

## الفصل العاشر

– عمليات التحليل الجيدة لتقدير مخلفات المبيدات

**Good analytical practice in the determination of pesticide residues**

- The analyst القائم بالتحليل
- Basic resources المتطلبات الاساسية
- The laboratory المعمل
- Equipments and supplies الأجهزة والمعدات وعناصر التشغيل
- Supplies عناصر التشغيل
- Adequate equipment s الاجهزة المناسبة
- The Analysis التحليل
- \* Avoidance of contamination تجنب التلوث
- \* التلوث من البيئة المحيطة فى المعمل
- Contamination from the working environment.
- \* التلوث عن طريق التحليل المستخدم
- Contamination from the procedure being used.
- \* Avoidance of contamination تجنب التلوث
- \* التلوث من البيئة المحيطة فى المعمل
- Contamination from the working environment.
- \* التلوث عن طريق التحليل المستخدم
- Contamination from the procedure being used.
- \* Avoidance of losses. تجنب الفقد
- \* Losses during analysis الفقد خلال التحليل
- Validation of methods. صلاحية الطرق
- المحافظة على كفاءة التحليل
- Maintenance of over-all analytical performance.
- Recovery studies. دراسات الاسترجاع

- اختبار لتحديد دور التداخلات Blank responses of interferences
- ثبات المواد القياسية Stability of standards
- تحليل عينات المقارنة Analysis of check samples
- الاشتراك في دراسات مشتركة / اختبارات الحلقة
- Participation in collaborative studies/ring tests.
- الاختبارات التأكيدية Codfirmatory tests
- مصادر الاخطاء المسؤولة عن اختلاف بيانات المخلفات
- Sources of error which contribute to variability of residue data.
- التأكيد Confirmation
- الحساب Calculation
- الاخطاء Errors
- تدوين النتائج Reporting results
- تقرير عن تجربة تحليل مخلفات المبيد - الجزء الثانى (B) الخاص بالتحليل .
- \* تعريف العينة .
- \* التحليل .
- \* النتائج .
- رسم تخطيطى لمراحل تحليل المبيدات
- الاحتياجات والمتطلبات .
- الرموز والقواعد
- الاستخدامات
- اسلوب وصف العمل داخل المعمل .
- تمثيل الطرق البديلة .
- نماذج الطرق الالية .

## عمليات التحليل الجيدة لتقدير مخلفات المبيدات

### Good Analytical Practice in the determination of Pesticide Residues

لقد عرفت دلائل التحليل الجيدة GAP هذا المفهوم في ثلاثة اتجاهات تشمل القائم بالتحليل Analyst والمتطلبات الأساسية Basic Resources وكذلك طرق التحليل : The Analysis

#### \* القائم بالتحليل The Analyst :

يتكون تحليل مخلفات المبيدات من سلسلة من الخطوات معظمها معروف او مفهوم جيدا من قبل الكيميائي المتمرن ونظرا لان مجال الخطأ قليلا بالمقارنة بما هو موجود في الانواع الاخرى من التحليل واى خطأ يمكن ان يؤدي الى عدم صلاحية التحليل الكلى لذلك يمكن الالمام بكل تفاصيل خطوات التحليل . يجب ان تكون هناك استمرارية واشتراك مناسب للقائمون على التحليل وهم فى حاجة كبيرة للتدريب والخبرة فى التحليل خلال سنوات كافية . يجب ان يتدرب مسئولى التحليل على الاستخدام الصحيح للاجهزة والمهارات المعملية الاساسية وكذا اساسيات تحليل مخلفات المبيدات ويجب عليهم ان يفهموا الغرض من كل خطوة من خطوات التحليل المستخدمة واهمية اتباع الطريقة بحذافيرها كما وصفت تماما ومراعاة اية مسببات قد تغير من النتائج . كما ان الفهم الواضح للمصطلحات والمسميات فى مجال تحليل المخلفات من اكبر الضروريات . ومن الناحية النموذجية انه عند انشاء معمل لتحليل المخلفات يجب ان يقضى من سيقومون بهذا العمل بعضا من فترة التدريب فى معمل مجهز ويعمل جيدا وبه خبرات على درجة عالية من الكفاءة . واذا كان المعمل سيضطلع بمهام تحليل مدى واسع من مخلفات المبيدات قد يصبح من الضرورى ان يتمرن العاملون فى اكثر من معمل متقدم واحد .

#### المتطلبات الاساسية Basic Resources

##### : The Laboratory المعمل

فى الظروف النموذجية يجب ان يصمم المعمل بحيث يكون الهدف من انشاؤه واضحا الا وهو التحديد الدقيق للمناطق ذات الامان العالى والتي يكون فيها فرصة تلوث العينات بالمخلفات اقل ما يمكن . وكذلك يجب ان تكون مكونات المعمل مجهزة من مواد تقاوم فعل الكيمائيات التى قد تستخدم فيها . وفى هذه الظروف النموذجية يجب توفر حجرات منفصلة لاستقبال العينات وتخزينها وتجهيزها للاستخلاص والتنظيف وللأجهزة المستخدمة فى خطوات التقدير . والمنطقة المعدة للاستخلاص والتنظيف يجب ان توائم مواصفات المذيبات المعملية وكذلك امكانيات ووسائل استخلاص الابخرة والتي يجب ان تكون من نوعية جيدة . واكل متطلبات لتحليل مخلفات المبيدات تلك التى تتمثل فى توفر الإمكانيات المناسبة لتفادى حدوث التلوث .

يجب ان يؤخذ فى الاعتبار أمان المعمل من مفهوم ضرورة توفير الظروف المناسبة والتي تتمشى مع المعامل المتقدمة مع التسليم بان الظروف السائدة فى معمل ما قد لا تتوافق بالمرّة مع المعامل الأخرى . لا يجب السماح بالتدخين او الأكل او الشرب او استخدام مواد التجميل فى منطقة العمل . ويجب الا تترك إلا كميات صغيرة من المذيبات فى منطقة العمل حيث تخزن بقية المذيبات فى اماكن منفصلة عن منطقة العمل الرئيسية . يجب تجنب استعمال المذيبات السامة والجواهر الكشافة طالما كان ذلك ممكنا . يجب تخزين المذيبات التالفة بأمان ويتخلص منها باستمرار .

يجب معاملة منطقة العمل الرئيسية كمعمل للمذيبات وجميع الاجهزة مثل مصادر الاضاءة والخلاطات والثلاجات تكون منفصلة عن بعضها من حيث مصدر القوى . يجب اجراء الاستخلاص والتنظيف وتركيز المستخلصات فى منطقة جيدة التهوية ويفضل ان تكون داخل خزانات الغازات .

يجب عمل مصافى امان عندما تستخدم الادوات الزجاجية تحت ضغط او تفريغ . كما يجب ان يكون هناك مصدر موثوق به للتزويد بالزجاجيات المأمونة والقفازات وغيرها من الملابس الواقية وامكانيات غسيل الطوارئ ووحدات الشطف والغسيل الجاهزة . يجب على العاملون فى المعمل ان يتدربوا على استخدام هذه الوسائل مع الامام الكافى بالأخطار الممكنة . والعاملون لابد ان تكون لهم دراية بان العديد من المبيدات ذات صفات سامة وان هناك خطر بسيط قد يحدث من جراء تداول معظم العينات كما يجب اتخاذ العناية الكافية عند تداول المركبات القياسية . ويجب ان يزود المعمل باجهزة اطفاء الحريق المناسبة . ويجب ان يتعرض العاملون بالمعمل للفحوصات الطبية بصفة دورية . واذا كان المعمل مزود بكاشفات الكترونية تحتوى على التريتيوم يجب الكشف الدورى عن H3 فى البول .

