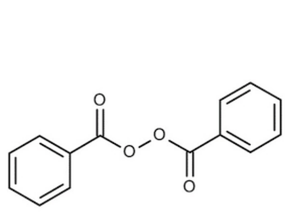
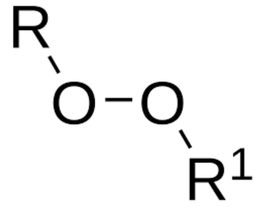
التعامل الآمن مع المذيبات المكونة للبيروكسيدات
Safe Handling and Storage of Peroxide forming solvents

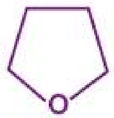
د/ عبود أحمد باحجاج

اللجنة الدائمة للوقاية من التلوث الكيميائي والبيولوجي

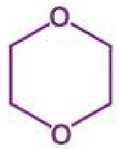
الخميس ٢٦/ ٨/ ١٤٤٥هـ الموافق ٧/ ٣/ ٢٠٢٤م





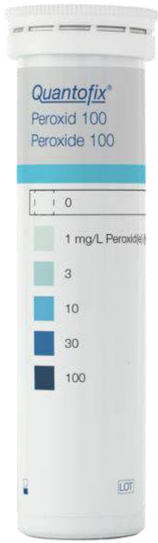


Tetrahydrofuran (THF)



1,4 dioxane

Never handle peroxide-forming material that appears suspicious



#	Chemical		
1	Acrolein	18	Hydrogen cyanide
2	Acrylonitrile	19	Hydrogen fluoride
3	Allyl Alcohol	20	Hydrogen selenide
4	Ammonia	21	Hydrogen Sulfide
5	Arsine	22	Methylamine
6	Boron trifluoride	23	Methyl isocyanate
7	Methyl bromide	24	Methyl hydrazine
8	Carbon monoxide	25	Nitric acid
9	Chlorine	26	Nitrogen Dioxide
10	Cyanogen Chloride (CK)	27	Parathion
11	Diborane	28	Phosgene
12	Dimethylamine	29	Phosphorus trichloride
13	Ethylene oxide	30	Phosphoryl trichloride
14	Fluorine	31	Propylene oxide
15	Formaldehyde	32	Sulfuric acid
16	Hydrazine	33	Sulfur dioxide
17	Hydrogen chloride	34	Sulfur trioxide

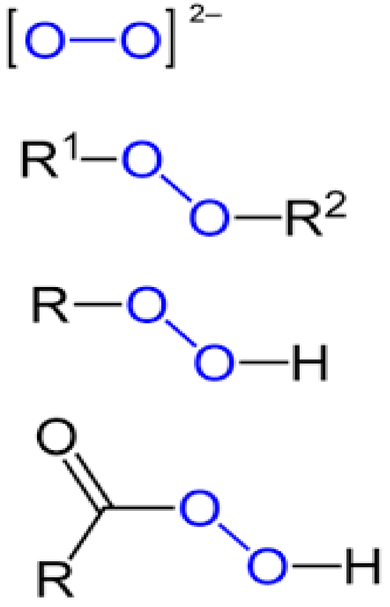
هل أعددت حصر شامل للمواد الكيميائية بمختبرك؟

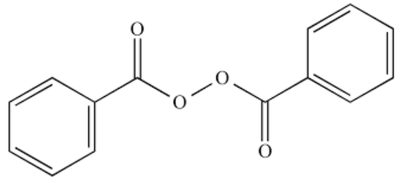
إنها مسؤوليتك أنت

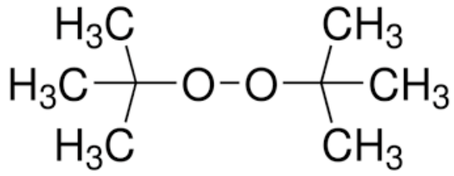
ما هي البيروكسيدات والهيدروبيروكسيدات والأحماض بيرأوكسي

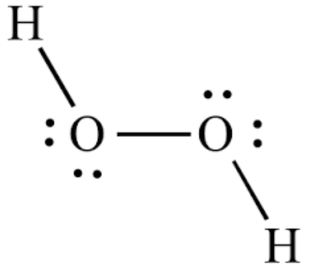
What are peroxides, hydroperoxides and peracids

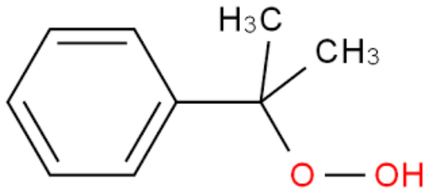
تحتوي هذه المركبات على رابطة أكسجين – أكسجين وهي ذات نشاطية عالية وقابلة للانفجار. وهذه المركبات حساسة جداً للصدمة الميكانيكية والاحتكاك والإضاءة الشديدة والتسخين والتغير السريع في درجة الحرارة.

