردها استفاده می شود.

b = غلظت در محیط نمونه شاهد (به میکروگرم/نمونه تعیین شده از منحنی کالیبراسیون).

۱۸. غلظت C را بر حسب میکروگرم در کل مساحت پاک شده (بر حسب سانتی متر مربع) به شرح زیر گزارش کنید:

$$C' = \frac{C}{A}$$

جایی که:

C = میکرو گرم/نمونه (مرحله ۱۷).

A = کل مساحت پاک شده بر حسب سانتی متر مربع در هر نمونه.

توجه: به عنوان مثال، اگر نمونه یک نمونه مرکب و مساحت آن ۴۰۰ سانتی متر مربع بود، نتایج را به صورت میکروگرم در ۴۰۰ سانتی متر مربع گزارش کنید. به طور کلی، اگر مساحت پاک شده بیشتر یا کمتر از ۱۰۰ سانتی متر مربع بود، مقدار را به میکروگرم در ۱۰۰ سانتی متر مربع تبدیل نکنید.

برای جلوگیری از سردرگمی، هم میکروگرم/نمونه (C) و مساحت کل پاک شده بر حسب سانتی متر مربع در هر نمونه (A) را برای نمونه‌های گسسته و ترکیبی به طور جداگانه گزارش کنید.

ارزیابی روش

این روش برای متامفتامین در محدوده تقریباً ۰,۴ میکروگرم در نمونه تا ۱۷,۸ میکروگرم در نمونه روی گاز پنبه‌ای ارزیابی شد. این سطوح غلظت تقریباً ۳ تا ۱۰۰ برابر سطح حد کمیت (LOQ) را نشان می‌دهد. نتایج در گزارش داده‌های پشتیبان برای S9111 گزارش شده است [۴]. حد تشخیص (LOD) و LOQ با تهیه یک سری استانداردهای اسپایک شده مدیا، و جذب در محلول جاذب اسید سولفوریک و آنالیز در حالت SIM تعیین شد.

LOD ها با استفاده از روش بورکارت [۷] برآورد شدند.

LOD کمتر از ۰,۲ میکروگرم در نمونه برای مت آمفتامین روی دستمال مرطوب در حالت SIM به دست آمد.

LOD در ۰,۵ میکروگرم در نمونه و LOQ در ۰,۱۵ میکروگرم / نمونه برای اهداف توسعه روش تنظیم شد.

LOD های کمتر را می‌توان در عمل با گنجاندن استانداردهای کالیبراسیون در سطوح غلظت کمتر و با نگهداری مناسب ابزار به دست آورد.

تمیزی و عملکرد طیف سنج جرمی باید به گونه‌ای حفظ شود که حداقل ۰,۱ میکروگرم در نمونه سیگنال حداقل ۵ تا ۱۰ بار باشد. نویز پایه قابل دستیابی است.

دقت و صحت با آنالیز ۶ تکرار در هر یک از ۴ سطح غلظت (به طور اسمی ۰,۴۴، ۱,۸، ۴,۴، و ۱۸ میکروگرم در نمونه) تعیین شد.

دقت با استفاده از معادلات و روش شناسی موجود در گزارش فنی NIOSH "راهنمای توسعه و ارزیابی روش نمونه‌گیری و آنالیز هوا" [۸] محاسبه شد.

با استفاده از تمام داده‌ها، دقت روش (۰,۰۶۶۶۳) بود. دقت ۲۰,۷ درصد و میانگین سوگیری ۰,۰۹۷۵۳- بود.

پایداری درازمدت نگهداری نمونه برای دوره‌هایی تا ۳۰ روز در یخچال (۴ ± ۲ درجه سانتیگراد) و تا ۷ روز در دمای اتاق (۲۲-۲۴ درجه سانتیگراد) تعیین شد.