### \* الاجهزة والمعدات وعناصر التشغيل Equipments and supplies

#### \*\* عناصر التشغيل Supplies :

يجب تزويد المعامل بعناصر التشغيل مثل الكهرباء والماء والغازات المختلفة سواء فى انابيب او اسطوانات ذات جودة عالية . ومن الضرورى تزويد المعامل بصفة منتظمة بالجواهر الكشافة والمذيبات والادوات الزجاجية والاسواط الثابتة ... وغيرها . كما يجب توفير خدمات صيانة واجهزة الكروماتوجرافى الغازى والموازين والاسبكتروفوتومتترات ... الخ . كما يجب الاحتفاظ ببعض قطع الغيار وكذلك بعض الاجزاء الأخرى .

#### \*\* الاجهزة المناسبة Adequate equipment :

فى الحالة النموذجية يجب ان تكون الاجهزة متمشية مع التكنولوجيا الحديثة مثل

الكروماتوجرافي الغازي المزود بالكمبيوتر وهذا الجهاز يتطلب صيانة كافية لكي يؤدي العمل بطرق مرضية . ان متطلبات استكشاف المخلفات في السلع عند المستويات المسموح بها اقل صرامة من تلك المطلوبة في البحوث . جميع المعامل تتطلب مدى مناسب من المبيدات القياسية ذات نقاوة معروفة وعالية . يجب ان يغطي هذا المدى جميع المركبات الاصلية التي يقوم المعمل بالكشف عنها وكذلك نواتج التمثيل الاكثر شيوعا ومعظم هذه المركبات موجودة حالياً على المستوى التجارى .

### \* التحليل The Analysis :

#### \*\* تجنب التلوث Avoidance of contamination

من اكثر الاسباب شيوعا والتي تؤدي الى اختلاف نتائج تحليل مخلفات المبيدات عن نتائج التحليل الاقل دقة macro analysis مشكلة التلوث . ان وجود آثار من اى ملوث في العينة النهائية التي تستخدم في مرحلة التقدير النهائية قد تحدث زيادة في نسبة الخطأ كأن تعطى نتائج ايجابية زائفة وقد تؤدي الى فقد حساسية الطريقة والتي تمنع القائم بعملية التحليل من تحقيق الحدود الضرورية للتقدير . التلوث قد ينشأ من البيئة أو من طريقة التحليل .

#### \*\* التلوث من البيئة المحيطة في المعمل

##### Contamination from the working environment

دهانات الرفوف والشموع والدهون الحاجزة والصابون المحتوى على مضادات الجراثيم والرش ضد الذباب والعطور ومواد التجميل جميعها اشياء تزيد من تلوث المعمل وتكون ذات تأثير كبير عندما يستخدم كاشف صائد الالكترونات في جهاز الكروماتوجرافي الغازي . وليس هناك حل حقيقى لهذه المشكلة الا بايقاف استخدام هذه الاشياء .

الشحوم والبلاستيكات واغطية الكاوتشوك والانابيب الكاوتشوك والزيت من الخطوط الهوائية واوانى الإستخلاص واوراق الترشيح والصوف الزجاجى يمكن ان تزيد من تلوث محلول الاختبار النهائى .

يجب تخزين العينات القياسية للمبيدات في غرفة منفصلة عن معمل التحليل الرئيسى . العينات الحقلية وتجهيز العينات وتحليل المستحضرات يجب ان تجرى منفصلة عن معمل تقدير المخلفات الرئيسى وكل منها منفصل عن الآخر .

#### \*\* التلوث من طريقة التحليل المستخدمة

##### Contamination from the procedure being used

تلوث الادوات الزجاجية والحقن واعمدة الكروماتوجرافى الغازى قد تنتج من العينات السابقة . جميع الادوات الزجاجية يجب ان تنظف بالمنظفات وتغسل بعناية ثم تشطف بالمذيب . ويجب ان تتوفر فى المعمل كمية من الزجاجيات لتحليل مخلفات المبيدات . الجواهر الكشافة الكيميائية ومواد الامتصاص ومذيبات المعامل قد تحتوى على مكونات تتداخل مع التحليل . ومن الضرورى ان تجرى عمليات تنقية للجواهر الكشافة ومواد الامتصاص عن طريق التسخين ومن الضرورى استخدام المذيبات المعاد تقطيرها . الماء الغير متأين عليه شكوك والماء المعاد تقطيره يفضل . وفى حالات كثيرة يمكن استخدام ماء الحنفية أو الآبار .

لا يجب السماح باستخدام اى اجهزة تحتوى على ال PVC فى معمل تحليل المخلفات . المواد الاخرى المحتوية على بلاستيك مثار شك ولكن مشتقات PTEE وكاوتش السليكون عادة تكون مقبولة والاخرى تقبل تحت ظروف خاصة والعبوات المحتوية على العينات المخزنة قد تسبب التلوث والعبوات الزجاجية مع الاغطية الزجاجية الخاصة دائماً ما تستعمل . ان طبيعة واهمية التلوث قد تختلف تبعاً لنوع التقدير المستخدم ومستوى مخلفات المبيدات المطلوب تقديرها . والمشاكل المتعلقة بالتلوث والتي ترتبط اهميتها بطرق التقدير التي تعتمد على الكروماتوجرافى الغازى او HPLC قد تكون اقل اهمية اذا تم التقدير بالطرق الاسبكتروفوتومترية والعكس صحيح . مع المستويات العالية من المخلفات فان التداخلات التي قد تحدث من المذيبات وغيرها من المواد تصبح غير مؤثرة معنوياً بالمقارنة بكمية المخلفات الموجودة . بينما يمكن حل العديد من المشاكل باستخدام الكاشفات المتخصصة . اذا لم تتداخل الملوثات مع المخلفات الموجودة فان وجودها قد يصبح مقبولاً .

### \*\* تجنب الفقد Avoidance of losses

#### الفقد خلال التخزين Losses during storage

فى الظروف النموذجية يجب ان تخزن العينات تحت ظروف حرارة معتدلة البرودة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر كما يجب ان تحلل فى خلال ايام قليلة . وتحت بعض الظروف قد تتطلب العينات التخزين لفترة اطول ( 6 - 9 شهور) قبل التحليل وهنا يجب اتخاذ الاحتياطات التالية :

حرارة التخزين تقارب - 20 م عندما يكون انهيار مخلفات المبيدات بفعل الانزيمات منخفضة جداً . واذا كان هناك أية شكوك يمكن مقارنة العينات بتلك المقواة بنفس المبيد والمخزنة تحت نفس الظروف . يجب اعادة تجانس جميع العينات بعد التجمد حيث هناك ميل للماء ان يخرج ويتجمع كبللورات ثلج . وهذه اذا استبعدت ستؤثر على نتائج التحليل . والبدل لتجنب هذا الوضع ان تقسم العينة الى وحدات للتحليل قبل التجميد . يجب الا تسمح العبوات المستخدمة للتخزين ولا السدادات للمادة الكيميائية المحتوية عليها بالتسرب . العبوات لا يجب ان تسمح بالتسرب . جميع العينات يجب ان ترقم بوضوح ببطاقات دائمة وتسجل فى سجل العينات .