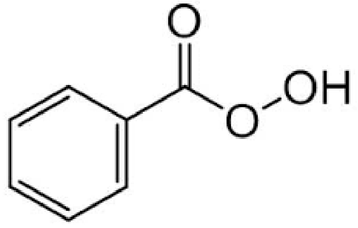


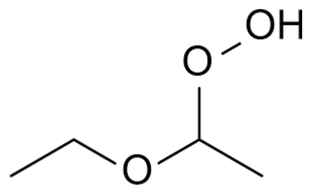






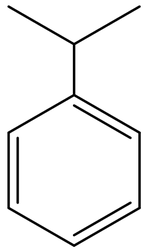




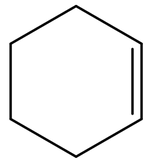


المذيبات التي لها قدرة على تكوين البيروكسيدات

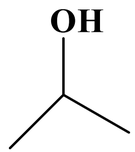
يوجد عدد لا بأس به من المذيبات العضوية في المختبرات يحدث لها أكسدة ذاتية عند ظروف التخزين الطبيعية حيث تتفاعل مع الأكسجين أو مع الشوائب من العوامل المؤكسدة لتكوين بيروكسيدات (كنواتج ثانوية) غير مستقرة وذات خطورة عالية وتزداد هذه الخطورة مع تراكم كميتها مما يجعلها قنابل موقوتة. تتكون هذه البيروكسيدات والهيدروبيروكسيدات العضوية عرضياً في بعض المذيبات العضوية مثل رباعي هيدروفيران THF وغيره من الايثرات (وذلك عندما تخزَّن هذه المواد لعدة طويلة). وهذه الأمثلة لبعض المذيبات:



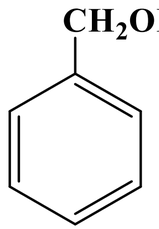
Cumene



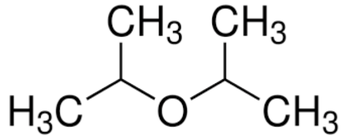
Cyclohexene

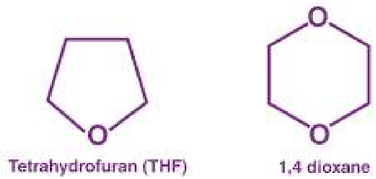


Isopropanol



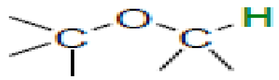
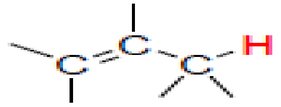
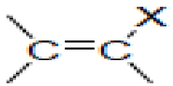
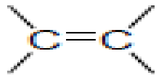
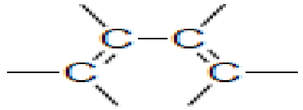
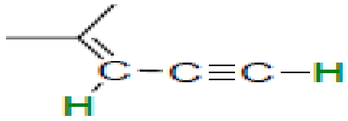
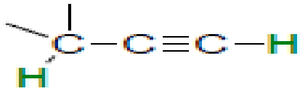
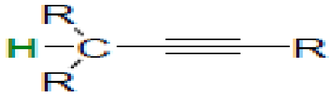
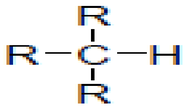
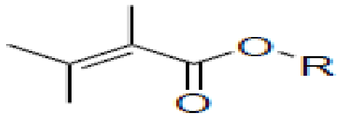
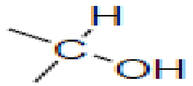
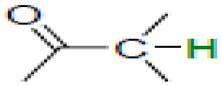
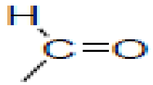
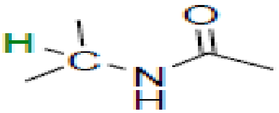
Benzyl alcohol





Tetrahydrofuran (THF)

1,4 dioxane

Chemical Structure of the simplest peroxide: H_2O_2	1. Ethers and acetals with α-hydrogens 	2. Alkenes with allylic hydrogens 
3. Chloro- or fluoro- alkenes 	4. Vinyl halides, esters, and ethers 	5. Dienes 
6. Vinyl alkynes with α- hydrogen 	7. Alkylalkynes with α- hydrogens 	8. Alkylalkynes with tertiary α- hydrogens 
9. Alkanes and cycloalkanes with tertiary hydrogens 	10. Acrylates and methacrylate 	11. Secondary alcohols 
12. Ketones with α- hydrogens 	13. Aldehydes 	14. Ureas, amides, and lactams with α- hydrogen atoms on a carbon attached to nitrogen 

