الفصل الثالث عشر

– الكروماتوجرافى الغازى والغازى السائل .

* مقدمـــــة .
* اساسيات الكروماتوجرافى الغازى والغازى السائل .
* المكونات الاساسية لأجهزة الكروماتوجرافى الغازى .

أولا : مجموعة الغاز الحامل .

ثانيا : وحدة الحقن .

ثالثا : الاعمدة والفرن .

١ – مواصفات العمود المناسب .

٢ – العوامل المحددة لكفاءة العمود .

٣ – تجهيز العمود .

٤ – تهيئة العمود .

٥ – تقويم العمود .

رابعا : خطوات التشغيل والحقن .

خامسا : الكشافات :

١ – كشاف التوصيل الحرارى .

٢ – كشاف التأين باللهب .

٣ – كشاف صائد الالكترونات .

٤ – كشاف التنقيط الالى الدقيق .

٥ – كشاف اللهب الضوئى .

٦ – كشاف التأين باللهب القاعدى .

سادسا : المكونات الالكترونية الاساسية .

سابعا : تحضير المشتقات .

ثامنا : التحليل الوصفى .

تاسعا : التقدير الكمى

obeikandi.com

obeikandl.com

الكروماتوجرافي الغازى والغازى السائل

Gas Chromatography and Gas liquid Chromatography

مقدمة :

كما سبق القول شاع استخدام الكروماتوجرافى الغازى بصورة كبيرة فى مجالات عديدة مثل البيئة والمبيدات وهى سريعة ودقيقة وتفيد فى فصل المخاليط والتقدير النوعى والكمى وشاعت الآن الكشف المتعدد للمخلفات multi residue . اساس هذه الطريقة سرعة سريان سائل او غاز ويمكن التفرقة بين المركبات على اساس فرق الهجرة خلال منطقة مساحية ادمصاصية ويعتمد على فصل المكونات المبخرة اى فى الصورة الغازية والموزعة بين الوسط الثابت وهو مادة العمود والوسط المتحرك وهو الغاز الخامل . ليكن معلوما ان الوسط الثابت فى جهاز الكروماتوجرافى الغازى السائلى GLC عبارة عن سائل غير متطاير موزع على المادة الصلبة الجافة . يمكن تشبيه طريقة الفصل الكروماتوجرافى الغازى بطريقة التقطير الجزئى حيث يقوم عمود الفصل اللونى بعمل وحدة التقطير .

يمكن حساب الحجم من الغاز اللازم لاخراج المركب وتوصيله الى وحدة الكشف والذى يطلق عليه Retention volume من المعادلة : VR = TRFR .

TR = الوقت اللازم مروره من وقت حقن العينة وحتى رسم قمة المنحنى وهى اختصار Re-tention time أو وقت الاحتجاز .

FR = معدل الانسياب Flow rate اى سرعة سريان الغاز الحامل وهو يقاس بمقياس الضغط ودرجة الحرارة .

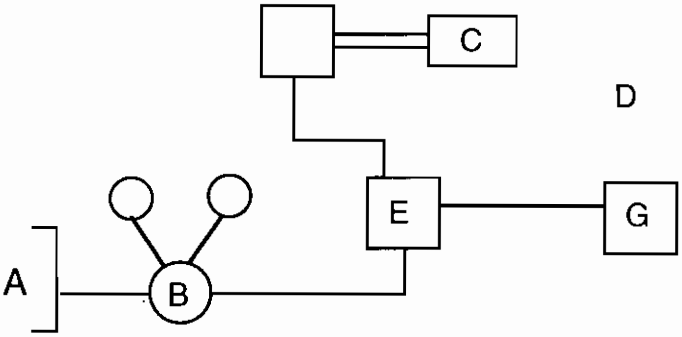
* اساسيات الكروماتوجرافى الغازى والغازى السائل :

تحقن العينة فى فتحة الدخول (C) فى الرسم التوضيحى حيث تكون الحرارة مرتفعة ومضبوطة تبعا للمادة أو المواد المراد فصلها والكشف عنها حيث تقابل الغاز الحامل الساخن الداخل من المخزن (A) خلال منظم الضغط (B) ويقوم الغاز الساخن بحمل العينة خلال عمود الفصل اللونى (D) والمواد المفصولة تكشف بواسطة الكشاف (F) حيث تسجل النتائج على ورق خاص يمكن باستعمال التجميع التجريبى للغاز الناتج عن النقطة (G) اجراء عمليات تحليل اخرى للتأكد من المواد المفصولة .

---

* لقدم استرشدت بمحاضرات الزميل المرحوم أ . د. عبد المطلب شعبان استاذ المبيدات بكلية الزراعة جامعة عين شمس . والزميل أ . د . عبد السلام حسين قنصوة « رئيس قسم وقاية النبات » بكلية الزراعة جامعة عين شمس .

obeikandl.com



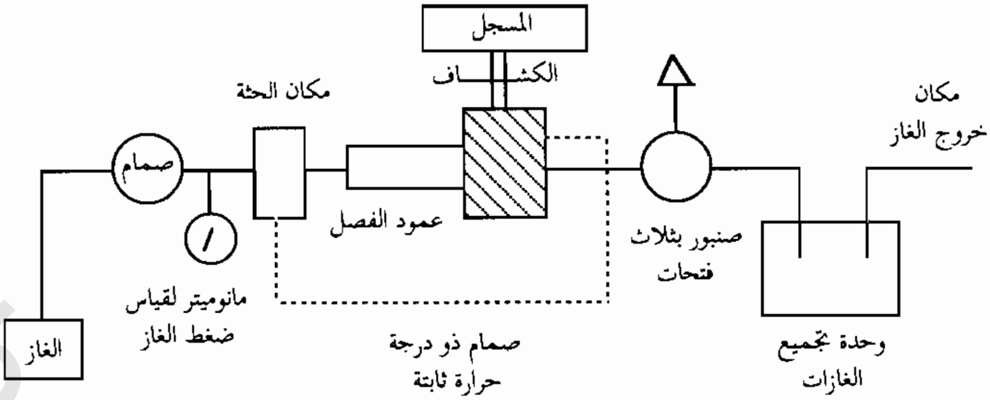
يطلق على الغاز الحامل الخامل الوسط المتحرك وهو يتدفق بمعدل سريان مضبوط من خلال منظم الضغط خلال عمود الفصل المعبأ بمادة صلبة مدعمة محمل عليها الوسط السائل او الثابت . يتم توزيع مكونات العينة بين هذين الوسطين بدرجات مختلفة وتبعا لمعامل التوزيع Partition Coefficient ويعتمد لحد كبير على درجة الحرارة وبعد تجزئ مكونات العينة يحدث الانتشار والانتقال لمسافات تتوقف على كتلة كل مركب وفى النهاية تخرج المكونات من العمود الى الكشاف ويعرف كل مركب بمعيار Rt اى وقت الحبس أو الحجز .