## \* الفقد خلال التحليل Losses during analysis

المستخلصات ومحاليل الاختبار النهائية لا يجب ان تتعرض لضوء الشمس المباشر .

### \*\* صلاحية الطرق Validation of methods :

يختلف المجهود الذى يبذل لتحقيق صلاحية الطرق بدرجة مؤثرة . فى المعامل التى تقوم بالاستكشاف الروتينى للمخلفات تبعا لمستويات الدستور او تلك المحددة على المستوى القومى تستخدم طرق قياسية فى معظم الحالات ومن ثم تكون مجهودات الصلاحية اقل ما يمكن . فى جميع المعامل تجرى اختبارات منتظمة عن التأثيرات التى تحدثها الاختلافات فى مصادر توريد الكيمائيات والمذيبات وغيرها . يجب اختبار كفاءة الطريقة عن طريق استرجاع المبيد القياسى الذى يضاف بمستويات مناسبة الى العينة وحدها او فى وجود كل من المواد الوسيطة . يجب دراسة تأثير الضوء والتخزين عند مرحلة وسيطة من خطوات التحليل والحرارة وغيرها على ثبات الجواهر الكشافة والعينات . من الاهمية بمكان تقييم كفاءة نظم التقدير ( مثال ذلك الكروماتوجرافى الغازى والسائل ) من حيث تأثير معدل الانسياب والحرارة .. الخ . وفى المعامل التى يجرى فيها تطوير و / أو تحويل للطريقة السائدة يجب دراسة تأثير بعض العوامل الاخرى مثل تأثير اختلاف حجم العينة ونسب التوزيع .. الخ وكذلك كفاءة ومقدرة الفصل وثبات العمود فى نظم الكروماتوجرافى السائل والغازى وكذلك الاختلافات فى كفاءة نظم اعمدة التنظيف .

### \*\* المحافظة على كفاءة التحليل

#### Maintenance of Over-all Analytical performance

يوجد فى جميع المعامل المعنية بتحليل مخلفات المبيدات حاجة لتقييم كفاءة الطرق المستخدمة فى التحليل بصورة منتظمة على مستوى الحدود المسموح بها tolerance او فى اقل حدود للتقدير .

### \*\* دراسات الاسترجاع Recovery studies :

يجب استرجاع المبيدات من العينات المقواة Spike samples كاختبار شائع لقياس كفاءة الاستخلاص والخطوات التالية ولكن تجدر الاشارة الى ان هذه الدراسات ذات قيمة محدودة . ومعظم الآراء تعول على اجراء الاسترجاع على المخلفات فى حالتها الحقيقية real state اى فى مجموع العينات aged . وتجدر الاشارة كذلك الى ان الطريقة التى تعطى استرجاع مناسب من العينات التى عوملت او قويت باضافة المركبات الاصلية من المبيدات قد تكون غير مناسبة لقياس نواتج التمثيل المؤثرة والتى تتكون خلال الاحتفاظ بالعينة . ويجب ان تتراوح نسبة الاسترجاع من ٧٠ - ١١٠ ٪ بمتوسط يزيد عن ٨٠ ٪ بعد ازالة الشوائب .

## **\*\* اختبار لتحديد دور التداخلات Blank responses of interferences :**

التحليل الدورى والمنظم للأوساط المعروف خلوها من مخلفات المبيدات ذات ضرورة للتأكد من عدم حدوث تلوث .

## **\*\* ثبات المواد القياسية Stability of standards :**

ان الحقن المنتظم للمركبات القياسية خلال تحليل مجموعات العينات تسمح بالتأكد من كفاءة خطوة التقدير . بالاضافة الى ذلك يجب اتخاذ العناية للتأكد من ان المحاليل القياسية للمبيدات لا تتحلل من جراء تأثير الضوء او الحرارة خلال التخزين او تتركز نتيجة لتبخير المذيبات . يجب اتخاذ نفس العناية للتأكد من ثبات المركبات القياسية المرجعية .

## **\*\* تحليل عينات المقارنة Analysis of Check samples :**

من افضل الوسائل لاستكشاف كفاءة طريقة التحليل (أو القائم بالتحليل) هو تحليل عينات مقارنة على فترات منتظمة . وهذه العينات يجب ان تقدم كعينات روتينية بدون اى علامات أو توضيحات تدل على طبيعتها .

## **\*\* الاشتراك فى دراسات مشتركة / اختبارات الحلقة**

### **Participation in collaborative studies/ring tests**

تنظم مختلف الهيئات القومية والدولية دراسات مشتركة على طرق خاصة أو / و اختبارات الحلقة على مواد وسيطة خاصة . وهذه الدراسات تقدم اسلوب نموذجى فى المعامل لتقدير كفاءتها الخاصة . واذا كان فى الامكان تؤخذ عينات مشتركة توزع بشكل روتينى حتى لا يضطر القائم بالتحليل لعمل جهد خاص مما قد يفقد العينات صلاحيتها فى الكشف عن كفاءة المعمل .

## **\*\* الاختبارات التأكيدية Confirmatory tests :**

بالنسبة للاختبارات الروتينية عندما يكون مدى القيم الناتجة على الاقل ولحد معين معروفة قبل اجراء الاختبارات لذلك لا يكون للاختبارات الروتينية اية اهمية . وفى حالة ما اذا كانت هناك شكوك فان صلاحية النتائج تكون فى حاجة للاختبارات تأكيدية . وهذه الاختبارات يمكن ان توضع تحت عدد من السبل مثال ذلك :

- استعمال الفصل الجزئى بالمذيبات مثل قيم « أ »

- استعمال اعمدة الكروماتوجرافى الغازى المتعددة . وبالرغم من ان هذا الاسلوب مستخدم على نطاق واسع الا ان قيمته محدودة لأنه فى جميع الحالات تكون اساسيات الطريقة

الكروماتوجرافية متماثلة .

- استعمال طرق كروماتوجرافية مختلفة . فى حالات عديدة يمكن تأكيد النتائج التى تحصل عليها من الكروماتوجرافى السائل ذى الكفاءة العالية HPLC . وكلاهما له مميزات واضحة تفوق الكروماتوجرافى الغازى فى بعض الحالات خاصة اذا كان التحليل يتضمن مواد غير ثابتة حراريا . ويقدر الامكان يفضل ان تجرى الاختبارات التأكيديّة بدلا من الاعتماد الكلى على كفاءة اعمدة الكروماتوجرافى الغازى كطريقة للتعرض .

- استعمال كاشفات مختلفة .

- استعمال طرق التحول الكيمياءى derivatisation . هناك طرق عديدة وكتيبات متوفرة عن انواع التحولات الكيمياءية التى يمكن عملها . ومن الطرق المشتركة استخدام الاشعة الفوق بنفسجية لتغيير التركيب الكيمياءى للمركب تحت الدراسة .

- الكروماتوجرافى الغازى مع اسبكترومترى الكتلة GC-mass spectrometry من اكثر الطرق شيوعا فى المعامل جيدة التجهيز ولكنه غير متوفر فى غالبية معامل تحليل المخلفات .

- طرق الفصل الكروماتوجرافى الغازى السائل الاولية وهى تعطى تعريف عن مكونات المخلفات حيث انها تعتمد على مواصفات المخلفات الموجودة .

