الفصل الثامن والعشرون

الطرق البولاروجرافية « الاستقطاب » والطرق المرتبطة بها

Polarography and Related Methods

* مقدمـــة Introduction :

الطرق البولاروجرافية التى اكتشفت بواسطة العالم J. Heyrovsky الحائز على جائزة نوبل اصبحت من الوسائل الهامة فى الكيمياء التحليلية والطبيعية وتحتل اليوم جانبا هاما فى البحوث الخاصة بالتحليل . من هذه الطريقة اشتقت طرق عديدة كيميائية كهربية والاجهزة الحالية اصبحت متقدمة للغاية . تستخدم طـــرق قياس الاستقطاب فى الكيمياء الصيدلانية والكيمياء الحيوية . اما إستخدامها فى تحليل المبيدات غير شائع لذلك لن اخوض فيها بالتفصيل . طريقة البولاروجرافى كما عرضها مكتشفها تعنى الطريقة التى تستغل منحنيات التيار – الفولت الناتجة من التحليل الكهربى للمحاليل مع الكترود تنقيط الزئبق . بعض البحاث قوموا الكترودات صلبة (٤) ثابتة أو مهتزة أو دورانية ، وفى هذه الحالة تسمى الطريقة الفولتمترية Voltametric . عادة نشاط المواد الاستقطابى بينى ويعتمد على اساس قابلية المادة للاختزال او الاكسدة عند الالكترود الكاشف بحيث يأخذ او يفقد الالكترونات . اما تركيز المادة يمثل او يتحصل عليه من قيمة التيار المحدود وهو بالتالى من احد وظائف او بسبب عدد من الالكترونات المشتركة فى عملية تجهيز الالكترود . فى معظم الحالات التى تستخدم فيها القياسات البولاروجرافية فان إنتقال الكتلة للمادة محل التقدير يتوقف على أو يتحكم فيها بواسطة الانتشار من الكتلة تجاه الكترود الزئبق النامى . ومن ثم تجهيز الالكترود يمكنه ان يتعقد من خلال الادمصاص او اى تفاعلات كيميائية . اما فى حالة الالكترود الصلب الدوار يتوقف انتقال الكتلة ويتأثر بالتوصيل ..التقدير وحساب تركيز المواد بطرق الاستقطاع البولاروجرافية أو الفولتامترية تجرى بمساعدة وقياسية المحاليل القياسية . التيار لمتحكم فى إنتشاره المحدود Id فى البولاروجرافى ذو التيار المتقطع dc يمكن الحصول عليه من معادلة Ickovid حيث :

$$Id. = 10^{-3} \times 0.627\ nfm\ 2/3t\ 1/6\ D\ 1/2\ C$$

حيث ان n = عدد الالكترونات التى تتبادل بين الجسيمات النشطة كهربيا والالكترود ، F = ثابت فاراداى (٢٩٦,٥٠٠) ، m = سرعة الانسياب الخارج للزئبق من الالكتـــرود شعرى ، t = الوقت المستقطع بالثوانى ، D = معامل الانتشار ، c = تركيز المادة (مول/لتر) .

K. G,. Das
national Chemical laboratory
Poona, India.

التقديرات الوصفية تعتمد على نصف الجهد E 1/2 (فى منحنيات البولاروجرافى I- E) وكذلك قيمة الجهد Ep التى يتحصل عليها من الالكترودات الثابتة . هذه القيم تعتبر من الخصائص المميزة للمركب . الطرق البولاروجرافية الفولتامترية يمكن ان تستخدم لدراسة التركيب والثبات والثوابت . يستخدم البولاروجرافى المستمر التيار فى تقدير المركبات العضوية .