تصنيف المذيبات المكونة للبيروكسيدات طبقاً للخطورة

رقم المجموعة	أمثلة شائعة الاستخدام في المختبر	طريقة وفترة التخزين الآمن
أ	Isopropyl ether, potassium metal, potassium amide, sodium amide (sodamide)	إذا كانت العبوة جديدة من مصنعها ولم يتم فتحها، يمكن استخدامها لمدة لا تتجاوز ١٨ شهراً أو الفترة التي لا تتجاوز نهاية صلاحيتها أيهما يسبق أولاً. في حالة فتح العبوة يجب التخلص من العبوة أو قياس كمية البيروكسيد المتكون خلال ٣ أشهر، شريطة ألا تزيد كمية البيروكسيد المتكونة عن 100ppm. بفضل تخزينها في خزانة بعيداً عن الضوء وفي جو من النيتروجين إن أمكن.

تصنيف المذيبات المكونة البيروكسيدات طبقاً لدرجة الخطورة

رقم المجموعة	أمثلة شائعة الاستخدام في المختبر	طريقة وفترة التخزين الآمن
ب	Acetaldehyde, benzyl alcohol, 2-butanol, cyclohexanol, cyclohexene, diethyl ether, dioxane, 2-hexanol, 2-pentanol), isopropanol, tetrahydrofuran (THF),	إذا كانت العبوة جديدة من مصنعها ولم يتم فتحها، يمكن استخدامها لمدة لا تتجاوز ١٨ شهراً أو الفترة التي لا تتجاوز نهاية صلاحيتها أيهما يسبق أولاً. في حالة فتح العبوة يجب التخلص من العبوة أو قياس كمية البيروكسيد المتكون خلال ١٢ أشهر، شريطة لا تزيد كمية البيروكسيد المتكونة عن 100ppm. كثير من هذه المذيبات تستخدم بكثرة في المختبرات الطلابية والبحثية. لوحظ أن البيروكسيدات المتكونة في هذه المذيبات تكون في الغالب غير متطايرة، لذلك يؤدي تبخيرها وتقطيرها إلى رفع تراكيزها وتراكمها وبالتالي يزيد من خطورتها.

تصنيف المذيبات المكونة البيروكسيدات طبقاً لدرجة الخطورة

رقم المجموعة	أمثلة شائعة الاستخدام في المختبر	طريقة وفترة التخزين الآمن
ج	Acrylic acid, methyl methacrylate, styrene, في الغالب هذه المواد لا تستخدم في مختبرات الطلاب ولكن يمكن استخدامها في مختبرات الأبحاث.	إذا كانت العبوة جديدة من مصنعها ولم يتم فتحها، يمكن استخدامها لمدة لا تتجاوز ١٨ شهراً أو الفترة التي لا تتجاوز نهاية صلاحيتها أيهما يسبق أولاً. في حالة فتح العبوة يجب التخلص من العبوة أو قياس كمية البيروكسيد المتكون خلال ٢٤ شهر في حالة إضافة مواد مثبطة. في حالة عدم وجود مواد مثبطة يجب التخلص من العبوة خلال ١٢ أشهر، شريطة لا تزيد كمية البيروكسيد المتكونة عن 100ppm.