مصادر الأخطاء المسئولة عن اختلاف بيانات المخلفات :

#### Sources of error which contribute to variability of residue data.

الطريقة العملية لتقدير تركيز المخلفات عبارة عن سلسلة متتابعة من الخطوات والخطأ المنتظمة والعشوائية والتي قد تحدث مع كل منها . الخطوات النموذجية التى تحدث بعد استقبال العينة فى المعمل هى بالترتيب :

- |                |                 |
|----------------|-----------------|
| sub-sampling   | - تجزئ العينات  |
| extraction     | - الاستخلاص     |
| clean-up steps | - خطوات التنظيف |

## التحليل بما فيها تجهيز واستخدام المحاليل القياسية (Analysis (standard solutions)

Confirmation

- التأكيد

Calculation

- الحساب

ان العمليات التي تجرى على العينات الاصلية هي نفسها التي تجرى على العينات المجزأة بمعنى ان كل جزء أو قطعة من العينة يجب ان يكون لها نفس الفرصة المتاحة لعينة التحليل . من الاهمية أخذ عينة مجزأة ( تحت عينة ) ذات حجم مناسب . عن طريق الطرق الحديثة اصبح في الامكان تحليل عينة صغيرة جدا ومع هذا يعتبر هذا التحليل ذو قيمة عملية قليلة . طرق أخذ عينات مجزأة ممثلة موجودة في دوريات تحليل مخلفات المبيدات المنشورة في دول عديدة ومنها Pesticide analytical manual of the US food and drug administration وفيها كل تفصيلات الاختبارات المشتركة .

يمكن تقسيم طرق الاستخلاص الى نوعين الاول الذي يستهدف ازالة كل المخلفات من العينة حيث يؤخذ كمية كبيرة من المادة النباتية في المحلول والثانية تحاول ازالة مخلفات معينة بالاختيارية وهذا يستدعي مجهودات لتقليل تركيز المواد المتداخلة وهي تسمح بجعل كفاءة استخلاص المخلفات غير كمي . وبوجه عام يفضل الاختيار او القسم الاول خاصة مع المبيدات التي تمتص او تتركز في اجزاء خاصة من المواد الغذائية او التي تنهار الى مركبات ذات صفات طبيعية مختلفة .

ان الدراسات التي تستهدف تحقيق استخلاص كامل لمخلفات المبيد من الوسط الموجود فيه يجب ان تكون جزء اساسي وهام عند تطوير الطريقة المناسبة للتحليل . يمكن تقدير درجة كفاءة استخلاص المخلفات عن طريق الاستخلاص من العينات الميدانية Weathered residues الناتجة من استخدام المبيد على المحصول النامي بطرق تزيد من البساطة . ويمكن اجراء التطبيق بالمركب المشع او غير المشع . استخدام المركب المشع radio-labelled ذات ميزة حيث يمكن تقدير كل المخلفات واي مادة مشعة باقية بدون استخلاص مع اى طريقة خاصة يمكن الكشف عنها . بالاضافة الى ذلك يعنى وجود المادة المشعة ان نواتج التكسير يمكن تعريضها وتقدير كفاءة استخلاص مخلفاتها . وعلى العكس فان المركب الغير مشع وضعت له افتراضات مؤداها ان معظم الطرق تزيل المركب تماما وان المذيبات والطرق الاخرى تقارن به كأساس .

بالنسبة للمركبات التي يصعب إستخلاصها مثل المخلفات المنقولة في الجذور تكون العوامل المؤثرة هي المذيب المناسب والتلامس الكافي بين المذيب والمخلفات وكذلك المكون القطبي اذا كان مخلوط المذيب يحرق المخلفات ويحتمل الحرارة .

اذا استخدمت طرق للاستخلاص الكمي فان خطوات التنظيف المتتالية قد تؤخذ في الاعتبار وهذا هو الجزء الذي يستغرق معظم وقت طريقة التحليل حيث احتمال حدوث اخطاء معروفة كبير . ومن الاهمية بمكان عند هذه المرحلة اجراء تحليل عينات لتقدير الاسترجاع في كل مجموعة

تقدير للتأكد من حدوث اى فقد .

تحدث الاخطاء خلال مراحل متعددة من التحليل الخاص بتقدير المخلفات وفي خطوة التقدير نفسها . وعلى سبيل المثال مع الكروماتوجرافى الغازى فان اساس معظم طرق تقدير المخلفات يتمثل فى حجم من مستخلص العينة بمحقق ذات نسبة خطأ عشوائى قليل . والتى يمكن تصحيحها اذا استخدم نفس الحجم من المحاليل القياسية عند المعايرة . وربما يكون اكثر الاخطاء خطورة تلك التى تحدث فى الطرق الكروماتوجرافية لان المواد الموجودة فى المستخلصات co-extracted ذات صفات متماثلة لتلك المميزة للمبيد تحت الدراسة من حيث مواصفات الفصل Retention characteristics تحت نفس ظروف عملية التقدير . وهذا التداخل يعنى ان اى قمة منحنى peak موجودة عند زمن الفصل الصحيح قد تكون ممثلة للمبيد او تمثل المواد المتداخلة او مخلوط من الاثنين . لذلك فان كمية المبيد المقدر من اى قمة منحنى منفردة على الكروماتوجرافى دائما تمثل اقصى مستويات ممكن للمخلفات المقاسة تحت هذه الظروف وليس من الضرورى ان تمثل التركيز الحقيقى للمبيد .

من مصادر الخطأ التقليدى فى تحليل المستخلصات تجاهل نقاوة المادة القياسية المستخدمة فى التحليل وتصحيح تركيزات المحاليل الاولية والمستخدمه فى الطريقة . ليس مطلوباً ان تكون المواد القياسية المستخدمة فى تحليل المخلفات انقى ما يمكن ولكن المطلوب ان تكون النقاوة معروفة كما يكون ثبات المركب معروفاً تحت الظروف التى سيخزن فيها . وهذا حقيقى كذلك فى حالة المحاليل القياسية حيث يجب ان يكون ثباتها معروف كما يجب تجديدها واحلالها على فترات منتظمة .

### التأكد Confirmation :

يجب ان تبنى الطرق التأكيدية على الاقترابات والطرق التى تختلف بقدر الامكان عن طريقة التحليل الاساسية فى الاساسيات الطبيعية والكيميائية . لذلك فان وقت الفصل على وسط ثابت آخر فى جهاز الكروماتوجرافى الغازى السائل GLC يعطى بعض التأكيدات ولكنها طفيفة حيث ان العديد من المركبات لها درجة عالية من الارتباط بين فترات الفصل على الاوساط المختلفة . وهناك طرق تعطى تأكيد واضح فيما يتعلق بتعريف المركب مثل طيف الكتلة . وهناك طريقة اخرى تعتمد على تحويل المبيد الى احد المشتقات التى تناسب الفصل الكروماتوجرافى اللاحق والعديد من طرق التحويل نشرت فى الحقبة الماضية .

### الحساب Calculation :

فى الدراسات المشتركة وجد انه عندما يقدر تركيز المخلفات من صور ضوئية للخريطة الكروماتوجرافية المتحصل عليها من التحليل تكون دقة النتائج فقيرة بدرجة تثير الدهشة . ان وضع خط اساس مقبول acceptable base-line والتصحيح الخاص بالمواد المتداخلة (ذات القمم الصغيرة) يبدو انها تجرى فى ظل اختلافات واسعة تبعاً لإختيار الفرد . هذا الاتجاه بسيط ولكن هناك حسابات اكثر صعوبة فى الاصل مثل تعريف مخاليط قمم المنحنيات العديدة التى ظهرت

على الكروماتوجرام كما في حالة الكلوردان . ان الحساب بالنسبة للمركب القياسي الخارجى قد يعتمد على المساواة normalisation (اذا كان ذلك ممكنا) او على واحد أو اثنين من القمم او على وقت الفصل الطويل او القسم الخاصة بالعينات الغير ميدانية أو بالمقارنة مع المنتج التجارى . كل هذه الحسابات تعطى نتيجة مختلفة وكل منها يمكن اعتباره صحيحا .