وكما سبق القول فان الوقت من حقن العينة وحتى ظهور قمة المنحنى على الكروماتوجرام Tt تدعو أن يتساءل اى باحث عن سبب اتساع المنحنى من بداية الحقن والاجابة ان تركيز المادة يكون عالياً فى هذه المنطقة ويحدث الاتساع بسبب حركتها مع الغاز الحامل وتعرضهاللانتشار الدوامى والانشار الطولى والانتقال الكتلى . عندما تحدث مقاومة للانتقال الكتلى فى العمود يحدث عدم اتزان وقتى لجزيئات المذاب بين الوسطين الغازى والسائل وهذا من اهم اسباب اتساع المنحنى . لذلك يمكن القول ان ظهور منحنى متسع يعنى عدم إتزان النظام بسبب الانتقال الكتلى البطئ فى العمود وفى هذه الحالة تعالج الظروف من حرارة وسريان غاز وضغط بما يحقق الاتزان واختفاء هذه الظاهرة .

لقد آثرت الا اطيل فى تفسير هذه الظاهرة حتى لا احدث بلبلة للقارئ ومن يريد مزيد من التفاصيل ان يرجع للمراجع المتخصصة وهى كثيرة .

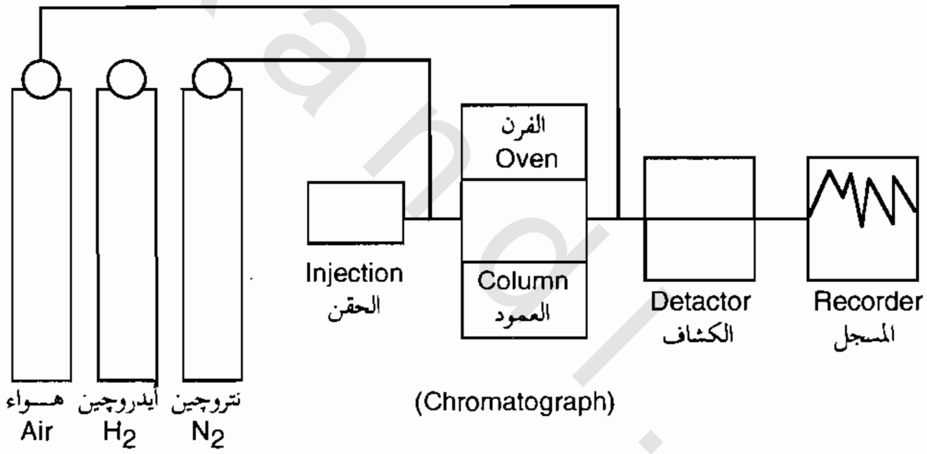
**** المكونات الاساسية لأجهزة الكروماتوجرافى الغازى :**

يتكون جهاز الكروماتوجرافى الغازى من مجموعة الغاز الحامل ومكان حقن العينات والعمود والفرن والكشاف وكذلك يقاس فرق الجهد وضابط درجة الحرارة للفرن والمسجل .. والرسم التالى يوضح مكونات احد اجهزة الكروماتوجرافى الغازى والاخرى مع الغاز السائلى GLC وبالرغم من التطور الهائل الذى حدث فى هذه الاجهزة الا ان الاساسيات كما هى :



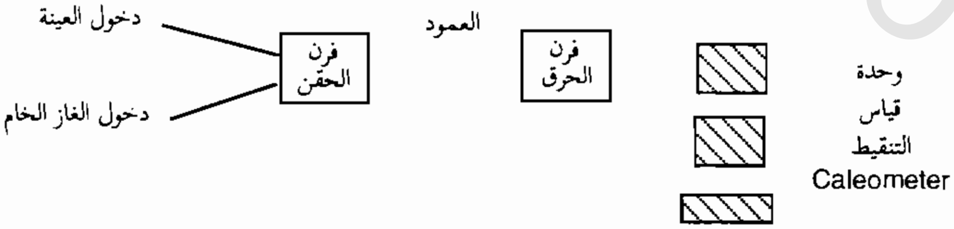
شكل (١) : رسم تخطيطى مبسط لجهاز الكروماتوجرافى الغازى .

توضع العينة فى الجهاز بالحقن اثناء مرور الغاز الخامل فى عمود الكروماتوجرافى وعندما تخرج المكونات من العمود يحس بها الكشاف ويستجيب بدرجات معينة يتم تسجيلها على المسجل . يمكن جمع الاجزاء الخارجة من العمود والكشف عنها كميا ونوعيا باستخدام وحدة الاشعة تحت الحمراء او فوق البنفسجية . ويوجد فى الاجهزة وحدات لقياس تدفق الغاز الخارج من العمود



شكل (٢) : رسم تخطيطى لجهاز الكروماتوجرافى الغاز – السائل .

وفيما يلى رسم تخطيطى لجهاز الكروماتوجرافى الغازى ذو التنقيط الدقيق وله استخدامات خاصة .



obeikandl.com

فى هذا الجهاز يمر الغاز الحامل للمادة المطلوب الكشف عنها الى فرن الاحتراق فتتحول الى غاز يمثل المركبات الغير عضوية وتحتوى انبوبة الاحتراق على الاكسجين والبلاتين مما يسمح بتحطيم المركب على درجة ٨٠٠ - ٨٢٥ م وتتحول الى ثانى اكسيد الكبريت تبعا لتركيب المركب . عند وصول نواتج التكسير هذه الى خلية التنقيط الاوتوماتيكية تجرى عملية التقدير وتختلف مكونات خلية التنقيط تبعا للمادة المطلوب الكشف عنها فاذا كانت ستكشف عن هاليد يجب ان تحتوى على الكترود فضة والكترود خلات فضة فى وجود حامض خليك ٨٥٪ . فى حالة قياس ثانى اكسيد الكبريت تحتوى الخلية على الكترود بلاتين والاخر فضة مع يوديد الفضة فى محلول يتكون من ٠,٤ حامض خليك مع ٠,٤ ٪ يوديد بوتاسيوم . يستخدم هذا الجهاز فى تقدير مخلفات المبيدات وقد حدثت فيه تطويرات كثيرة .