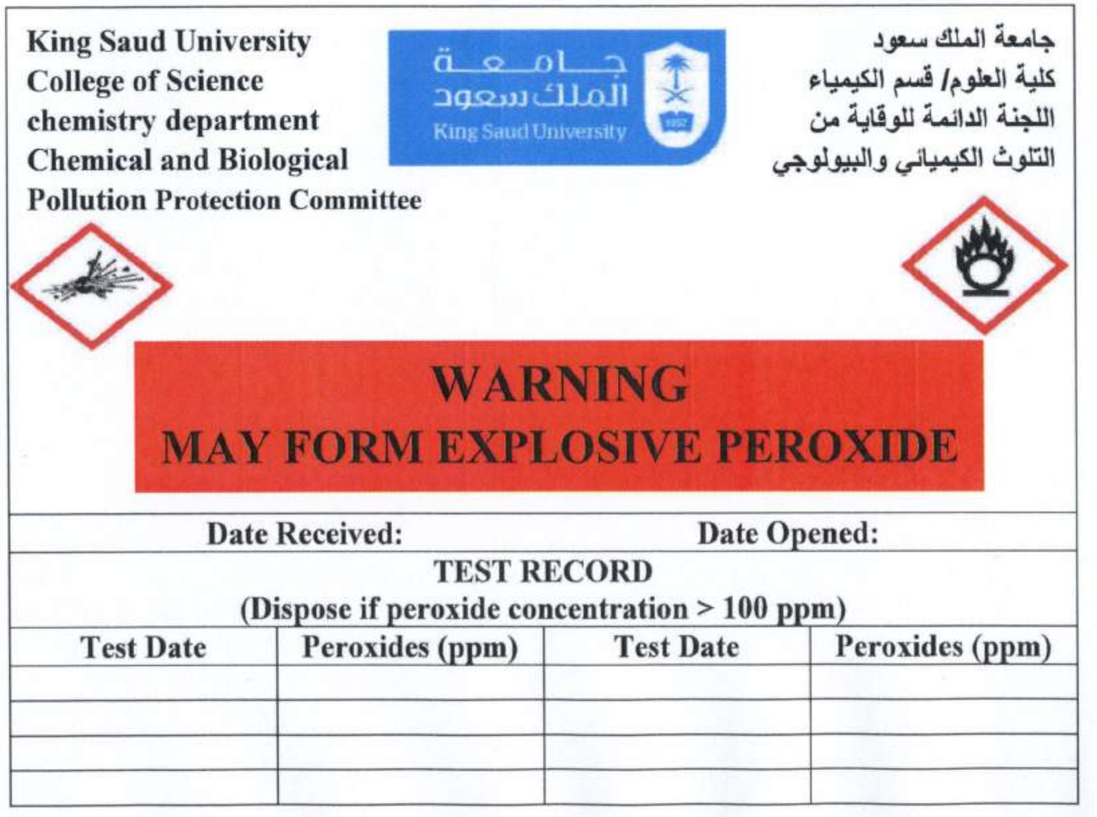
الإدارة الآمنة للمواد الكيميائية من المهد إلى اللحد عبر مراحل الشراء (الاستلام) والنقل والتخزين والاستعمال والتخلص. **الهدف الأساسي** هو حمايتك بالدرجة الأولى وحماية الممتلكات وحماية البيئة وذلك بالتعرف على **الأخطار المحتملة** للمواد الكيميائية في جميع المراحل.

Receipt الاستلام → **Storage** التخزين → **Usage** الاستخدام → **Disposal** التخلص

Cradle المهد

Grave اللحد

التعامل الآمن مع المذيبات المكونة للبيروكسيدات: مرحلة الشراء


King Saud University
College of Science
chemistry department
Chemical and Biological
Pollution Protection Committee

جامعة الملك سعود
كلية العلوم/ قسم الكيمياء
اللجنة الدائمة للوقاية من
التلوث الكيميائي والبيولوجي

WARNING
MAY FORM EXPLOSIVE PEROXIDE

Date Received: Date Opened:

TEST RECORD
(Dispose if peroxide concentration > 100 ppm)

Test Date	Peroxides (ppm)	Test Date	Peroxides (ppm)

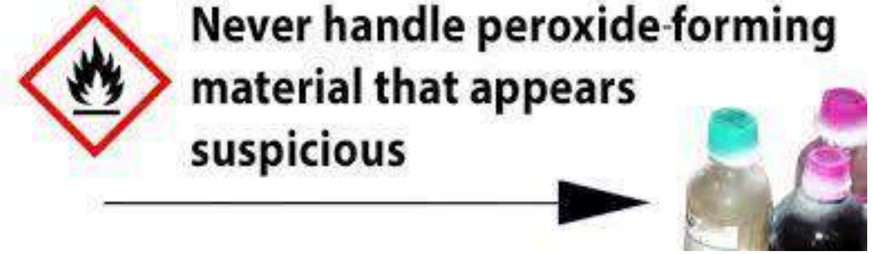
- عدم شراء المذيبات ذات الميول العالية لتكوين بيروكسيدات ذات خطورة عالية مثل ثنائي أيزوبروبيل إيثر $((CH_3)_2CH)_2O$ والبحث عن بديل آمن.
- يفضل شراء عبوات صغيرة من المذيبات بحيث يتم استخدامها بالكامل ولا نحتاج إلى تخزين ما تبقى.
- الاحتفاظ بكشف منفصل في المختبر للمذيبات المكوّنة للبيروكسيدات وتحديث دوري للحصر.
- عدم شراء كميات كبيرة تزيد عن الحاجة للمذيبات التي تميل إلى تكوين البيروكسيدات.
- يفضل شراء المذيبات الحاوية على مثبطات لتكوين البيروكسيدات مثل BHT
- يجب وضع ملصق يوضح اسم المذيب وتاريخ استلامه وتاريخ فتحه