*** ظروف التقدير البولاروجرافى والفولتا مترى Conditions :**

يمثل اجراء هذه التقديرات لابد من وجود مجموعة مختزلة أو مؤكسدة فى المركب من المجاميع الفعالة فى المبيدات التى تحلل بطريقة البولاروجرافى موجودة فى الجدول التالى (١) وهناك قواعد عامة يمكن ان نشير اليها مثل : الرابطة الفردية ك – ك ن لا تعطى استجابة متماثلة عند كل مرة تقدير فى نطاق الجهد الحادث عن الكترود الزئبق . هناك استثناء من هذه القاعدة رابطة ك – ك ن . اذا نشطت بمجموعة جاذبة للالكترونات مثل ٤ – سيانوبيريدين او ٢,١ – داى سيانو بنزين . هذا قد يؤدى الى فصل ٢ الكترون من الرابطة معطية (ك ن$^{-}$) او تكوين – ك يد ٢ن يد٢ . هذا السلوك يعتمد على قابلية البروتون فى المحلول القاعدى . الرابطة الزوجية ك = ك لا تختزل فى نطاق الجهد عند الكترودات الزئبق ولكن الاختزال يحدث اسهل بالتفاعل مع مواد جاذبة للالكترونات . الكينونات تختزل أكثر عند الجهد السالب بدرجة تفوق الالدهيدات تحول مجموعة الامينو فى الوضع « الفا » يسهل الاختزال وعندما تحول مجموعة الايدروكسيل تسبق مقدرتها الاختزالية واختزال مجموعة الكربونيل ونفس الشئ يحدث مع الثيونات .

مجموعة النيترو المرتبطة غالبا بحلقة عطرية تختزل فى اربع خطوات معطية فينيل هيدروكسيل امين وفى النهاية مجموعة امين من الصورة البروتونية . مجموعة ك = ن من اكثر المجاميع فى التحليل البولاروجرافى .

فى تحليل المبيدات بالطرق البولاروجرافية نادرا ما يشار الى استخدام الالكترودات الصلبة . من اهم العوامل المحددة ظهور موجات انودية بسبب التفرق الانودى لأيونات الزئبق فى المحلول المحتوى على مواد تتفاعل معها لتكوين املاح غير ذائبة او معقدات او غير مرتبطة . هذه هى الحالة مع الكلوريدات او البروميدات فى الكيمياء الغير عضوية خاصة مع المواد التى تحتوى على مجموعة الفيدرين وهذه شائعة فى تركيب المبيدات .

جدول (١) : امثلة للمجموعات النشطة الحساسة للكشف البولاروجرافى فى المبيدات .

Reversible group	Assumed mechanism	Example
1, 4-Benzoquinones	$R + 2e + 2H+ \quad RH_2$	Spergon
Irreversible		
-C=C-	$+ e + H+ \rightarrow RH$	Potasan
Activated	dimer formation	
C-x related compounds	$RX + 2e + 2H+ \rightarrow RH2$	DDT, hexachlorohexane, and
;C-NO2	$RNO2 + 4e + 4H+ \rightarrow R.NHOH$	Parathion
-C=N-	$+ 2e + 2H+ \rightarrow CH-NH$	Guthion
Mostly in a heterocyclic ring		
R-S-S-R	$+ 2e + 2H+ \rightarrow 2R-SH$	Tetramethylthiuramidisulfide
R-SH	$+ Hg \rightarrow RSHg + e + H+$	Ethylenebisthiocarbamate

* **الطرق البولاروجرافية الغير مباشرة :**

بالرغم من مميزات هذا التكنيك الا انه غير شائع لأن جزء من المركبات العضوية فقط ذات نشاط استقطاب وهذا يفسر سبب استخدام البولاروجرافى الغير مباشر . اذا استبعدنا ما يسمى بالطـــرق الامبيرومترية يمكن تقسيم هذه الطرق الى اربعة طرق تستخدم فى تحليـل المبيـــدات والكشـــف عليها :

١ – ادخال مجموعة بولاروجرافية او فولتامترية فى الجزئ ويطلق عليها Functionalization مثل مجموعة النيترو .

٢ – اكسدة المادة محل التقدير والكشف عن ناتج التأكسد .

٣ – تفاعل المركب مع جوهر كشاف الذى يتحول الى مركب نشط بولاروجرافيا .

٤ – الاستفادة من الفصل المساعد للايونات الايدروجينية المختزلة الناتجة من المادة محل التقدير .

الجدول (٢) يوضح امثلة للتفاعلات المستخدمة فى البولاروجرافى الغير مباشرة الخاص بمبيدات الافات تشمل النترتة وادخال مجموعة النيتروزو والتحليل المائى القلوى والتفاعل مع جواهر كشافة تعطى مركب نشط الكترونيا كما فى الورفارين او وقت التفاعل الانزيمى .