توجد بعض الاجهزة ثنائية الغرض حيث تحتوى على مكونات الكروماتوجرافى الغازى العادية والثانى وحدة قياس المواد المشعة مثل السترينيوم H3 والكربون المشع C14 ، وسوف نشير بالتفصيل الى هذه الاجهزة .

يمكن القول ان الاختلافات بين الاجهزة تنحصر فى ثلاث نقاط : (١) حجم العمود ، (٢) نوع الكشاف ، (٣) طريقة تحقيق الحرارة الثابتة . سوف نتناول فى هذا المقام وباختصار شديد بعض التفصيلات عن مكونات اجهزة الكرماتوجرافى GC أو GLC :

*** اولا : مجموعة الغاز الحامل carrier gas :**

يزود جهاز الكروماتوجرافى الغازى باسطوانات الغاز الخامل ويتوقف نوعها على الكشافات الموجودة فى الجهاز ومن اهم الغازات الهيليوم والنيتروجين والايدروجين ويتم التحكم فى معدل سريان الغازات من خلال منظم الضغط . يجب التنبيه بضرورة استخدام غازات على درجة عالية من النقاوة ومن اهم الشوائب التى تحتويها الغازات الحاملة الماء والنيتروجين والايدروكربونات وثانى اكسيد الكربون ، وتقول ان وجود شوائب مثل الماء والاكسجين يؤثر على الوسط الثابت او المتحرك او كليهما ويغير من وقت الاحتجاز Rt وحساسية الكشاف خاصة صائد الالكترونات ECD . ويمكن تنقية هذه الغازات بطرق سهلة وميسرة أو استخدام مناخل جزيئية لا تسمح بمرور الشوائب واذا حدث خلل فى الكشاف او المسجل يجرى تسخين على درجة حرارة ٣٠٠ م لمدة ٨ ساعات ولعدة ايام متتالية حتى يعود الكشاف والمسجل لكفاءتهما العادية . يمتاز الهيليوم بالأمان عن النيتروجين وان كان النيتروجين يفضل فى اجهزة التنقيط الالكترونى Micro coulometer بشرط خلوه من الاكسجين منعا لتذبذب الاستجابة . ويستخدم الارجون فى بعض الاجهزة التى بها كاشف التأين واللهب .

تزود هذه المجموعة بمنظم ذو مرحلتين للتحكم فى الضغط بما يتوافق مع الفصل والحساسية المطلوبة وكذلك المرشح يوضع بين منظم الضغط والجهاز للتخلص من الشوائب خاصة مع صائد

الالكترونات ويجب تغييره اذا حدث تلوث من الغاز الغير نقى ويستدل على ذلك من حدوث انحدار سريع لخلفية التيار الكشاف ECD وهناك جهاز ضبط الانسياب وهو يوجد قبل العمود ويجب معايرته كلما تطلب الامر ذلك وهناك مقياس انسياب الفقاعات حيث يستخدم لقياس تدفق الغاز عند نقطة خروج الغاز من فتحة العمود ويمكن معايرته بتوصيل حمام خروج الغاز بسحاحة مملوءة بمحلول الصابون ويقدر معدل إنسياب او تدفق الغاز يتوقف ارتفاع الفقاقيع فى السحاحة بوحدة الثانية ويستخدم ذلك التكنيك كذلك فى تعاقب من توصيلات وحدة سريان الغاز .

ثانيا : وحدة الحقن :

تكون المبيدات فى صورة سائلة أو مجهزة فى مذيب عضوى ويتم الحقن فى جهاز الكروماتوجرافى الغازى خلال صمام الحقن المكون من طبقة مزدوجة من المطاط او بعض اللدائن الاخرى ويقفل ذاتيا بعد الحقن ويتم حقن العينة باستعمال حقنة دقيقة ميكرومترية ويتم تهيئة مكان الحقن بالتسخين فى فرن مفرغ على درجة حرارة ٢٠٠م لعدة ساعات حتى لا يحدث نزيف للصمام كما يمكن الاحتفاظ به فى مبرد الصمام بالتناوب على درجات حرارة منخفضة واذا حدث تلوث فى وحدة الحقن وجب تغيير الصمام المطاط والصوف الزجاجي ومادة التعبئة القريبة منه حتى لا يحدث فشل فى كفاءة الكشاف والكروماتوجرام .

يجب الا يكون حجم العينة المحقونة كافيا لدرجة تسمح بتشبيع مسطح العمود بدرجة تكفى للحصول على منحنيات واضحة تحت ظروف التشغيل وكل هذا يحتاج لمعايرة دقيقة وهناك انواع مختلفة من الحقن ذات الحجم الدقيق تنتج بواسطة شركات بكمان وهاملتون ولسنا فى مجال التأمين على ضرورة غسل الحقن جيدا بواسطة البنزين او الاثير واذا حدث عطل فى حركة مكبس الحقن يغسل بمحلول غسيل من ٤٠ ملليلتر حامض كروميك + ٠,٦ حامض كبريتيك مركز فى ١٠٠ ملليلتر ثم يغسل بالماء البارد والمقطر وهكذا .

يجب حقن العينة فى الجهاز على صورة مركزة للحصول على منحنى مثالى (ضيق ومتماثل) والحجم المناسب يتراوح من ٢ – ٢٥ ميكروليتر فى اجهزة GC العادية بينما يقل عن ذلك ١ – ١٠ ميكروليتر فى اجهزة التنقيط وكل هذا يتحدد من خلال المعايرة والتجارب الاولية وظروف التشغيل والاجتهاد مطلوب ولكن بحساب ويجب التأكد من عدم حدوث اى خلل فى وحدات الحقن من جراء ارتفاع الحرارة الى ٣٠٠م لان استعمال المطاط غير مناسب يؤدى الى ظهور مشاكل خطيرة وبعض الاجهزة تزود بوحدات تبريد مائية لمنع تأثير درجة الحرارة العالية على المبيدات محل الكشف عنها .