التعامل الآمن مع المذيبات المكونة للبيروكسيدات: مرحلة التخزين

- يفضل تخزين هذه المذيبات في خزانة خاصة بالمواد المشتعلة
- يجب تخزين هذه المذيبات في عبوتها الأصلية ذات اللون المعتم ومحكمة الإغلاق.
- يجب تخزين هذه المذيبات بعيداً عن الضوء ومصادر الحرارة والرطوبة.
- اتبع تعليمات الشركة المصنعة دائماً فيما يخص تخزين المذيب تحت غاز خامل.
- يجب الفحص الدوري للعبوات لملاحظة أي مؤشرات لتحلل البيروكسيدات.
- يفضل تخزين العبوات الجديدة غير المفتوحة في الثلاجة ويمكن تخزين العبوات المفتوحة في مكان بارد وجاف.

التعامل الآمن مع المذيبات المكونة للبيروكسيدات: مرحلة المناولة والاستخدام

- الالتزام بالضوابط الهندسية (خزانة الغازات، تهوية جيدة، شفط الأبخرة، وغيرها) عند إجراء التجربة.
- البس أدوات الحماية الشخصية (قفازات، نظارات، بالطو، حذاء).
- إذا لوحظ وجود بلورات على العبوة، أو تغير اللون، أو انفصال السائل إلى طبقتين، توقف عن التعامل مع العبوة.
- لا تستخدم القوة لمحاولة فتح غطاء العبوة لأن حدوث الهز المفاجئ والاحتكاك قد يؤدي إلى حدوث انفجار.
- الكشف الدوري عند وجود البيروكسيد خاصة قبل البدء بالتقطير.
- عند الحاجة لتقطير المذيب يمنع منعاً تاماً التبخير لدرجة الجفاف. يجب ترك ما يقرب من ٢٠% من المذيب.
- دائماً استخدم المحرك الميكانيكي (mechanical stirrer) أو إمرار غاز خامل لتحريك المحلول أثناء الغليان. يمنع استخدام الهواء أو مخلوط غازي يحتوي أكسجين لتحريك المحلول.



التعامل الآمن مع المذيبات المكونة للبيروكسيدات: مرحلة التخلص

- تمتاز هذه المذيبات بمدى صلاحية زمنية محددة ومن الأفضل التخلص منها بعد نهاية الصلاحية (في الغالب ١٢ شهراً من تاريخ فتحها)وفي حدود ١٨ شهراً إذا لم يتم فتحها أو عند ظهور دلائل توضح تراكم البيروكسيدات (تغير اللون، وجود ترسبات داخل العبوة أو خارجها، انفصال المذيب إلى طبقتين).
- لا يجوز للمنشأة التخلص النهائي من النفايات الكيميائية إلا عبر شركات مرخصة من المركز الوطني لإدارة النفايات والمركز الوطني للرقابة على الالتزام البيئي.
- التواصل مع اللجنة الدائمة للوقاية من التلوث الكيميائي والبيولوجي فيما يخص التخلص من النفايات الكيميائية.

بعض الحوادث للمذيبات المكونة للبيروكسيدات

- جامعة مينيسوتا: حدوث انفجار في غرفة تجميع النفايات عنما وضعت عبوة مذيب فارغة على العربة. أدى هذا الانفجار إلى تهشم العربة. يعتقد أن سبب الحادث هو وجود بقايا صلبة من بيروكسيد غير مستقر والذي كان مستقراً عندما كان ذائباً في المذيب.

- جامعة بيركلي: انفجار دورق مستدير القاع في وجه طالب أثناء تبخير المذيب رباعي هيدوفيوران (THF) في جهاز التبخير الدوّار إلى درجة الجفاف. حيث لوحظ أن المذيب THF يحتوي على أكثر من 100 ppm من البيروكسيد وأن التبخير الشديد أدى إلى تكوين بلورات صلبة من البيروكسيد أدت إلى انفجار الدورق.

الكشف عن البيروكسيدات

وعلى الرغم أن الطرق المذكورة أدناه فعّالة في إزالة الهيدروبيروكسيدات العضوية التي تعتبر هي الملوثات الخطرة الرئيسة في هذه المذيبات، إلا أن هذه الطرق ليس لها القدرة على إزالة ثنائي ألكيل البيروكسيد والتي تتكوّن عادة بتراكيز ضئيلة. ولحسن الحظ أن البيروكسيدات شائعة الاستعمال في المختبر تعتبر أقل خطورة من تلك البيروكسيدات والهيدروبيروكسيدات المتكوّنة عرضياّ في المذيبات – مثل أستيل بيروكسيد، بنزويل بيروكسيد $(PhCO)_2O_2$، ثالثي بيوتيل هيدروبيروكسيد t-BuOOH، وكذلك ثنائي–ثالثي بيوتيل بيروكسيد (t-Bu)$_2O_2$.