از آنجایی که ذخیره‌سازی طولانی‌مدت تنها قابلیت زنده‌مانی آنالیت‌ها را در یک محیط خاص در طول زمان اندازه‌گیری می‌کند، این تعیین برای این روش خاصی تکرار نشد. خواننده برای جزئیات بیشتر به NIOSH 9106 [۵] رجوع نماید.

بازیابی آمفتامین‌ها از شش نوع سطح مختلف با استفاده از گاز پنبه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت.

مطالعه و نتایج در NIOSH 9109 [۶] گزارش شده است.

عمل پاک کردن سری (پاک کردن همان سطح برای بار دوم با دستمال مرطوب گاز دوم و ترکیب هر دو دستمال به عنوان یک نمونه) مورد ارزیابی قرار گرفت.

چهار حلال برای خیس کردن گاز مورد آزمایش قرار گرفتند (آب مقطر، ۵ درصد سرکه سفید مقطر، ایزوپروپانول و متانول).

شش نمونه تکراری بر روی یک دیوار رنگ آمیزی لاتکس گرفته شد. نتایج بازیابی و دقت در گزارش داده های پشتیبان که قبلاً ذکر شد ارائه شده است.

به طور خلاصه، اثربخشی حلال های مختلف با استفاده از یک دستمال بر روی دیوار رنگ شده لاتکس به شرح زیر بود: آب، ۴۶ درصد بازیابی، ۵ درصد سرکه سفید مقطر، ۵۵ درصد بازیابی، ایزوپروپانول، ۶۴ درصد بازیابی و متانول، ۸۷ درصد بازیابی.

میانگین بازیابی با ایزوپروپانول از تمام سطوح آزمایش شده با پاک کردن مکرر (سری) تا حد زیادی بهبود یافته است (۱۱ درصد بهبود در مقایسه با تنها حدود ۶ درصد بهبود با متانول).

نمونه پاک شده سری به اولین پاک کننده اضافه می شود و یک نمونه واحد را تشکیل می دهد.

منابع

- [1] ACGIH [2013]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org]. Data accessed April 2014.
- [2] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [2013]. GESTIS database on hazardous substances (German Social Accident Insurance). Sankt Augustin, FRG: [http://www.dguv.de/ifa/GESTIS]. Data accessed April 2014.
- [3] EPA [2013]. Voluntary guidelines for methamphetamine laboratory cleanup. [https://www.epa.gov/sites/production/files/documents/meth_lab_guidelines.pdf]. Date accessed March 2016.
- [4] Siso MC, McKay TT, Reynolds JM, Wickman DC [2005]. Backup data report for NIOSH 9111, Methamphetamine on wipes by liquid chromatography-mass spectrometry. Unpublished. Prepared under NIOSH Contract 200-2001-0800.
- [5] NIOSH [2011]. Methamphetamine and illicit drugs, precursors, and adulterants on wipes by liquid-liquid extraction: Method 9106. In: Ashley KA, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods. 5th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, [www.cdc.gov/niosh/nmam/].
- [6] NIOSH [2011]. Methamphetamine and illicit drugs, precursors, and adulterants on wipes by solid phase extraction: Method 9109. In: Ashley KA, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods. 5th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, [www.cdc.gov/niosh/nmam/].
- [7] Burkart JA [1986]. General procedures for limit of detection calculations in the industrial hygiene chemistry laboratory. Appl Ind Hyg 1(3):153-155.
- [8] NIOSH [1995]. NIOSH Technical Report: Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. By Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 95-117.
- [9] Serrano KA, Martyny JW, Kofford S, Contreras JR, Van Dyke MV [2012]. Decontamination of clothing and building materials associated with the clandestine production of methamphetamine. J Occup Environ Hyg 9(3):185-197.
- [10] Van Dyke MV, Serrano KA, Kofford S, Contreras J, Martyny JW [2011]. Variability and specificity associated with environmental methamphetamine sampling and analysis. J Occup Environ Hyg 8(11):636-41.