جدول (٢) : تفاعلات التقديرات البولاروجرافية الغير مباشرة للمبيدات

A. Nitration
Carbaryl CARBARYL - NO2

B. Nitrosation
Carbaryl - NO2

C. Alkaline hydrolsis
Malathion $\xrightarrow{OH-}$ sodium fumarate
Dalapon CH_3-CCl_2-COONa → $CH_3COCOONa$
sodium pyruvate

D. Reaction with a reagent giving rise to an electroactive product
Warfarin + I_2 → iodoform

E. Blocking of an enzymatic reaction
Maltathion (organophosphate insecticide) inhibits the serum esterase influence on

a-Naphthylacetate → B-naphthol
↓ nitrosation
polarogrlaphic determination

* الاجهزة والمذيبات Instrumentation and Solvents :

فى ١٠ سنوات مضت كانت القياسات البولاروجرافية تجرى باجهزة الإستقطاب التجارية ذات التيار المتقطع de polarographs حيث كانت تستخدم وتعتمد على ٢ الكترود بالإضافة الى ذلك كانت توجد اجهزة اخرى للإستقطاب Oscillo polarographs والعديد من البولاروجرافى وحيدة الالكترود single sweep . لقد تركزت البحوث فى هذا المجال فى البحث عن اجهزة سهلة وبسيطة يمكن للباحث ان يكونها فى المعمل . اما الآن اختفت هذه الاجتهادات تماما حيث طورت اجهزة تسجل البولاروجرام المتقطع dc مع ٣ نظم للإلكترود فيما يعرف بالاستقطاب المستمر ac والفولتاموجرام مع معدلات رصد مختلفة والفولتاموجرام الحلقى cyclic وبالطبع هناك انواع عديدة من الالكترودات الكشافة ... كما قلت سابقا لن اخوض فى التفصيلات لأننى غير متقن لها .

من الامور المحددة لنجاح التقدير بطرق الاستقطاب هو اختيار المذيب المناسب حيث ان معظم المبيدات لا تذوب فى الماء او تذوب بدرجة بسيطة فى الماء ولهذا السبب يجب استخدام مذيب غير مائى مثل ن ر ن – دايمثيل فورماميد او الايثانول . هناك احتمالات الاول يتمثل فى العمل فى غياب الماء تحت ظروف aprotic مع وجود ملح التترا الكيل أمونيوم او الليثيوم كوسط الكتروليتى مدعم او مخلوط من الماء ومذيب مساعد بتركيز عالى بما يكفى لاذابة المادة محل التقدير . هناك صعوبات كبيرة فى حالة استعمال الاوساط المائية ، اما المذيبات اللامائية بها عيوب كثيرة ايضا من اهمها ضعف التوصيل الكهربى فى المحلول الناتج كما تتطلب العمل بدوائر بها ٣ الكترود . فى الاستقطاب العادى بالنبضات pulse نحتاج لتركيزات بسيطة من الوسط الالكتروليتى المدعم .

* مشاكل الفصل والمعاملات المسبقة للقياسية

Separation problems and pretreatment of sample

لا جدال فى أن تقدير المواد النقية من السهولة بمكان اما الصعوبات تحدث عند تقدير مخلوط من مبيدين او اكثر او وجود مخلفات المبيدات فى مواد بيولوجية . تتأتى المشاكل من احتمالات حدوث تداخل من المواد الحيوية مثل البروتينات التى تساعد فى اختزال الايدروجين والفيتامينات خاصة تلك التى لها نشاط كهربى مثل ن ٢ ، ن ٦ ، جـ ، ك أو الالكالويدز التى تساعد على إنطلاق الايدروجين والسكريات التى تعطى موجات سالبة وقليلة وحركية وربما الكلوروفيل . يمكن فصل المركبين والكشف عنهما اذا كان نصف موجة الجهد E ١/٢ لهما يختلفان باكثر من ١٠٠ ملليفولت فى البولاروجرافى المتقطع . اذا لم يكن ذلك متاحا تجرى معاملات قبل التقدير مثل استخلاص المادة من العينة بواسطة مذيب عضوى ويتبع الاستخلاص تنقية المستخلص . الآن يعتبر الفصل بالـ TLC أو HPLC متبوعا بالقياس باجهزة الاستقطاب شائعا فى الادوية ولكنه لم يجد طريقه بالشكل الكبير مع المبيدات .