على القائم بالتحليل ان يقرر ما اذا كان سيستعمل عامل التصحيح لتركيز المخلفات المحسوب تبعا للإسترجاع خلال مراحل التنظيف والتقدير . فى تجارب الإسترجاع recovery التى تجرى جنباً الى جنب مع العينات المختبرة فان المبيد المضاف يمكن إسترجاعه بشكل كمي . اذا عمل حساب الأخطاء العشوائية التى تحدث فى اثناء التنظيف والتحليل يمكن اعتبار الإسترجاع كميًا اذا كانت النسبة الموجودة تقع بين ٧٠ - ١١٠ ٪ من تلك التى اضيفت فى البداية . اذا كان الإسترجاع اقل من ذلك ولكنه دقيق بناء على تجارب متعددة يمكن استخدام التصحيح الخاص بالإسترجاع . اذا كان الإسترجاع منخفضاً ومتغير يجب فحص خطوات الطريقة لمعرفة بعض العوامل الغير مرغوبة والتى تحدث فقداً غير منتظماً .

التصحيح بالنسبة للعينة القياسية الخالية من المبيد Blank يعتبر سؤالاً صعباً فى مجال تحليل المخلفات . من غير المقبول خصم تركيز المخلفات الظاهرى apparent فى العينة الغير معاملة (اذا كان هناك عينة غير معاملة) من التركيز فى العينة المعاملة . هناك اعتباران ، فى حالة واحدة فقط اذا كانت قمة منحنى الفصل فى الكروماتوجرام الخاص بالعينة الغير معاملة ترجع الى التداخل من جراء مادة موجودة فى المستخلص co-extracted يكون السؤال هل يمكن التصحيح بال-sBlank . بالرغم من صعوبة تأكيد ذلك خاصة انه ليس مستغرباً ان تحتوى عينة المقارنة على تركيز صغير من المبيد من جراء انحراف المبيد من مكان المعاملة أو تلوث العينة . اذا كانت قمة الفصل فى كروماتوجرام العينة الغير معاملة كما هو فى الوضع الحقيقى متسببة بالمبيد لا يجب اجراء تصحيح باستخدام عام الـ Blank .

### الاصطاء Errors :

الاختلاف فى النتائج الخاصة بمخلفات المبيدات فى العينات قد تنشأ من عدد كبير من العوامل الغير مرتبطة ببعضها وكل منها قد يساهم فى احداث خطأ عشوائى او غير عشوائى او كلاهما معا . يمكن حساب الخطأ العشوائى الكلى من الأخطاء الفردية عن طريق قانون تزايد الاخطاء Law of propagation of errors حيث ان التباين الكلى يساوى مجموع الاختلاف الناتجة من العوامل الغير مرتبطة ( التباين = مربع الانحراف القياسى ) .

الخطأ العادى Systematic لأى طريقة يحدد دقة النتائج أو مدى قرب النتائج من القيم الحقيقية وكلما زاد الخطأ كلما قلت دقة الطريقة وكلما بعدت عن النتيجة الحقيقية . ان تجارب الإسترجاع تعتبر مقياس للخطأ العادى (مؤكداً ان الطريقة تحقق استخلاص كمي نظراً لأن تجارب الإسترجاع لا تقيس الأخطاء فى عملية الاستخلاص) . فى معمل التحليل معروف الخبرة فى تحليل مخلفات المبيدات والذى يستخدم طرق صالحة ومناسبة فان الانحراف عن قيمة الإسترجاع

الكلى ١٠٠٪ فى متوسط مجموعة من تجارب الاسترجاع عادة تقل عن ١٠٪ . لذلك يمكن القول ان العديد من طرق تقدير المخلفات الشائعة الاستخدام والمشاركة تكون بالضرورة كمية .

من المكونات الاخرى للخطأ الكلى ما يعرف بالخطأ العشوائى random error وهو يحدد دقة نتائج اى طريقة وكذلك قربها من اى طريقة اخرى . وكلما زاد الخطأ كلما افتقرت الدقة وبعد النتائج بعضها عن الاخر . المقاييس العادية للخطأ العشوائى هى الانحراف القياسى والانحراف القياسى النسبى ( نسبة الانحراف القياسى الى المتوسط ) . ان قياس الخطأ العشوائى فى معمل ما فى حالة قيام متخصص واحد بالتحليل والحصول على نتائج متتابعة عند استخدام نفس الجهاز وتحت ظروف تشغيل ثابتة على مادة اختبار متماثلة يسمى « تكرارية الطريقة Repeatability of the method » . بالنسبة لطرق تقدير المخلفات الشائعة الاستعمال والمقبولة بناء على الدراسات المشتركة يعبر عن تكرارية الطريقة على اساس الانحراف القياسى النسبى بالقيمة القصوى واحد . وهذه القيمة تتحقق مع العاملون ذوى الخبرة الكبيرة والعاملون فى معمل جيد التجهيز مع استخدام طرق مناسبة فى حدود التركيزات التى يكشفون عنها .

### تدوين النتائج Reporting results

يعتمد هذا الجزء من تحليل مخلفات المبيدات بدرجة كبيرة على متطلبات الجهات المعنية بالتحليل ومن الصعب وضع قواعد صارمة لتدوين البيانات والنتائج او حتى عن الدقة المطلوبة . ومن المتفق عليه ان كلا من القوائم بالتحليل ومن سيقوم باستخدام معلومات تحليل المخلفات يكونا على رضاء تام بقدرات الطرق المستخدمة وتمثيل النتائج والبيانات التى تسفر عنها قبل بداية العمل . يعتمد صلاحية تمثيل البيانات الخاصة بالمخلفات على المعلومات المتاحة عن كيفية تأثير العوامل المختلفة ودورها فى اختلاف النتائج . ومن ثم فان عدد التحليلات يجب ان تجرى لتوضيح مدى الخطأ الموجود كما يجب حساب الانحراف القياسى .

يجب ان تشمل جميع بيانات التحليل الناتجة من العينات ما يتعلق بالمركب الاصلى ونواتج التمثيل وليس مجرد ملخصات او ارقام متوسطات . كما يجب توضيح كيفية حساب المخلفات وسبل التعبير عنها .

فى حالة الضرورة يجب كتابة مذكرات توضيحية تشرح اسباب التفاوت فى النتائج . فى معظم السلع يجب التعبير عن مخلفات المبيدات ونواتج تمثيلها على اساس المركب الكلى كما هو مسوق تجارياً . او كما هو مجهز للتسويق ومثال ذلك الخضروات بدون الاوراق الخارجية او الخضروات الجذرية بعد ازالة الاجزاء الهوائية ... الخ .

يجب ان تعضد بيانات المخلفات بواسطة :

١ - وصف كامل وشامل او الاشارة لطريقة التحليل المستخدمة بما فيها الاجهزة والجواهر الكشافة .