☒تبيه: هذه المركبات خطيرة ويجب التعامل معها بحذر شديد ولا تجرى هذه التجارب إلا تحت إشراف مختص كيميائي، وفي خزانة الغازات.

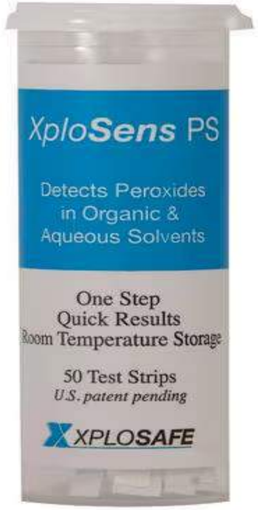
الكشف عن وجود البيروكسيدات

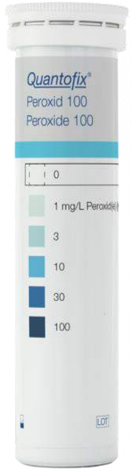
طريقة دليل النشا – اليود

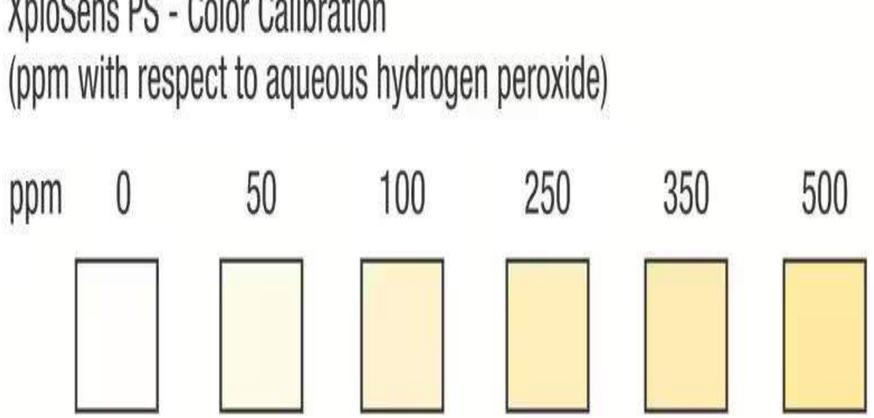
- استخدم محلول مائي حديث التحضير من KI تركيزه ١٠% وزناً (يمكن استخدام حمض الخليك كمذيب مناسب بدلاً من الماء).
- أضف ١ مل من محلول يوديد البوتاسيوم إلى حوالي ١٠ مل من الذيب الحاوي على البيروكسيد في أنبوب شفاف، ثم رج الأنبوبة جيداً وانتظر حوالي ٣٠ ثانية (حيث يتأكسد أنيون اليوديد I^- إلى اليود I_2 بواسطة البيروكسيد).
- إضافة قطرة واحدة من محلول مائي مشبع من النشا (إذا كان المذيب ماء فيجب إضافة قطرة من حمض الخليك أو حمض الكبريتيك المخفف).
- يؤدي ذلك إلى ظهور لون أزرق غامق (بسبب تكوّن معقد اليود – نشا) ، يدل على وجود البيروكسيد.

معقد اليود – نشا الأزرق (يعتمد اللون على تركيز اليود والنشا)

يمكن الكشف عن وجود البيروكسيدات العضوية في المحاليل المائية والمذيبات العضوية بسهولة باستخدام بعض الكواشف المحضر سلفاً (Kits)،كما يوجد أشرطة جاهزة الاستخدام لتعيين كمية البيروكسيدات في هذه المذيبات (peroxide test strips).







إزالة البيروكسيدات من المذيبات

بعد التعرف على احتواء المذيب على البيروكسيد يمكننا التخلص من البيروكسيدات المتكوّنة في المذيبات التي لها قابلية على تكوينها عن طريق

١) إمرار المذيب إما خلال عمود كروماتوجرافي يحتوي على الألومينا المنشطة.

٢) إمرار المذيب خلال مناخل جزيئية Molecular Sieves® لتكسير البيروكسيدات.

٣) اختزال البيروكسيدات بواسطة كبريتات الحديدوز.