ثالثا : الاعمدة والفرن :

١ – مواصفات العمود المناسب :

يجب تجنب استخدام الاعمدة المعدنية لأنها قد تسبب تحلل بعض المبيدات بسب التفاعل مع مادة العمود نفسه على درجات الحرارة المرتفعة لذلك يفضل ويشيع استخدام الاعمدة ذو الانابيب

الزجاجية المصنوعة من البروسليكات او الالمونيوم او النحاس او التفلون او الصلب الذى لا يصدأ .
يعتبر اختيار اعمدة الفصل من أهم العوامل المسئولة عن نجاح طريقة الكروماتوجرافى الغازى لتقدير المبيدات ونواتج تمثيلها . تصنع الاعمدة فى اشكال مختلفة تشمل اللفيفة والانبوب الشعرى ca-pillary أو شكل حرف U . ويتراوح طول العمود من ١ – ٥٠ بوصة بينما القطر الداخلى من القطر الشعرى الى بوصة واحدة وأكثر الأعمدة شيوعا ذات الطول من ٢ – ١٠ بوصات وقطر داخلى 1/4 بوصة ولا توجد قاعدة عامة او توصية لتجهيز العمود من مادة معينة للفصل الكروماتوجرافى الغازى ولكن بالتجربة واختبار العديد من الاعمدة المصنوعة من مواد مختلفة يمكن اختيار افضلها بما يتلاءم مع المبيد أو المركب محل التحليل .

ولسنا فى حاجة للقول ان الاعمدة القصيرة اقل كفاءة بسب انخفاض درجة الثبات المطلوبة للتحليل المتعدد ، كما ان صغر القطر الداخلى للعمود يزيد من فاعليته بشرط عدم التحميل الزائد للعمود عن طريق حقن عينة اكبر حجما من درجة تحمله ومرة اخرى نقول المعايرة هى الاساس والحكم . توضع الاعمدة داخل فرن معدنى مزدوج الجدار به مروحة لتوزيع درجة الحرارة باستمرار ومنظم لدرجة الحرارة وبوجه عام فان درجة حرارة المحقن تزيد عن درجة حرارة العمود بمقدار من ٢٠ – ٥٠ م .

٢ – العوامل المحددة لكفاءة العمود :

من اهم العوامل المحددة لكفاءة العمود الدعامات الصلبة أو المادة المالئة للعمود وهى من الدياتومات البحرية أو الطين التى تعامل معاملات خاصة فى منتهى الدقة حيث تجرى عليها عمليات تكلس ثم تغسل بالحامض او القلوى وتعامل بالسلينات ثم تنخل ويفضل ان تكون احجام الحبيبات متجانسة فى حدود ٣٠ – ٦٠ مش حيث تتميز بحرية الإنسياب والتعبئة المتجانسة ومقاومة الضغط ويشترط فى المادة المدعمة :

١ – ان تكون ذات احجام دقيقة .

٢ – خاملة ليس بها مواقع نشطة .

٣ – ذات مساحة سطح اكبر بالنسبة لوحدة الحجم لزيادة الكفاءة .

٤ – تتميز بالثبات العالى ضد الحرارة والعوامل الميكانيكية .

يجب الحصول على هذه المواد من مصادر موثوق فيها والتأكد من عدم تلوثها خاصة بشوائب الالومنيوم والحديد وغيرها التى تحلل وتكسر المبيدات وتؤدى لحدوث ظاهرة التذييل فى الكروماتوجرام .

الوسط الثابت يجب الا يتفاعل مع المواد المارة فى العمود ومن ثم وكما قلنا سابقا يكون

ثابت فى درجة الحرارة وله ضغط بخارى ولزوجة منخفضة وغالبا ما تكون نسبة الوسط السائل من ١٥ — ٤٠ ٪ من وزن المادة الصلبة . توجد الكثير من المواد التى يمكن ان تستخدم كوسط ثابت او طور سائل liquid phase أو stationary phase ومن افضل المواد مركبات السليكون بسبب قدرتها الفائقة فى فصل وتحليل المواد عالية القطبية وثباتها النسبى على درجة حرارة التشغيل المرتفعة .

٣ – تجهيز العمود :

يتطلب تجهيز العمود غسله من الخارج والداخل بالماء والصابون ثم الاسيتون والهكسان ثم يجفف جيدا ويملأ بمادة التعبئة وهى المادة الصلبة المدعمة الخاملة والمغلفة بالطور الثابت بنسب معينة وتتاثر كفاءة عملية الفصل بالنسبة بين الطور الثابت والمادة المدعمة .

من اهم طرق تحميل وتغليف المواد الصلبة المدعمة للطور الثابت : (١) طريقة الكأس الزجاجية Beaker Technique وفيها تتم اذابة الطور الثابت فى مذيب عضوى مناسب فى كأس زجاجى ويضاف اليه المادة المدعمة ويقلب المخلوط جيدا ثم يبخر المذيب باستعمال تيار من الهواء أو النتروجين مع التقليب المستمر اثناء التبخير وهذا التقليب قد يسبب مشكلة من جراء تحطيم او تفتيت جزيئات المادة المدعمة ، (٢) طريقة التبخير الدورانى بالتفريغ Rotary vaccum حيث يوضع الدورق المحتوى على مخلوط المادة المدعمة والوسط الثابت فى حمام مائى ويوصل بوحدة المبخر الدوار ، (٣) طريقة الغسيل Fluidization حيث تنقل العجينة السائلة الى اسطوانة التسييل وتجفف العينة بالنتروجين والتسخين .

يجب على الباحث ان يتعلم كيف يجهز المواد المالئة للعمود وكيف يملأ العمود كذلك ولا غضاضة او حرج فى التدريب على ذلك فقد تدربت شخصيا وانا فى درجة الاستاذية على هذه الطريقة فى معامل شركة سوميتوموكيميكل فى اليابان ولم اجد اية صعوبات بعد ذلك عندما طبقت ما تعلمته فى معملى بكلية الزراعة .