- ٢ - بيانات عن تخصص الطريقة المستخدمة .
- ٣ - بيانات عن حدود التقدير فى الطريقة المستخدمة على السلعة المعينة .
- ٤ - بيانات كافية عن الاسترجاع على مستويات محددة ذات صلة بتلك التى توجد فى الواقع العملى .
- ٥ - قيمة العينة الغير معاملة (المقارنة ) والانحراف القياسى الخاص بها بما فيها عدد العينات التى بنى على اساسها الانحراف القياسى .
- ٦ - توضيح ما اذا كانت النتائج تعرضت للتصحيح ام لا بناء على ( المقارنة غير المعاملة ) او معدل الاسترجاع أو كلاهما .
- ٧ - توضيح كافى عن المعاملات السابقة لخطوات التحليل والتى اجريت على العينة مثل الغسيل والتشهير والتخلص من التربة أو اى طريقة تجهيز حدثت قبل التحليل . كل هذا يجب ان يذكر عن كمية مخلفات المبيد الموجودة .

#### FURTHER READING

#### قراءات اضافية

- Burke, J., and McMahon, B. "Analysis of Food for Residues of Pesticides", FDA By-Lines, No. 4. January 1977.
- Cochane, W.P., Whithey, W. The Canadian Check Sample Programme on pesticide Residue analysis : Reliability and Performance. Pesticide Residues, 1979, Pergamon Press.
- Car, M. Internal laboratory Quality Control in the Routine Determination of Chlorinated Pesticide Residues. Pesticide Residues, 1979 pergamon Press.
- Telling, G.M. Good Analytical Practice in Pesticide Residue Analysis. Proc. Analyt. Div. Chem. Soc. Jan. 1979.
- "Guidelines on Analytical Methodology for Pesticide Residues Monitoring", Federal Working Group on Pest Management, Washington, D.C. 20460, June 1975.
- Sherma, J. "Manual of Quality Control for pesticides and Related compounds in Human and Environmental Samples", USA Environmental Protection Agency, EPA 600/1 76 017. February 1976.
- "Pesticide analytical Manual", Volume 1, US Department of Health, Education and Welfare, food and Drug Administration.

تقرير عن تجربة تحليل مخلفات المبيد - الجزء الثاني (B) الخاص بالتحليل  
الشخص او الاشخاص المسئولون عن التحليل :

.....

\* تعريف العينة Identity of sample :

المحصول السلعة	تعريف العينة او العدد
المبيد أو المبيدات المستخدمة على العينة أو السلعة	

\* ظروف ومعاملات العينة أو العينات Condition and treatment of sample :

تاريخ استلام العينة أو العينات في المعمل	تاريخ أو تواريخ التحليل
طريقة التخزين وظروف العينة أو العينات جزء العينة أو العينات التي تحلل	

\* التحليل Analysis :

طريقة التحليل ( او المرجع ) أو / و التحويرات الاستخلاص : التنظيف طريقة التقدير والتعبير عن المخلفات الاسترجاع حدود التقدير	
--	--

\* النتائج Results :

معدل الجرعة الفترة من المعاملة وحتى اخذ العينات المخلفات * ( بدون تصحيح للاسترجاع أو المقارنة ) المقارنة ( بما فيها الانحراف القياسى )	
---	--

أى معلومات اخرى مثل ثبات المخلفات تحت ظروف التخزين

\* على صورة متوسطات او مدى او عدد التحليلات .

## رسم تخطيطى لمراحل تحليل المبيدات

### Schematic flow diagram for pesticide analysis

فى الغالب يكون وصف طريقة تقدير مخلفات المبيد طويلا ومعقدا نظرا لأنه يشتمل على العديد من الخطوات المتتابعة منذ بداية الإستخلاص وحتى التقدير والتأكد . ومن الناحية العملية يصعب تمييز النقطة أو الخطوة المتميزة من خلال التفاصيل التجريبية العديدة وصعوبة متابعة الفصلات الكثيرة والخلطات العديدة . ومن هذا المنطلق يصبح من الأهمية بمكان وجود اسلوب مختصر واضح لطريقة التحليل . والاشكال التخطيطية لمراحل التحليل المتتابعة Schematic Flow Diagrams تستخدم على نطاق واسع فى مجال الالكترونييات وتكنولوجيا الكيمياء وغيرها من فروع المعرفة ولكنها لم تستخدم بعد فى الكيمياء التحليلية بالرغم من النشرات الخاص بهذا الموضوع .

### الاحتياجات والمتطلبات Needs and Requirements

تحقق الرسوم التخطيطية لتحليل المبيدات بعض المتطلبات الاساسية والضرورية :

- أ - يجب ان تمثل طرق التحليل بالاساسيات وليس بنوعيه الاجهزة لأنها تتغير مع التقدم التكني .
- ب - يجب ان توضح خطوات الفصل خطوات التجزئة والعزلات Fractionations و Isolation وغيرها والتي يجب ان توضح طبيعة المواد المساعدة مثل المذيبات بالاضافة الى مكونات العينة .
- ج - مسارات النقل والانسباب يجب ان توضح وبتكامل بقدر الامكان .
- د - قواعد عمل خريطة العمل يجب ان تكون دقيقة بقدر الإمكان حتى يمكن استبعاد الاستنتاجات الخاطئة ولكنها تسمح كذلك باختيار اى الطريقتين اما التفصيلات او الاختصارات ..
- هـ - يجب ان تكون الرموز من عناصر بسيطة ما امكن تكفى لتسهيل التذكرة كما تكون سهلة الرسوم .

وبناء على هذه المعايير الخمسة وضعت المفاهيم التالية فى عام ١٩٦٠/٦١ باستخدام بعض العناصر الاساسية الموجودة فى النماذج القياسية الالمانية الخاصة بتكنولوجيا الكيمياء (DIN 7091) وتستخدم هذه الرسوم فى العديد من المجالات دون الحاجة لاجراء تغييرات ضرورية كما ثبت ضرورتها وملائمتها للعمليات الخاصة بالتحليل فى المعمل .

## الرموز والقواعد : Symbols and Rules

جميع العينات الاصلية والعينات الصغيرة Subsamples والفصلات Fractions تمثل بمثلثات وجميع طرق التحليل بمربعات ، جميع مساحات المادة تمثل بالاسهم (شكل ١) . عمليات التحليل توصف ببعض العناصر الاضافية التي يمكن ان تدمج بطرق عديدة ( شكل ١ رقم ٤ - ١٠) . الخط الرأسى يمثل الفصل الطبيعى لوسطين موجودين والقسمين الناتجين فى المربع يمثلا الوسطين والتي يمكن وصفهما بالعناصر S (I, 9) . لو تكون الوسطين بوسائل اخرى للفصل الجزئى يوصف النظام بخط افقى بعلامات متقاربة للوسطين . ويستخدم القطر لوصف جميع التفاعلات الكيميائية كما يستخدم ايضا الرمز S (I, 9) . ومن النادر ان تستخدم الرمزين الاخيرين منفردين ولكنهما يستخدمنا غالبا مع بعضهما او مندمجين مع رمزين آخرين . ويرمز للوسط المتحرك بنصف سهم ، والخط المزدوج يرمز الى وجود مواد اضافية التي تساعد فى الفصل كما فى حالة المذيب او التفاعل الكيميائى مع جواهر كشاف .. وفى النهاية توصف جميع القياسات بشكل ثمانى الاضلاع يزود ايضا بالكمية المقدرة ووحدتها والاختصارات الشائعة لها .