جدول (٣) : نصف الجهد الموجى لبعض المبيدات المحتوية على مجموعة النيترو .

Substance	0.1 N HNO3	O.1 N acetate buffer	O.1 N ammonia/ ammonium chloride	0.1 N NaOH
1 - Nitrol-2,3,5,6-tetrachlorobenzene (Tecnazine)	-0.18	-0.58	-0.70	-0.81
1 - Nitrol-2,3,5,6-pentachlorobenzene (Brassicol)	-0.17	-0.51	-0.71	-0.90
1-Thiocyano-2,4-jdinitrobenzene (Nirit)	-0.05, -0.31	-0.26, -0.67	-0.43, -0.83	---
Crotonic acid ester of 2-4-dinitro-6-sec-octylphenol (Karathane)	-0.12, -0.31	-0.39 , -0.67	-0.52, (-0.78)	-1.08 (-1.56)
1,3,5-trichloro-2, 4-dinitrobenzene (Brassisan)	-0.05 , -0.33	-0.29 , -0.72	-0.41 , -0.85	---
1,3,5-Trichloro-2,4,6-trinitrobenzene (bulbosan)	-0.10 , (-0.35)	-0.18 , -0.72	---	-1.30
Parathion	-0.26 , (-0.86)	-0.62 0.62	0.74	-0.80, (-1.26)

Substance	0.1 N HNO3	O.1 N acetate buffer	O.1 N ammonia/ ammonium chloride	0.1 N NaOH
Chlorthion	-0.20	-0.56	-0.72	---
Isochlorthion	-0.20	-0.55	-0.64	-0.80
p-Nitrophenol	-0.09 , (-.98)	-0.84	-1.02	-0.80 , -1.34

جدول (٤) : نصف الجهد الموجى لبعض كانيونات بايبريديوم الرباعية

	pH	E1/2 (vs. SCE)
Parquat	8.3	-0.69 V
Diquat		-0.61 V
Morfamquat		-0.54 V

لست فى مجال سرد امثلة لتقدير المبيدات بالطرق البولاروجرافية .. على من يريد مزيد من المعلومات ان يرجع الى القائمة الموجودة فى هذا الجزء بالاضافة الى اربعة مراجع هامة جدا للكشف عن المبيدات المحتوية على الثيويوريا والباراثيون والمبيدات المحتوية على النيترو وكذلك مركبات اكسيد الفينيل ارسين والباراكوات فى البول وسيرم الدم .

1. Thiourea-containing pesticides: M. R. Smyth and J. G. Osteryoung, anal. Chem. 49, 2310 (1977). In 0.1 M NaOH the lower concentration limit lies in the region of 10^{-7} M concentrations. With cathodic stripping voltammetry at a HMDE concentrations down to 1 $\mu g\ ml^{-1}$ can be determined.

2. Parathion and other nitro-containing pesticides: M. R. Smyth and J. G. Osteryoung, Anal. Chim. Acta 96, 335 (1978). These substances can be determined down to 10^{-8} M. In acid solution parathion can be differentiated from p-nitrophenol. An indirect determination of parathion in presence of paraoxon is based on their respective reates of hydrolysis in 0.5 M NaOH.

3. Phenylarsine oxide: J. H. Lowry, R. B. Smart, and K. H. Maney: anal. Chem. 50, 1303 (1978). the detection limit is 10^{-8} M at pH 7.3 in aqueous solutions.

4. Paraquat in urine and serum: G. Franke, W. Pietrulla, and k. Preussner, Fresenius Z. Anal. Chem. 298, 38 (1979). In a NH_3-NH_4CI buffer the lower detection limit is about 0.05 $\mu g/ml$ (i..e., 5.10^{-6} M). The determination is direct; for urine pH 7 and for human serum pH 6.5^{-8} are recommended.

References

1. J. Heyrovsky´ and J. Kuta, Principles of Polarography. Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1965.

2. M. Brezina and P. Zuman, Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy. Intersicience, New York, 1958.

3. P. Nangniot, La polarographie en agronomie et en biologie. J. Duculot, Gembloux, 1970.

4. R. N. Adams, Electrochemistry at Solid Electrodes. Marcel Dekker, New York, 1969.

5. L. Meites, Polarographic Techniques, 2nd ed. interscience, New York, 1965.

6. prosspectus, Tokai Elctrode Mfg. Co., Ltd., Tokyo, Japan.