نویسنده روش

Maria Carolina Siso, Thomas T. McKay, John M. Reynolds, and Don C. Wickman, DataChem Laboratories, Inc., Salt Lake City, Utah under NIOSH Contract CDC 200-2001-0800.

جدول ۱. شرایط پیشنهادی SIM طیف سنج جرمی

حالت یونیزاسیون	(API-ES) الکترواسپری یونیزاسیون فشار اتمسفر
قطبیت	مثبت
قطعه ساز	۱۰۰
بهره	۳,۰ EMV
سکون واقعی	۲۹۴
یونهای SIM	۱۱۹ یون متامفتامین تثبیت شده، ۱۵۰ یون کمی برای مت آمفتامین، ۱۶۴ یون برای مت آمفتامین-D14
محفظه اسپری	(برای ابزار خاص در حال استفاده بهینه سازی کنید.)
گاز خشک کن	۱۲,۰ لیتر در دقیقه
دمای گاز	۲۰۰ درجه سانتیگراد
فشار نیولایزر	50 psig

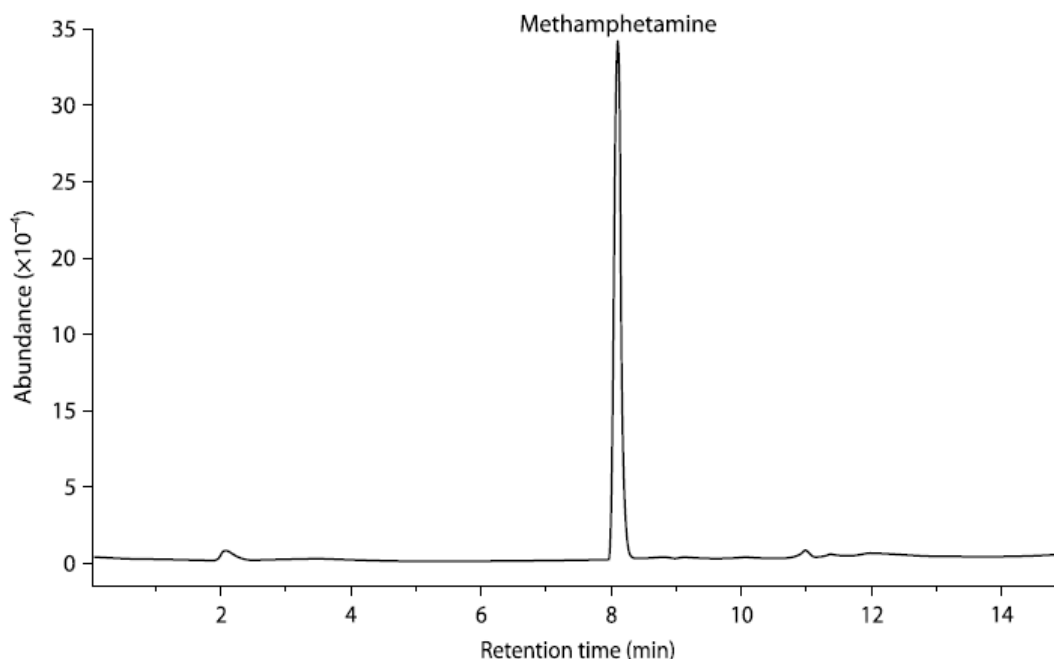
توجه ۱: متامفتامین و استاندارد داخلی اساساً با هم شسته می شوند. یون های m/z ۱۱۹ و ۱۵۰ را برای کمیت متامفتامین و ۱۶۴ را برای مت آمفتامین D14-کنترل کنید.

توجه ۲: این شرایط ابزاری پیشنهادی است و باید توسط تحلیلگر بهینه شود. هر طیف سنج جرمی متفاوت خواهد بود و غلظت اسید و ترکیب آن شرایط را تغییر می دهد. علاوه بر این، اگر آزمایشگاه مجهز به آن ابزار دقیق باشد، امکان استفاده از MS/MS برای این تجزیه و تحلیل ها وجود دارد.