الاساسيات الضرورية لأساليب الفصل الحديث يمكن ان توصف بوضوح بدمج بعض العلامات والرموز (شكل ١ رقم ٢ ، ٦ ، ٧ ، ٨ ، ٩) وبطريقة تجعل المدخلات والمخرجات الخاصة بمادة التحليل واضحة كأشياء مرئية فى خريطة التحليل Flow sheet . ولعمل تفرعات وتوصيلات بين العمليات المختلفة تستخدم علامات مناسبة لتوضيح التشابك والارتباط بين العمليات كوحدة متكاملة (شكل ١ رقم ١١ ، ١٢) .

وليكن معلوما ان القواعد والرموز السابق الاشارة لها اجبارية والرسم التخطيطى المقترح يمثل الهيكل الاساسى لاي حالة ويمكن استكمالها وازافة عناصر اخرى .. مثال ذلك استخدام الضغط الزائد او التفريغ ويسمح كذلك باية تفسيرات شقوية عند الحاجة .

## الاستخدامات Application :

القواعد الخاصة بعمل الشكل التوضيحي لطريقة التحليل تعطى الفرصة للاختيار بين التفصيل والاختصار وهو يفيد فى اغراض مختلفة داخل معامل التحليل .

### \* اسلوب وصف العمل داخل المعمل Procedure descriptions for lab. work

فى العمل اليومى يلعب الرسم التوضيحي دور التذكرة المختصر لحظة العمل خاصة ما يتعلق بحجم العينات والفصلات والقياسات وغيرها (شكل ٢) . ويحتوى الرسم كذلك على قائمة مرئية ومسللة زمنيا للاجهزة ( الأقماع - المرشحات .. الخ) والكيميائيات المطلوبة ( مذيبات .. جواهر كشاف .. وغيرها ) فى خطوات متتابعة للتحليل .

### \* تمثيل الطرق البديلة Presentations of alternative methods

في بعض الاحيان تكون طرق تحليل المبيد معقدة وتمثل مشكلة نظرا لأن الطريقة المناسبة تعتمد على طبيعة العينات وتوفير الجهاز المناسب وغيرها من العوامل الأخرى . يمكن تمثيل الطرق البديلة في رسم تخطيطي يستخدم فيه وسائل معينة مثل الرموز والعلامات الخاصة بقرار معين او حذف جميع الخطوات ذات الأهمية القليلة (شكل ٣) . وهنا توضح خطوات التحليل الضرورية بوضع خط تحتها ومن ثم تصبح نقاط القرارات الهامة والمؤثرة واضحة تماما .

### \* نماذج الطرق الآلية Flow patterns of automated methods :

التدفق المستمر للمادة خلال النظم الآلية مثال جهاز التحليل الذاتي (R) Auto analyser غالبا يحدث سوء فهم . لذلك فان نموذج الانسياب مع التأكيد على معدلات الانسياب تساعد في توضيح وفهم الاسلوب الخاص بالتحليل (شكل ٤) .

استحدثت اسلوب الشكل التخطيطي او انسياب خطوات التحليل لتسهيل مهمة القائم بالتحليل في عمله اليومي وهو يحقق المتطلبات والمعايير التي ذكرت من قبل والرموز والقواعد قابلة للتغيير والاجتهاد مع تقدم التقنيات الخاصة بالتحليل .

ومن الافضل ان توضع الاشكال الأربعة كما هي وباللغة الانجليزية .

GENERAL SYMBOLS

- 1  Samples subsamples fractions
- 2  analytical operations
- 3  transport pathways flows

SPECIFYING ELEMENTS FOR ANALYTICAL OPERATION

- s. i. g solid, liquid, gaseous phases
- 4  solid surface
- 5  physical phase separation
- 6  two phase partition
- 7  chemical reaction
- 8  mobile phase
- 9a  additional auxiliary substances involved for separation
- 9b  or for reaction
- 10a  measurement of a quantity A
- 10b  or a quantity with unit (a)
- 10c  or of a relationship X

some other examples for further combinations of symbol elements

-  filtraion
-  head space analysis
-  pyrolysis
-  distillation
-  l/l - extraction
-  derivatization
-  PH value
-  weighing in grams
-  UV sepctrum
-  gas/liquid chromatography
-  distillation with re'lux
-  countercurrent partition

SYMBOLS FOR THE NETWORK OF FLOWS

- 11A  temporary node  fractionation e.g. from liquid chromatography
- 11b  fixe node  continuous addition. e.g. of a reagent
- 12  decision node  different handling . e.g. according to other substances present

Fig. 1. Construction of symbols from 12 basic elements and examples of application.

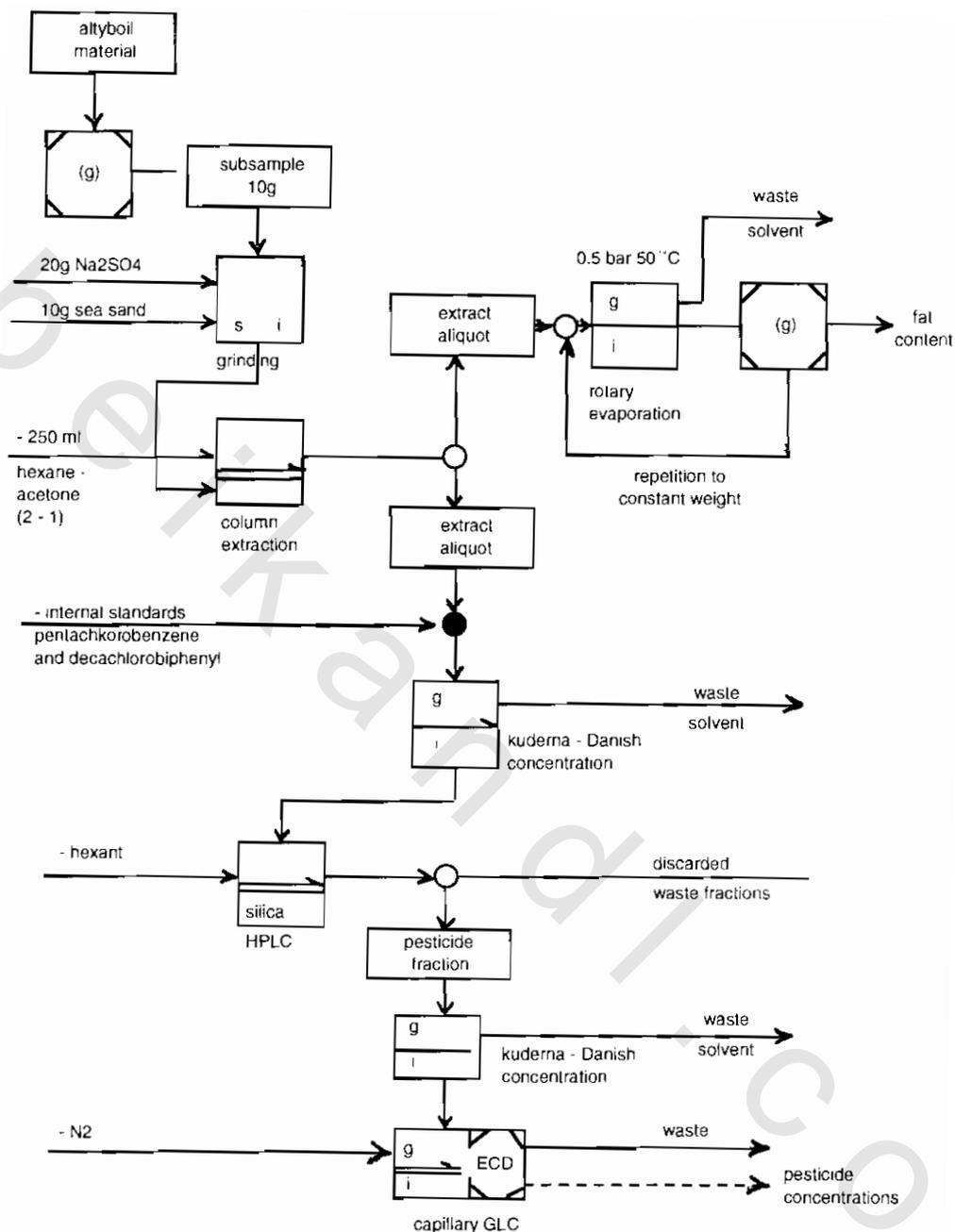


Fig. 2. Example of a procedure description with details for laboratory work : Analysis of lipophilic organochlorine pesticides in fatty biological material.