7. D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Jr., Experimental Electrochemistry for Chemists. Wiley, New York, 1974.

8. F. Vydra, K. Stulik, and E. Juláková, Electrochemical Stripping Analysis. Ellis Horwood, Ltd., Chichester, 1976.

9. Z. Galus, Fundamentals of Electorchemical Analysis. Ellis Horwood. Ltd., chichester, 1977.

10. Prospectus, Princeton Applied Research, Inc., Princeton, N. J.

11. F. Opekar and P. Beran, J. elecltroanal. Chem. 69, 1 (1976).

12. J. Volke and A. M. Kardos, Coll. Czech. Chem. Commun. 38, 2560 (1968).

13. Yu. Kargin, O. Manousek, and P. Zuman, J. Electroanal. Chem. 12, 443 (1966).

14. P. Zuman, D. Barnes, and A. Ryvolová-kejharová, Discussions Faraday Soc. 45, 202 (1968).

15. M. R. Rifi, in Organic Electrochemistry (M. M. Baizer, Ed.). Marcel Dekker, New York, 1973, p. 279.

16. L. Eberson, in Organic Electrochemistry (M. M. Baizer, Ed.). Marcel Dekker, dNew York, 1973, p. 413.

17. H. Lund, in Organic Electlrochemistry (M. M. Baizer, Ed.). marcel Dekker, New York, 1973 p. 315.

18. J. Volke, Talanta 12, 1081 (1965).

19. J. Volke, in Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol. 1, (A. R. Katritzky, Ed.). Academic Press, New York, 1963, p. 317.

20. M. Brezina and J. kVolke, in Polarography in Biochemistry, Pharmacology and Toxicology, Progrees in Medicinal Chemistry, Vol. 12 (G. P. Ellis and G. B. West, Eds.). North-Holland, Amsterdam, 1975. p. 247.

21. H. Hoffmann and J. Volke, in Electroanalytical Chemistry (H. W. Nürnberg, Ed.). Wiley, London, 1974, p. 287.

22. R. Engst. W. Schnack, and H. Woggon, Z. Anal. Chem. 207, 30 (1965).

23. R. J. Gajan, W. R. Benson, and J. M. Finocchiaro, J. Assoc. Offic. Agric. Chem. 48, 958 (1965).

24. K. Dulak, J. Kovác, and M. Michalek, Z. Anal. Chem. 195, 350 (1963).

25. S. Wawzonek, and T. W. McInytre, J. electroanal. Chem. 12, 544 (1966).

26. J. Kovác, Chem. Zvesti 8, 342 (1954).

27. J. Seifert and J. Davidek, Z. Lebensmittel-Untersuchung 146, 17 (1971).

28. H. Lund, Acta Chim. Scand. 12, 1444 (1985).

29. P. Nangniot and N. Melarned, Chim. Anal. 40, 3 (1958).

30. P. Nangniot, Anal. Chim. Acta 31, 166 d(1966).

31. H. Sohr, Chem. Zvesti 16, 316 (1962).

32. R. Kalvoda, Techniques of Oscillographic Polarography, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam-SNTL, Prague, 1965.

33. P. Nangniot, La polarographie en agronomie et en biologie, J. Duculot, Gembloux, 1970, p. 287.

34. Z. Galus, in Reviews on Analytical Chemistry (Euroanalysis Conferlence II) (W. Fresenius, Ed.). Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977, p. 53.