٤ – تهيئة العمود :

(أ) يتم تثبيت العمود من ناحية فتحة الدخول inlet بغرفة الحقن ويترك حرا بلا اتصال من ناحية الخروج out let لمنع تسرب السائل المستنزف من العمود خلال التهيئة على الكشاف وبمرور الغاز الحامل خلال العمود وترفع درجة الحرارة لأكثر بمقدار ٤٠ – ٥٠ م عن درجة التشغيل بشرط الا تزيد عن الدرجة التى تتحملها مادة التعبئة لمدة ٧٢ ساعة وتختلف مدة التهيئة تبعا لنوع الطور الثابت .

(ب) هناك التهيئة بالسلينات حيث يتم التخلص من المواد النشطة الموجودة فى مواد التعبئة وعلى الجدار الداخلى للعمود ويستخدم مركب Silyl-8 والمعاملة هذه ضرورية لتجنب ادمصاص

obeikandi.com

المبيد على المواضع النشطة خاصة مع اعمدة الالومنيوم . تبدأ المعاملة بالسيلينات بعد نهاية فترة التسخين حيث تضبط درجة الحرارة على درجة حرارة التشغيل العادية ثم تحقن مادة السيليل – ٨ فى صورة محلول بحجم قدره ٢٥ ميكروليتر ويكرر الحقن ٤ مرات بنفس الحجم بين كل مرة والاخرى فاصل زمنى ٣٠ دقيقة وبعد ساعتان يتم توصيل العمود بالكشاف من ناحية الخروج .

(حـ) هناك التهيئة عن طريق ترسيب ابخرة الكربواكس وهذه طريقة شائعة مع المبيدات الفوسفورية لتقليل او تفادى مشكلة الادمصاص .

٥ – تقويم العمود :

يتم تقويم العمود بعد الانتهاء من تجهيزة وتهيئته بهدف التأكد من كفاءته وثباته من خلال الاعتبارات التالية :

– تقدير الفاعلية أو الاداء Efficiency بحساب عدد الطبقات النظرية Tp .

* **ملحوظة (١)** : يمكن اضافة مواد مانعة للتفاعل فى اعمدة التحليل المستخدمة فى حالة المبيدات الكلورينية مثل الابيكون واستخدم نفس المادة مع المركبات المحتوية على الكبريت والتى تتحلل على درجة الحرارة العالية ٢٥٠ – ٣٠٠ م مما يؤدى الى فقدها قبل الكشف والتقدير .

* **ملحوظة (٢)** : عدم تجانس المادة المالئة للعمود ووجود الجيوب الهوائية يعمل على اعطاء نتائج خاطئة ويصبح المنحنى غير متماثل (عريض ذو قمة منفرجة) . لذلك يمكن ملء العمود بواسطة جهاز يعمل بذبذبات معينة وعمل معايرة بعد ذلك لأن الذبذبات قد تفصل الحبيبات بعضها عن بعض بعد ملء العمود واخد الاحتياطات اللازمة يجب ان يغطى العمود بقطعة من الصوف الزجاجي لحفظه .

رابعا : **خطوات التشغيل والحقن** :

عند بداية التشغيل يجب اعداد المسجل فى وضع بداية التشغيل على وضع الصفر Zero ووضع مقياس فرق الجهد عند البداية وابطال تيار الخلفية وهنا يصبح الجهاز معد للتشغيل وعندئذ يتم الحقن بالطريقة التى تلائم الطريقة والغرض من التحليل . هناك ثلاثة طرق اكتفى بذكر اسمها فقط وعلى القائم بالتحليل ان يتدرب على نوعية الجهاز الموجود فى معمله من قبل المختص وهى طريقة السحب المزدوج وتدفق المذيب والسحب الفردى للخلف . وليكن معلوما ان هناك احتمال لحدوث خطأ كبير فى عملية الحقن تكون مسئولة عن الحصول على نتائج مضللة للغاية لذلك وجب التدريب كلما كانت هناك فرصة واسترجاع المعلومات الاولية عن كيفية اخذ الحجوم المناسبة فى الكيمياء التحليلية .

خامسا : **الكشافات Detectors** :

تعتبر الوسيلة التى تتولى التعرف وقياس والكشف عن المكونات الموجودة فى العينة المحقونة

والتى يحملها تيار الغاز معه من عمود التجزئة ويجب ان تتسم هذه الوحدات اى الكشافات بالبساطة والحساسية العالية والثبات الكافى والاستجابة السريعة لأية تغيرات . وتعتمد وحدات الكشف على الخواص الطبيعية للمركبات مثل الحجم الجزيئى والكثافة النوعية والاختصاص فى مدى الاشعة IR و uv والتوصيل الكهربى والحرارى ... وغيرها ، وفى بعض الاجهزة توصل بها وحدة تحليل طيفى مستقل لتحديد والكشف عن النواتج المنفصلة بالتوزيع الجزيئى وفى اجهزة اخرى توصل بها وحدة تنقيط كهربى تعتمد فى عملها على قياس فرق الجهد الكهربى وقد استحدثت اجهزة كروماتوجرافى الغاز ملحق بها وحدات للتقدير عن طريق طيف اللهب وقد استخدمت فى مجال تحليل المبيدات المحتوية على هالوجين والسيانيد .

يوجد حتى الآن ما لا يقل عن ٣٠ - ٤٠ نوع من الكاشفات وفيما يلى سرد مختصر لأهم الكاشفات ، مع ضرورة الاحاطة بان التفضيل بين الكاشفات المختلفة يعتمد على الاختلاف فى التذبذب noise والحساسية sensitivity والخطية llinearity والتخصص specificity ووقت الاستجابة response time .