تحليل المبيدات الكلورينية العضوية المحبة للدهون في المواد الحيوية .

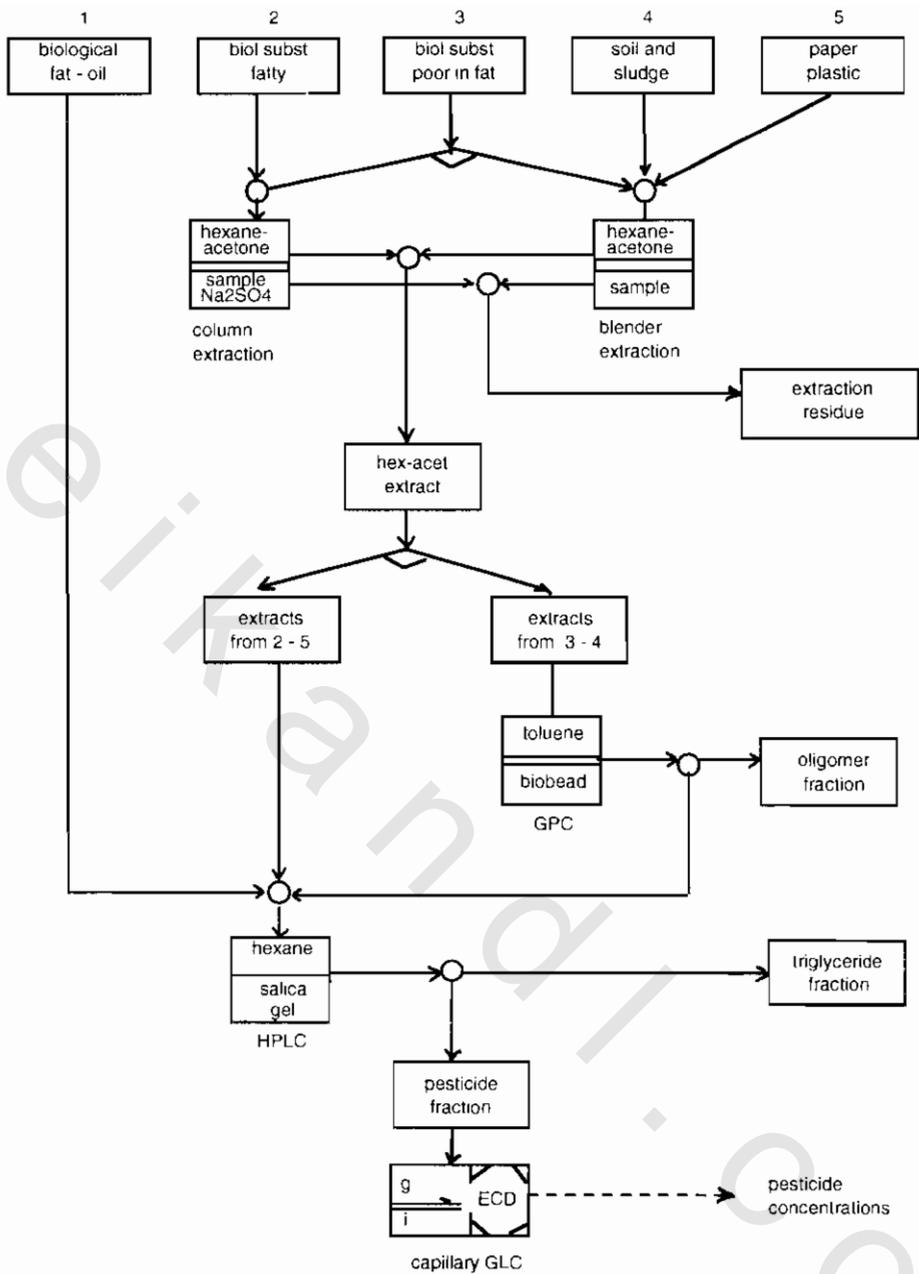


Fig. 3. Example of a summarizing presentation of alternative methods : Analysis of organochlorine pesticides in different sample materials. (Steps of minor limportance omitted).

مثال يلخص إستعراض الطرق البديلة

تحليل المبيدات الكلورينية العضوية في مختلف الأوساط (ثم حذف الخطوات قليلة الأهمية)

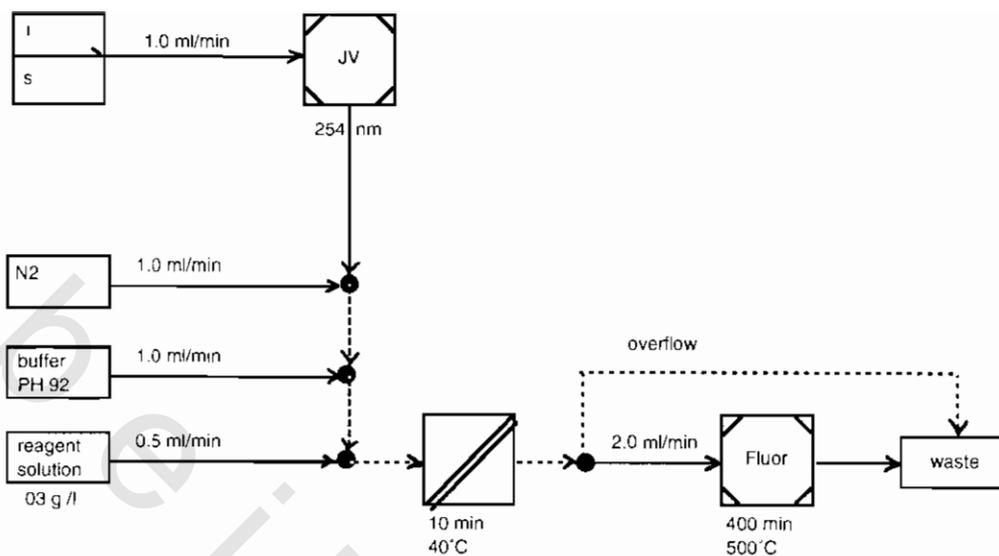


Fig. 4. Example of a flow diagram for automated methods :  
 Post-column reaction of anilines with fluorescamin for HPLC.  
 (Dashed line : air-segmented flow)

مثال توضيحي للطرق الآلية

تفاعل ما بعد العمود للأنيلاز مع الفلورسكامين لجهاز الكروماتوجرافي فائق المقدرة  
 (الخط المنقط المتقطع يمثل إنسياب حلقات الهواء)