35. G. Dragt, Anal. Chem. 20, 737 (1948).

36. D. Monnier, L. Roesgen, and R. Monnier, Anal. Chim. Acta 4, 309 (1950).

37. L. Contier, H. André, and J. Prat, Chim. anal. 31, 201 (1949).

38. H. Keller, M. Hochweberd, and H. v. Halban, Helv. Chim. Acta 29, 761 (1946).

39. J. Davidek and G. Janicek, Experientia 17, 473 (1961).

40. R. J. Gajan and J. Link, J. Assoc. Offic. Agric. Chem. 47, 1119 (1964).

41. K. Neuhaus, Chem. z. 80, 861 (1956).

42. O. A. Swanepoel, J. South-African Chem. Inst. 15, 88 (1962).

43. M. H. Hayes, M. Stacey, and J. M. Thompson, Chem. and Ind. 1222 (1967).

44. D. E. Ott, F. E. Hearth, and F. A. Gunther, Bull. Environ. contam. Toxicol. 1, 181 (1966).

45. D. K. Gullstrom and H. P. Burchfield, Anal. Chem. 20, 1174 (1948).

46. A. K. Klein and R. J. Gajan, J. Assoc. Offic. Agric. Chem. 44, 712 (1961).

47. J. Vogel and J. Deshusses, Mitt. Ges. Lebensmittel Hygien. 55, 151 (1964).

48. N. C. Bowen and F. F. Edwards, Anal. Chem. 22, 706 (1950).

49. E. Sandi, Nature 181, 499 (1958).

50. D. E. Ott an F. A. Gunther, Analyst 87, 70 (1962).

51. F. E. Hearth, D. E. Ott, and F. A. Gunther, J. Assoc. Offic. anal. Chem. 51, 690 (1968).

52. P. Nangniot, La polarographie en agronomie et en biologie, J. Duculot, Gembloux, 1970, p. 270.

53. P. Nangniot, La polarographie en agronomie et en biologie, J. Duculot, Gembloux, 1970, p. 259.

54. J. Kovác, Chem. Zvesti 8, 272 (1954).

55. W. H. Jura, Anal. Chem. 27, 525 (1955).

56. F. Tafuri, Ric. Sci. 32, Ser. 2, II-B, p. 60 (1962).

57. H. Woggon, H. Ackermann, and D. Spranger, Z. Anal. Chem. 211, 113 (19k65).

58. J. Volke and V. volková, Coll. Czech. Chem. Commun. 34, 2037 (1969).

59. J. Volke, Coll. Czech. Chem. Commun. 33, 3044 (1968).

60. L. Pospisil, J. Kuta, and J. Volke, J. Electroanal. Chem. 58, 217 (1975).

61. J. Volke and O. Manousek, unpublished results.

62. P. Nangniot, La polarographie en agronomie et en biologie, J. Duculot, Gembloux, 1970, p. 241.

* * الفصل والتقدير بالكروماتوجرافى :

اصبح الفصل الكروماتوجرافى ذو اهمية كبيرة فى تحليل المبيدات والكشف عن المخلفات مهما كانت قيمتها حتى المتناهية فى الصغر بسبب سرعة العمل بها ودقتها وصلاحيتها لجميع انواع المبيدات وغيرها من الكيميائيات والتطور المذهل الذى يحدث فى اجهزتها ووسائل تطبيقها كما انها تفيد فى عمليات تنظيف العينات . بالرغم من التقدم المذهل فى انواع واساليب الكروماتوجرافى تظل الاساسيات هى الاساسيات ، على كل مشتغل فى هذا المجال ان يكون على دراية تامة بالاصطلاحات والاسس العلمية لذلك كان ضروريا ان نشير الى هذه المصطلحات والتى وجدتها مجمعة فى مذكرة تدريسية منذ عام ١٩٧١ لاستاذى العظيم رحمه الله المرحوم « أ . د . جمال طنطاوى » استاذ المبيدات بكلية الزراعة جامعة الاسكندرية حيث كان لى شرف المنهل من علم اساتذتى فى قسم وقاية النبات العريق بهذه الكلية العريقة .

١ – التحليل الكروماتوجرافى Chromatography :

يعنى فصل المركب المراد الكشف عنه من غيره من المركبات والشوائب بحيث تظهر المركبات فى مواضع مختلفة على خريطة الفصل او ما يعرف بالكروماتوجرام بصرف النظر عن القوى التى تحكم عملية الفصل . التحليل الكروماتوجرافى لا يحدد نوع المركب المفصول فقط ولكن تركيزه كذلك ويمكن التأكيد من نتيجة الفصل من خلال المركبات القياسية Standards .