إزالة البيروكسيدات بواسطة الألومينا Al_2O_3

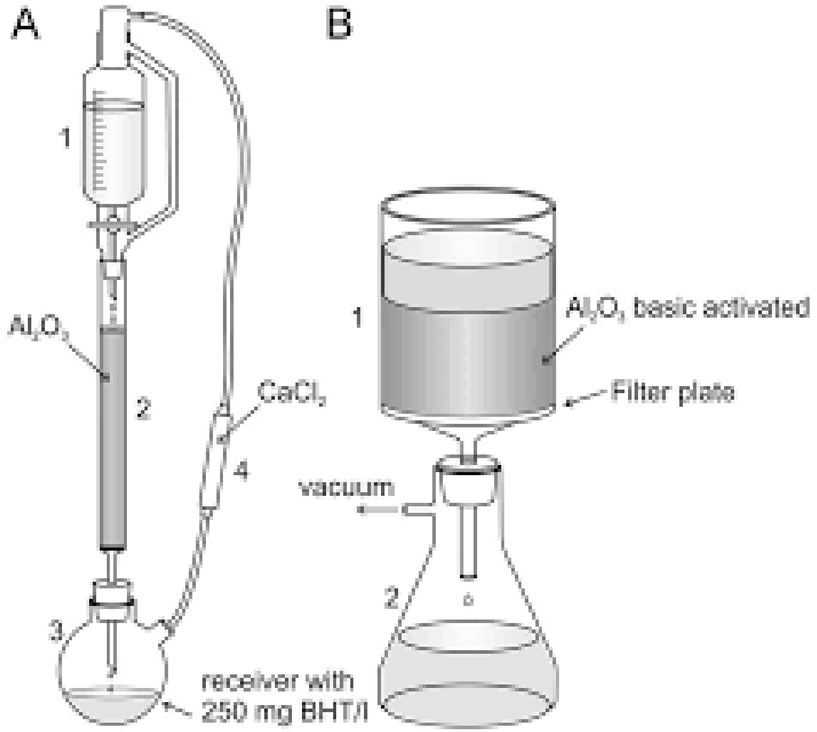
- حضّر عمود كروماتوجرافي زجاجي أبعاده 2 x 33 cm يحتوي على 80 g من أكسيد الألومنيوم القاعدية المنشطة (80-mesh) لإزالة جميع البيروكسيدات الموجودة في ١٠٠ إلى ٤٠٠ مل من المذيب

سواء تذوب أو لا تذوب في الماء.

- بعد مرور المذيب على العمود، يتم الكشف عن وجودها في المذيب.
- من طبيعة البيروكسيدات المتكوّنة بواسطة الأكسدة الهوائية

أنها تتكسر عند مرورها خلال الألومينا وليس مجرد إمتزازها عليه فقط.

- ولاحتياطات السلامة، فأنه من الأفضل إمرار محلول حمضي من كبريتات الحديدوز على الألومينا المبللة بالمذيب قبل رميها (بهدف تكسير ما تبقى من البيروكسيد).