MS پشت سر هم می تواند ویژگی و حساسیت را به روش اضافه کند اما بخشی از توسعه این روش نبوده است.

جدول ۲. برنامه زمانبندی پیشنهادی برای استانداردهای کالبراسیون

استاندارد	حجم محلول متامفتامین اسپایک شده در محیط		اسپایک استاندارد داخلی (میکرو لیتر)	محلول جاذب (میلی لیتر)	غلظت نهایی (میکرو گرم در هر نمونه)
	نمونه (میکرو لیتر)	محلول ۲۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر			
۱	۵۰۰		۵۰	۳۰	۱۰۰
۲	۱۰۰		۵۰	۳۰	۲۰
۳	۲۵		۵۰	۳۰	۵
۴	۵		۵۰	۳۰	۱
۵		۲۵	۵۰	۳۰	۰,۵
۶		۵	۵۰	۳۰	۰,۱
۷		۲,۵	۵۰	۳۰	۰,۰۵
۸		۱,۲	۵۰	۳۰	۰,۰۲۴



شکل ۱. یون کروماتوگرام کل متامفتامین LC-MS. (m/z 119, 150, 164)

پیوست:

نمونه گیری

توجه: برای اطلاعات و داده های بیشتر در مورد اثرات ترکیب سطح و تخلخل و همچنین استفاده از حلال های مختلف بر کارایی نمونه برداری پاک کنی، لطفاً به گزارش های Serrano و همکاران [۹] و Van Dyke و همکاران [۱۰] مراجعه کنید.

۱. از الزامات خاص سطحی که باید پاک شود (معمولاً ۱۰۰ سانتی متر مربع) و آستانه عمل (یا حداکثر سطح باقیمانده مجاز) تعیین شده توسط آژانس دارای صلاحیت قانونی یا مشخص شده توسط مشتری، پیروی کنید.

نرخ جذب بستگی به روش نمونه برداری با پاک کردن مورد استفاده دارد، بنابراین روش خاص پاک کردن مورد استفاده باید مشخص شود و هرگونه انحراف از الزامات مورد نیاز نمونه برداری ذکر شود.

۲. مراحل زیر صرفاً روند کلی نمونه گیری را خلاصه می کند و برای استفاده به عنوان میانبر یا رویه های نمونه برداری که ممکن است توسط حوزه قانونی یا مشتری مشخص شود، در نظر گرفته نشده است.

۳. یک قالب سفت و سخت از مقوای یکبار مصرف یا یک ورقه PTFE با سوراخ مربعی ۱۰ سانتی متر در ۱۰ سانتی متر یا ۱ فوت در ۱ فوت (۱۰۰۰ سانتی متر مربع) بر اساس ابعاد مورد نیاز سازمان نظارتی تهیه کنید.

این الگو باید بتواند شکل خود را در حین پاک کردن حفظ کند تا اطمینان حاصل شود که مناطق پاک شده ۱۰۰ سانتی متر مربع یا ۱ فوت مربع هستند. مقوای یکبار مصرف ترجیح داده می شود زیرا امکان آلودگی متقاطع و نیاز به پاک کردن بین نمونه ها در مرحله ۳ را از بین می برد.

۴. به اندازه کافی پاک کن (گاز استریل) تهیه کنید تا همه موارد مورد نیاز محیط آزمایشگاهی، نمونه شاهد، نمونه میدانی، نمونه های تکراری و نمونه های کنترل کیفیت را پوشش دهد.

از گاز در بسته بندی استریل استفاده کنید تا احتمال آلودگی متقاطع را به حداقل برسانید زیرا ممکن است به راحتی با استفاده از گاز پنبه ای فله این اتفاق رخ دهد.

دستمال های گاز مورد نیاز برای محیط های شاهد آزمایشگاهی و نمونه های QC باید در بسته های استریل باز نشده به آزمایشگاه ارسال شوند.