٢ – التحليل الكروماتوجرافى بالورق Paper chromatography :

يستخدم فيها ورق ترشيح بمواصفات خاصة اى ذو حساسية معينة لفصل المركب عما يوجد معه من شوائب او مركبات اخرى حيث تستغل خاصية اختلاف الوزن الجزيئى وذوبانية المركبات فى الفصل بينهما حيث يتحرك كل مركب لمسافة معينة على الورقة بالنسبة للمركب القياسى .

٣ – التحليل الكروماتوجرافى باعمدة الادمصاص

Adsorption chromatography :

حيث يستخدم اعمدة بها مواد ذات قدرة ادمصاصية اما على مسك المبيد او مسك الشوائب وترك المبيد ينزاح على مذيب عضوى او مخلوط من عدة مذيبات ثم التقدير . تفيد هذه الطريقة فى تنقية العينات والفصل النوعى والكمى للمبيدات .

٤ – التحليل الكروماتوجرافى عن طريق تبادل الايونات Ion exchange :

هى طريقة فعالة لا تستخدم بكثرة فى مجال الكشف عن مخلفات المبيدات حيث تستخدم مواد راتنجية ذات طبيعة ومقدرة خاصة على تبادل الايونات وهى تقارب لحد كبير اعمدة الادمصاص وهى شائعة فى فصل الاحماض الامينية وغيرها .

٥ – التحليل الكروماتوجرافى الغازى Gas chromatography :

من اكثر الطرق شيوعا للكشف عن مخلفات المبيدات واختبارات الجودة بسبب سرعتها وحساسيتها الفائقة حيث تعرض المادة المراد تقديرها لدرجة حرارة عالية فى قالب الحقن بحيث لا تتكسر ولكنها تتحول الى الصورة الغازية التى تحمل مع الغاز الحامل وهو خامل مثل النيتروجين او الهيليوم وتخرج الى فتحة العمود الموجود به مادة ادمصاص معينة حسب نوع المركب وطبيعته بحيث يتم توزيع المركب بين الطور المتحرك (الغاز) والثابت اى مادة الادمصاص ومنها الى الكشاف الحرارى باللهب او صائد الالكترونات وغيرها حيث يتم الكشف عنها ثم ترسل اشارة الى وحدة المسجل حيث يتم التعبير عنها فى صورة منحنيات .

٦ – المذيب Solvent :

من اهم العوامل التى تحدد سلامة ودقة وصلاحية الفصل وقد يستخدم مذيب واحد او مخلوط من اكثر من مذيب وعدم التوفيق فى الإختيار يؤدى الى نقص معدل الاسترجاع وكفاءة العملية والبعض يطلق على المذيب الاصطلاح الناشر Developer .

٧ – نظام المذيبات Solvent system :

يعنى مخلوط المذيبات ونسب مكوناته والاجتهاد مطلوب فى هذا الخصوص بشرط التجريب والاحتكام لمعدلات الاسترجاع من الوسط .

٨ – الصورة او الوسط الثابت Stationary phase :

تمثل طبقة السليكا جيل فى الفصل الكروماتوجرافى بالالواح TLC او مادة العمود فى الفصل الكروماتوجرافى الغازى وغيره او ورقة الترشيح فى الكروماتوجرافى الورقى ويؤدى عدم التوفيق فى اختيار المادة الى نقص كفاءة التحليل والفصل بدرجة شديدة .

٩ – الصورة المتحركة Mobile phase :

تمثل المذيب فى الفصل بالسوائل او بالورق او بالاعمدة الكروماتوجرافية او الغاز الخامل فى الكروماتوجرافى الغازى ولا بد ان تكون درجة النقاوة عالية جدا منعا لتداخل الشوائب مع المبيد .

١٠ – الكروماتوجرافى المعكوس Reversed/Inverted Chromatography :

حيث تكون الصورة معكوسة عن المألوف بمعنى ان تكون الصورة الثابتة محبة للدهون والمتحركة محبة للماء كما فى حالة الفصل المستخدم فيها ورق الترشيح المضاف له مجموعة خلات ويسمى Acetylated paper .

١١ – عملية الفصل الكروماتوجرافى Development :

اى فصل المبيد من الشوائب او المبيدات الاخرى باى من الطرق الكروماتوجرافية السابقة تحت الظروف القياسية لكل مركب او مجموعة من المركبات وليكن معلوما ان اهمال شروط اى عامل يؤدى الى فشل الفصل .