Butylated hydroxytoluene (BHT), is dibutylhydroxytoluene

إزالة البيروكسيدات بواسطة المناخل الجزيئية Molecular Sieves

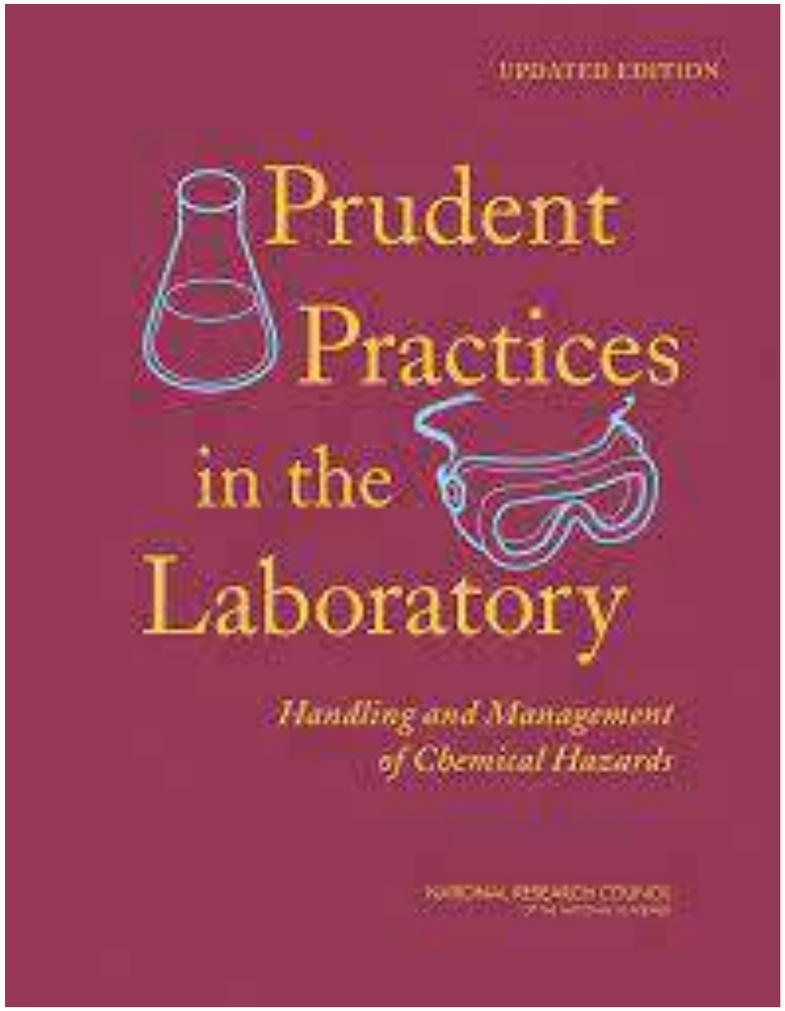
Molecular Sieves®

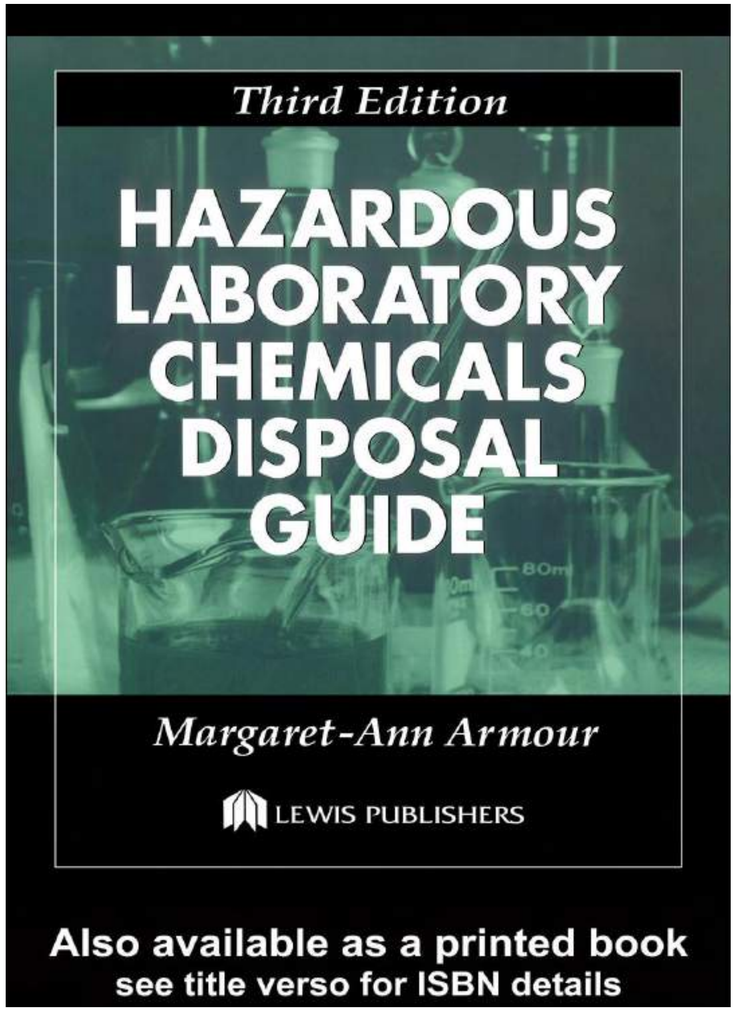
- علينا أولاً أن نقوم بتنشيط المنخل الجزيئي من نوع A4 (4-8 mesh) حرارياً، وذلك بتسخينه لعدة ساعات في جو خامل من غاز النيتروجين.
- أغلي ١٠٠مل من المذيب مع ٥ جم من المنخل الجزيئي المنشط حرارياً.
- يبرد المذيب ثم يفصل، ولا تحتاج حبيبات المنخل الجزيئي بعد الفصل إلى أي معالجة لأن البيروكسيدات تتكسر أثناء تداخلها معها.

إزالة البيروكسيدات بواسطة كبريتات الحديدوز $FeSO_4$

- يحضّر محلول مكوّن من (٦ جرام من $FeSO_4.7H_2O$، ٦ مل من حمض الكبريتيك المركز، ١١مل من الماء).
- يضاف هذا الخليط مع التحريك إلى لتر واحد من المذيب الجاف (أي الخالي من الماء)، وهذا يحتاج عادةً إلى عدة دقائق لتتم عملية الإزالة.

من المراجع المفيدة في السلامة الكيميائية





Any Questions? أي أسئلة؟

Thank you شكراً