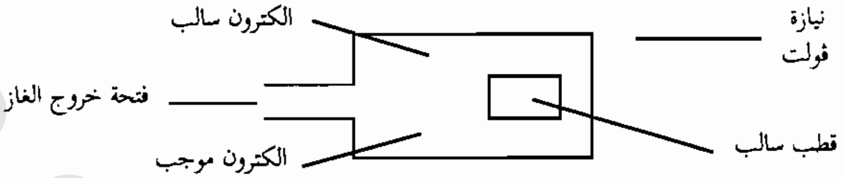
١ - كشاف التوصيل الحرارى (TCD) Thermal conductivity detector :

تستعمل خلية حرارية يطلق عليها كاشاروميتر والجزء الحساس عبارة عن سلك معدنى واغلب ابخرة المواد العضوية ذات درجة توصيل حرارى اقل من الايدروجين والهيليوم والنيتروجين ووجود الابخرة فى الغازات الخاملة يقلل من الحرارة الخارجة من السلك . وهذه الطريقة حساسة جدا لسريان الغاز وقد صادفتنى صعوبات كبيرة عند تقدير المبيدات بهذه الطريقة بسبب صعوبة التحكم فى ضغط الغاز وهذه الطريقة او الكشاف غير متخصص لأنه يحس ويتأثر بعديد من المركبات ويفضل استخدام الهيليوم مع هذا الكشاف لأنه يمتاز بدرجة توصيل عالية للحرارة وحساسية تختلف مع المركبات .

٢ - كشاف التأين باللهب (FID) Flame ionization detector :

يمتاز بسهولة التشغيل والثبات وهو غير متخصص لأنه يستجيب للعديد من المركبات الكيميائية وغير حساس للمركبات الهالوجينية وهو يفيد جدا فى معامل مستحضرات المبيدات Formulation عن الكشف عن المركبات وتقدير نسبة المادة النوعية فيما يعرف quality control يستخدم فيها خليط من الايدروجين والنيتروجين وفيها يحترق الايدروجين فى الهواء عند فتحة اللهب حيث تتجمع الايونات السالبة التى تتكون باحتراق المركبات الخارجة من العمود مع الغاز الخامل بسبب الفرق فى الجهد بين الانود والكاثود (الذى ينشأ عن الفولت المستعمل) ويؤدى ذلك الى زيادة الاشارة الموجبة التى تغذى جهاز قياس فرق الجهد الكهربى « اليكتروميتر » وهذا الكشاف لا يحس بغاز ثانى اكسيد الكربون او اكسيد النيتروجين ، ويفضل استخدام مرشح لمنع الاتربة من الوصول اليه . واعتقد ان اى مبتدئ فى استخدام الكروماتوجرافى الغازى عليه ان

يتدرب اولا على هذا الكشاف . يعطى هذا الكشاف استجابة خطية تقريبا تتناسب مع زيادة عدد ذرات الكربون فى المركبات العضوية وتتأثر مدى الاستجابة الخطية بالتغير فى المكونات الغازية للهب وحساسية وتركيب المجمع . تقل حساسية الكشاف بزيادة روابط الكربون مع الذرات المختلفة مثل السيانيد او اول اكسيد الكربون أو تقدر حساسيته بالجزء فى المليون او الميكروجرام . وتتوقف حساسية الكاشف على معدل انسياب الغاز وكذلك قوة الفولت وحالة مجموعة اللهب .



٣ - كشاف صائد الالكترونات Electro capture detector (ECD) :

يسمى كشاف الترثيوم H_3 او النيكل Ni^{63} واساس عملها هو الاختلاف بين المركبات العضوية فى ميلها لأخذ الالكترونات بسبب وجود المجاميع النشطة الموجودة فى الجزئ وخاصة المجموعة التى تحتوى على الكربون – الايدروجين ومن اهم المجاميع التى تتأثر بالالكترونات الكيتون والنيترو والهالوجينات . يمر تيار الغاز الخامل « النتروجين » على مصدر له نشاط اشعاعى والطاقة المنطلقة لجزيئات بيتا يؤدى لتحمل جزئ النيتروجين بالالكترون وتنجذب الالكترونات إلى الآنود نتيجة حدوث فرق فى الجهد بين الانود والكاثود وبذلك تكتمل الدائرة بين القطب السالب والموجب . وعلى هذا يقوم النتروجين بحمل الالكترونات او موصل للتيار ومن ثم ينتج عن الالكترونات المنبعثة اشارة تحلل كخلفية للتيار وتزداد شدة التيار بزيادة اللالكترونات داخل الغرفة عند دخول المركبات ذات الالكترون السالب مع الغاز الحامل الى غرفة الكشاف تقوم بالتقاط الالكترونات مكونة ايونات سالبة ومن ثم تقل فرصة وجود الكترونات حرة لتوصيل التيار الكهربى فيحدث اختزال للتيار بوضوح ويسجله الالكتروميتر .

نقص التيار لا يتوقف على تركيز المادة فقط بل ايضا على قدرتها على التقاط الالكترونات . هذا الكشاف غير متخصص ويتصف بالحساسية الكبيرة لتركيزات صغيرة حتى واحد جزء فى البليون ppb ، وتزداد الحساسية مع المركبات التى بها مجموعات سالبة . يلاحظ ان استجابة الكشاف غير خطية مع المركبات العضوية المحتوية على مجموعات سالبة .

هذا الكشاف شديد الحساسية للمركبات الهالوجينية والنترات ومجموعات الكربونيل المتبادلة مع روابط زوجية الا انه غير حساس للكحولات والمركبات الاليفاتية . تتأثر حساسية هذا الكشاف بقوة الفولت وقوة المصدر المشع ومعدل انسياب الغاز الحامل ونقاوة العاز الحامل .

* **ملحوظة** : اساس العمل ان ابخرة المركبات المقدرة مع الغاز الحامل تقبض بعض الالكترونات لتكون مركبات عليها شحنة سالبة .

obeikandl.com

٤ - كشاف التنقيط الآلي الدقيق Micro coulometer detector (MCD) :

فى عام ١٩٦٠ تم تصميم خلية للتنقيط الالى توصل بجهاز الكروماتوجرافى الغازى مع وجود وحدة احتراق تحول المركبات العضوية الى مكوناتها الغير عضوية والتى تصل الى الخلية الكهربية لتنقيطها وهو يفيد فى تقدير الهالوجينات . ما عدا مركبات الفلور وحساسيته فى حدود واحد جزء فى المليون الى جزء فى المليون . يفيد كذلك فى تقدير المركبات المحتوية على الكبريت . يحتاج هذا الكاشف الى تدريب كافى للمبتدئ فى العمل باجهزة الكروماتوجرافى الغازى .