۵. الگو(ها) را در قسمت(های) که قرار است پاک شوند (به عنوان مثال با چسب در امتداد لبه بیرونی الگو) محکم کنید. اگر از یک قالب یکبار مصرف استفاده نمی شود، برای جلوگیری از آلودگی متقاطع، قالب را بین نمونه ها تمیز کنید و برای اطمینان از عدم وجود آلودگی، یک دستمال از قالب تمیز شده در اختیار آزمایشگاه قرار دهید.

۶. با دستکش تمیز، یک گاز بردارید و آن را با ایزوپروپانول یا متانول (حدود ۳-۴ میلی لیتر برای ۱۲ لایه ۳ اینچ ۷،۵ در ۷،۵ سانتی متر) یا ۴ در ۴ اینچ (۱۰ سانتی متر × ۱۰ سانتی متر) خیس کنید (دستمال مرطوب پنبه ای ۸ لایه).

روش دیگر، اینکه دستمال گاز را از قبل خیس کرده و داخل ظروف نمونه خارج از محل قرار دهید. این امر از هرگونه احتمال آلوده شدن بطری متانول یا ایزوپروپانول در محل به مت آمفتامین جلوگیری می کند.

اگر دستمال ها خارج از محل تهیه شده اند، دستمال مرطوب گاز از قبل خیس شده را از ظرف نمونه بردارید و هر بار فقط یک ظرف نمونه را باز کنید.

دستمال خیس شده را فشار داده و حلال اضافی را از دستمال گاز دور بریزید. برای هر نمونه جداگانه و نمونه شاهد از دستکش لاتکس یا نیتریل تازه استفاده کنید.

به دلیل امکان شسته شدن نرم کننده های فتالات و آلودگی نمونه ها از دستکش وینیل استفاده نکنید.

۷. روش های پاک کردن

آ. تکنیک پاک کردن مربع های متحدالمرکز (به ویژه برای سطوح صاف و غیر متخلخل):

گاز از قبل خیس شده را از وسط تا کنید و سپس دوباره از وسط تا کنید و با فشار محکم ناحیه داخل قالب را پاک کنید.

از یکی از گوشه های داخلی قالب شروع کنید و به صورت مربع های متحدالمرکز پاک کنید، به سمت مرکز پیش رفته و با حرکت اسکویی پایان دهید.

بدون اینکه گاز با سطح دیگری تماس پیدا کند، آخرین چین را برعکس کنید تا قسمت بیرونی گاز رو به داخل باشد و با استفاده از سطح تازه گاز، همان قسمت را به روش قبلی پاک کنید.

گاز را دوباره رول یا تا کنید و داخل ظرف حمل و نقل قرار دهید.

ب. تکنیک پاک کردن (یا بلاتینگ) کنار به پهلو (به ویژه برای سطوح ناهموار، متخلخل و/یا کثیف مناسب است):

گاز از قبل خیس شده را از وسط تا کنید و سپس دوباره از وسط تا کنید. با استفاده از فشار محکم، ناحیه داخل الگو را با حداقل پنج پاس افقی که از طرفین به طرفین همپوشانی دارند پاک کنید (به یادداشت مراجعه کنید) این حرکات از بالا شروع می شود و با الگوی "Z" به سمت پایین پیش می رود و با حرکت اسکویی پایان می یابد. در صورت بلاتینگ، حداقل پنج بار در هر پاس افقی پاک کنید (به یادداشت مراجعه کنید).

بدون اینکه اجازه دهید گاز با هیچ سطح دیگری تماس پیدا کند، آخرین چین را برعکس کنید به طوری که طرف در معرض گاز به سمت داخل باشد.

با استفاده از یک سطح تازه از گاز، منطقه را دوباره با حداقل پنج پاس عمودی از بالا به پایین که از سمت چپ شروع شده و با الگوی "N" به سمت راست پیش می روند، پاک کنید.