١٢ – كابينة الفصل Development vessel :

يطلق عليها حجرة الفصل والتى يجب تهيئتها قبل عملية الفصل والتأكد من وصولها لحالة الاتزان والتشبع فى بعض الاحيان حتى يكون الفصل تاما وسليماً لأن اى تسريب يعنى عدم اتزان يؤدى لفشل ذريع . يجب أن تصنع من مواد لا تصدأ ولا تتفاعل مع نظم المذيبات .

١٣ – خط حدود المذيب Solvent front :

الخط الذى يصل اليه المذيب فى الفصل الكروماتوجرافى الورقى او الالواح المغطاة TLC وعدم الدقة فى تحديده يؤدى الى الحصول على قيم انسياب RF خاطئة ومن ثم تعريف خاطئ ومشاكل لا حصر لها . هناك خط المذيب الخاص بالمركب اى المسافة التى تحركها بالمذيب .

١٤ – قيمة معدل الانسياب RF :

هى النسبة بين المسافة التى تحرك فيها المركب الى المسافة التى تحركها المذيب « خط الحدود » وترجمة الاصطلاح معدل الإنسياب "Rate of flow" .

١٥ – HRF value :

هى قيمة نسبية تماثل ١٠٠ ضعف قيمة معدل الانسياب RF وهى تستخدم فى كروماتوجرافى الألواح .

١٦ – Rst Value :

تمثل النسبة بين مسافة حركة المادة بالنسبة لمسافة حركة المادة القياسية وهى معيار هام وفعال يمكن من خلاله التغلب على الاختلاف فى ظروف الفصل .

١٧ – التدريج Gradient :

تعنى التغير المستمر لعامل او عدة عوامل من تلك التى تؤثر على نسبة معدل الانسياب (فى اتجاه واحد) مثل تغير المذيب وتأثير الحموضة أو الحرارة ... الخ .

١٨ - الكشف Detection :

يعنى اظهار المركب بعد الفصل او تقديره مثل تكوين البقع او اظهارها بالاشعة فوق البنفسجية او تقديرها بالكاشفات الماصة للهب او مصائد الالكترونات .

١٩ - الكروماتوجراف المرشد Guide chromatogram :

هو جزء من الكروماتوجرام (منحنيات الفصل) يستخدم لتحديد مكان البقع التى لم تلون او تظهر وهو يستخدم فى الكروماتوجرافى الورقى واللوحى .

٢٠ - كروماتوجرام الشرائح Strip chromatogram :

يمكن فصل المركب من الشوائب او من المركبات الاخرى باستخدام شرائط من ورق الترشيح ذات عرض معين ويكون الفصل من اعلى لأسفل descending .

٢١ - كروماتوجرام الخطوط أو المناطق Stream chromatogram :

هى الكروماتوجرامات التى تظهر على مسافة من خط البداية فى صورة مناطق او حزم مفصولة عن بعضها كما فى الفصل الالكتروفوريسيز .

٢٢ - فترة الاتزان بالتشبع Equilibration saturation period :

تهيئة كابينة الفصل بوضع المذيب فيها واحكام غلقها حتى يحدث التشبع وهى فى غاية الاهمية لان عدم التشبع او الاتزان يؤدى الى خلل الفصل .

٢٣ - فترة الفصل الكروماتوجرافى Development time :

يسمى ايضا فترة إجراء العملية Running time ولا يشمل فترة الاتزان ولكنها الفترة من بدء عملية الفصل حتى نزع الكروماتوجرام للتجفيف والكشف .

٢٤ - المواد القياسية Reference standards :

هى المواد القياسية التى يجب الحصول عليها من مصدر موثوق فيه كما تكون مخزنة تحت ظروف قياسية وتختبر قبل العمل بها منعا لأية شكوك ومنها :

(أ) مواد قياسية للفصل الكمى .

(ب) مواد تجارية للتعرف على البقع .

(جـ) مادة معينة لتقدير معيار "Rst" قد شاع فى الوقت الحالى الاعتماد على المواد القياسية الداخلية Internal standard حيث تخلط مع العينة محل التقدير للتأكد من سلامة الفصل وتنسب الى المادةالاصلية ويكون المعيار الكمى هو النسبة بينها وبين مادة التقدير .