٥ - كشاف اللهب الضوئى Flame photometric detector (FPD) :

يستخدم فى الكشف عن المبيدات الفوسفورية العضوية فى حدود حساسية عالية جدا « نانوجرام » واساس الطريقة انه عند احتراق الايدروجين فى وجود الاكسجين والهواء ينتج لهب مختزل ، وعندما تحترق العناصر فى هذا اللهب يؤدى الى اثارة الالكترونات وم ثم تصبح فى حالة هياج غير طبيعى وعندما تخرج بعيدا عن اللهب تعود الى حالتها الطبيعية مصدرة طاقة فى صورة ضوء له طول موجى معين وهذه الطاقة المميزة لكل مركب تتحول الى طاقة كهربية بواسطة الأنبوبة الضوئية ومن ثم تزداد الاشارة التى تغذى جهاز قياس فرق الجهد . الكاشف متخصص للفوسفور وهو يعطى علاقة خطية مع تركيز الفوسفور مع مرشح طوله ٥٢٦ ملليميكرون كما يكون اختياريا لمركبات الكبريت عند طول موجة ٣٩٤ ملليميكرون وتتأثر حساسية الكشاف بقوة الفولت ومعدل انسياب الغاز وحالة الانبوبة الضوئية وحالة الكشاف الذى يجب تنظيفه كل ٦ شهور .

٦ - كشاف التأين باللهب القاعدى

Alkals flame ionization detector (AFID) :

يصلح بكفاءة مع المبيدات الفوسفورية العضوية والمحتوية على ذرة نيتروجين وكذلك مركبات الكاربامات والترايازينات . هذا الكشاف يزيد من حساسية الكاشف للفوسفور الذى يتم اخماده كما سبق القول فى FID واستجابته للنتروجين والهالوجين والكبريت تكون تقريبا على نفس المستوى لاستجابته لمركبات الفوسفور واساس العمل هو احتراق احد الاملاح القاعدية فى لهب الايدروجين البارد ، ومن ثم تتأين وتنجذب بشدة للالكترونات وتتوقف حساسية الجهاز على نوع القلوى أو القاعدة ومعدل انسياب الغاز . وكلما كان امداد اللهب بتركيزات ثابتة من القلوى زادت الحساسية .

سادسا : المكونات الالكترونية الاساسية :

سأقوم بذكر هذه المكونات بالاسم فقط مع التنبيه الى ضرورة التأكد من سلامتها عند كل تقدير واجراء تقدير او الكشف عن عينة قياسية حيث يجب التأكد من ان اى تدريج فى اى مكان

obeikandl.com

على الصفر قبل بداية العمل .. ومنها :

١ – مقياس فرق الجهد Electrometer

٢ – ضبط درجة حرارة الفرن Temp-controller .

٣ – المسجل Recorder .

سابعا : تحضير المشتقات Derivatization :

بعض المركبات تتميز بانخفاض التطاير او الثبات الحرارى او ارتفاع القطبية او تتداخل عند الفصل الكروماتوجرافى مع مركبات اخرى كما انها قد تعطى منحنيات غير متماثلة بسبب الحساسية المنخفضة للكشاف لذلك يمكن التغلب على هذه العقبات من خلال تحويل المركب الاصلى الى احد مشتقاته الذى يتميز بالتطاير والثبات كما تختلف فترة الاحتجاز Rt عن المركب الاصلى وقد سبق الاشارة الى عملية الاشتقاق هذه ، وفى حالتنا هذه يجب ان تكون عملية الاشتقاق سريعة ولا يصاحبها اية تفاعلات جانبية أو تبديل فى المجاميع الفعالة . ومن اكثر الصعوبات فى هذا المجال مبيدات الكاربامات ومشتقات حامض الفينوكسى لأنها غير ثابتة حراريا وذات طبيعة قطبية ولا تتطاير على درجات الحرارة المنخفضة كذلك تجرى لها عمليات كيميائية مختلفة مثل الالكلة وغيرها للحصول على المشتقات المناظرة ، اما المبيدات الكلورينية لا تواجه مشكلة فى هذا الخصوص .

ثامنا : التحليل الوصفى Qualitative analysis :

يمكن تعريف العينات بعد الفصل الكروماتوجرافى الغازى من خلال مقارنة قيم فترة الاحتجاز بالقيم المنشورة فى الجداول بشرط ان يكون الفصل اجرى تحت نفس الظروف تماما وبنفس الاجهزة والجواهر الكشاف .. وهنا يقال ان المقارنة تعتمد على فترات الاحتجاز النسبى Relative RF وهناك ما يعرف بنظام مؤشرات الاحتجاز Retention index system ونشيراليها :

بالنسبة لفترة الاحتجاز Retention time أو RT يجب ان يؤخذ هذا المعيار بحذر شديد عند تعريف العينات المفصولة لأنه يتغير تبعا لظروف التشغيل وحتى لو كانت مطابقة لما هو موجود فى المراجع من جراء سريان الغاز ودرجات الحررة اثناء التشغيل لذلك يجب على الباحث الا يتمادى فى الجرأة والتعريف بناء على هذا المعيار طالما لا يملك او لا يوجد فى متناول يده المادة القياسية التى تؤكد التعريف .

قد يقوم البعض بنسب وتعريف المركبات المفصولة بالنسبة لمنحنى واضح ومحدد بناء على عينة قياسية وهذا ما يعرف بالاحتجاز النسبى Relative retention time كمثال اخذ الالدرين

obeikandl.com

كمقياس عند الكشف عن المركبات الكلورينية بالكشاف صائد الالكترونات ECD او الايثيل باراثيون مع الكشاف الحرارى واللهب FPD ويحسب الاحتجاز النسبى من المعادلة التالية :

الاحتجاز النسبى = RRP

المسافة من نقطة الحقن (مقدم المذيب وقمة المنحنى للمركب المراد قياسه)

المسافة بين نقطة الحقن وقمة منحنى المرجع

وتختصر الى RRTA للالدرين و RRTP للايثيل باراثيون . ويفيد هذا المعيار فى حالة تحديد النسبة بين مشابهات المركب الواحد (ظهور اكثر من منحنى) .