در صورت لکه گیری (بلاتینگ)، حداقل پنج بار در هر عبور عمودی پاک کنید. گاز را دوباره رول یا تا کنید و داخل ظرف حمل و نقل قرار دهید.

لکه گیری در نواحی کثیف یا زبر پیشنهاد می شود که رشته های گاز مدام گیر می کنند.

توجه: در مناطق بزرگتر از ۱۰۰ سانتی متر مربع، بیش از پنج بار لکه گیری مورد نیاز است.

ج. پاک کردن مکرر یا سری: اگر از ایزوپروپانول برای پاک کردن استفاده شود، یک نمونه پاک شده سری یا مکرر از همان ناحیه با یک دستمال گاز تازه کارایی نمونه برداری را بهبود می بخشد.

برای پاک کردن سری، روش پاک کردن توضیح داده شده در بالا (پیوست ۷ آ یا ۷ ب) را با یک دستمال گاز تازه تکرار کنید.

دستمال مرطوب گاز دوم را در همان ظرف حمل و نقل با گاز اول قرار دهید.

لوله های سانتریفیوژ پلی پروپیلن ۵۰ میلی لیتری به اندازه کافی بزرگ هستند که حاوی حداکثر دو دستمال گازی در اندازه های ۱۲ لایه ۳ اینچ یا ۸ لایه ۴ اینچ در ۴ اینچ هستند.

توجه: اگر قسمت قابل توجهی از گاز اول که قرار است پاک شود خیس باقی بماند، می توان از دستمال مرطوب گاز دوم در حالت خشک استفاده کرد تا حلال باقی مانده از گاز اول را خیس کند.

۸. ظروف حمل و نقل را به طور ایمن درب بسته و در یخچال (>۶ درجه سانتیگراد) نگهداری کنید. اطمینان حاصل کنید که درپوش ها دارای آسیب دیدگی نباشند. ظروف نباید دارای تراشه، شکستگی یا سایر بی نظمی ها در لبه آب بندی باشند.

از کیسه های پلاستیکی پلی اتیلن استفاده نکنید. در حالی که مت آمفتامین و چندین آمین مرتبط روی محیط پاک کن تو صیه شده حداقل به مدت ۷ روز در دمای اتاق پایدار هستند، نگهداری در یخچال در اسرع وقت توصیه می شود.

۹. هر نمونه را به وضوح با یک شماره شناسایی نمونه منحصر به فرد یا نام، و تاریخ، زمان، مکان و حروف اول یا شماره شناسایی فردی که نمونه می گیرد، برچسب بزنید.

اطلاعات فوق و شرح نمونه و ناحیه پاک شده نیز باید در یک دفترچه ثبت شود تا بعداً با نتایج تحلیلی ارتباط داده شود.

آماده سازی نمونه

نمونه هایی که نیاز به تنظیم PH دارند:

اگر دلیلی برای این باور وجود داشته باشد که نمونه ها ممکن است به اندازه کافی قلیایی باشند تا بر اسیدیته محلول جاذب غلبه کنند (مثلاً پاک کردن از سطوح بتن رنگ نشده یا گچ بری)، آنگاه PH باید در حدود $4 \geq$ تنظیم شود.

PH را می توان با کاغذ PH بررسی کرد یا با افزودن حدود ۲ قطره محلول نشانگر PH مخلوط برموتیمول بلو و فنل فتالین کنترل کرد. (رنگ باید زرد باشد و سبز یا آبی نباشد.) تهیه این محلول نشانگر را می توان در NIOSH 9106 یا NIOSH 9109 مشاهده نمود [۵، ۶].

در صورت نیاز به تنظیم PH، محلول اسید سولفوریک رقیق (۲،۵ تا ۳ M) استفاده می شود و به صورت قطره ای به آن اضافه می شود. محتویات را با تکان دادن یا وارونگی چند بار با دست پس از هر افزودن اسید قبل از بررسی PH مخلوط کنید.