اما نظام مؤشرات او دليل الاحتجاز Retention index يعتمد على وجود علاقة خطية بين لوغاريتم فترة الاحتجاز وعدد ذرات الكربون وهى غير شائعة .

يميل القائم بالتحليل الى تعريف منحنى المركب المجهول بعد الفصل الكروماتوجرافى حتى اذا وجدت او كانت العينة القياسية غير متوفرة ، وفى هذه الحالة عليه ان يقوم بحساب فترة الاحتجاز تحت ظروف التشغيل ويقارنها بفترة الاحتجاز فى الجداول المنشورة وبين موقع مبدئى عن نوع المركب ثم يحقن المركب القياسى ليتأكد من التعريف الاولى ، واذا كان هناك اختلاف يعود لتغيير ظروف الفصل بما يتمشى مع المركب القياسى .. ويمكن للباحث ان يستعين باكثرمن عمود وتؤخذ النتائج الاكثر وثوقا وتطابقا مع المركب القياسى .

تاسعا : التقدير الكمى :

قبل التقدير الكمى لا بد من معايرة الجهاز وتحديد الظروف المناسبة للفصل من جميع الاوجه حرارة وغاز والتأكد من سلامة العينات القياسية وحساسية الكشاف لحدود التركيزات الضئيلة ووضوح الاستجابة للمركب وسلامة منحنيات الكروماتوجرافى .

قبل البداية يجب عمل منحنى قياسى يمثل العلاقة بين التركيزات والاستجابة وهناك اعتقاد بان هذه العلاقة دائما خطية Linearity ولكنها تختلف من كشاف لآخر ، ويمكن رسم العلاقة بينهما على ورق لوغاريتمى او نصف لوغاريتمى .. والمعادلة التاليه تساعد فى تحديد التركيز :

$$\text{تركيز العينة} = \frac{\text{تركيز المركب القياسى} \times \text{استجابة العينة}}{\text{استجابة المركب القياسى}}$$

هناك عدة طرق لحساب كميات المبيد كميا من منحنيات الكروماتوجرافى الغازى وتتوقف الطريقة حسب شكل المنحنى ومنها قياس ارتفاع المنحنى Peak height يسقط خط من مركز المنحنى الى خط الاساس ولا يصلح مع المنحنيات الصغيرة والثانية قياس المساحة Area وتجرى بطريقة رسم المثلثات ، ومساحة المثلث = ١/٢ القاعدة × الارتفاع وفى النهاية تجمع مساحات المثلثات الصغيرة التى اقيمت ، وهناك الطريقة البلانيمترية Planimetry حيث يستخدم جهاز البلانيميتر لحساب مساحة المنحنى حيث يرسم خط الاساس ويمرر البلانيميتر حول حدوده وتحدد المساحة مباشرة من قراءة الجهاز وهو يفيد فى حالة المنحنيات الغير متماثلة ... وكانت تستخدم قديما طريقة قص المنحنى ووزنه ويعيبها عدم تجانس الورق والرطوبة واحتمال عدم الدقة عند قص الورق .

معنى ذلك ان ارتفاع المنحنى والمساحة الخاصة به تتخذ كعلاقة خطية تدل على التركيز وكمية المبيد الموجودة وتتأثر هذه العلاقة بالعوامل التالى :

درجة الحرارة — سرعة سريان الغاز الحامل

نوع الكشاف — حجم العينة ونظافتها

عدم تحضير العمود جيدا

عدم اجراءعملية التهيئة جيدا

لكل من يعمل فى هذا المجال ويتطلع لتفصيلات كاملة عن اساسيات واستخدامات الكروماتوجرافى الغازى ان يرجع الى كتاب :

Pesticide Analytical Manual vol. 1. foods and Feeds Chapter3

ومحتويات هذا الجزء ... كما فى الصفحات التالية :

Pesticide Analytical manual - Vol. 1 — G AS-LIQID CHROMATOGRAPHY
Foods and Feeds — Contents

CHAPTER 3

GAS-LIQID CHROMATOGRAPHY

300	Application of GLC to Pesticide Residue Analysis	7/1/75
300.1	Principles	7/1/75
300.2	Instrumentation and apparatus	7/1/75
300.3	Reagent	7/1/75
33.4	Standards	7/1/75
300.41	Standard mixtures	7/1/75
300.42	For quantitation	7/1/75
300.5	Injection	7/1/75
300.51	Syringe handling and injection	7/1/75

obeikandi.com

300.52	Injection volumes	7/1/75
300.6	Quantitative measurement of gas chromatographic peaks in pesticide residues analysis	7/1/75
300.61	Methods in use.	7/1/75
300.62	Peak parameters	7/1/75
300.63	Comparison of methods	7/1/75
300.64	Calculation of certain residues	7/1/75
300.64a	Toxaphene	7/1/75
300.64b	Toxaphene and DDT	7/1/75 and 06/79
300.64c	Chlordane	06/79
300.64d	PCB	06/79
300.64e	DDT	06/79
300.64f	Benzene hexachloride	06/79
300.64g	Compounds with metabolite residues	06/79
300.65	Author's references	06/79
Table 300.6-A		06/79
Table 300.6-B		06/79
Exhibits 300.6-A through E		7/1/75
301	GAS CHROMATOGRAPHIC COLUMNS	7/1/75
301.1	Introduction	7/1/75
301.2	Solid supports	7/1/75
301.3	Liquid phases	7/1/75
301.4	Column equipment	7/1/75
301.5	Preparation of column packing	7/1/75
301.6	Packing and conditioning columns	7/1/75
301.7	Criteria for acceptable columns	7/1/75
301.8	Column deterioration	7/1/75
301.9	Column preparation for adsorptive compounds	7/1/75
310	DETECTORS	7/1/75
310.01	References	7/1/75
310.1	Introduction	7/1/75

obeikandi.com

311	ELECTRON CAPTURE (EC) DETECTOR	06/80
311.01	References	06/80
311.1	Principles and Terminology	06/80
311.11	Principles : ^{3}H source, pin-cup cell, DC voltage EC detector.	06/80
311.12	Principles : ^{63}Ni source, constant current, variable frequency EC detector	06/80
311.2	Application	06/80
311.3	^{3}H source, pin-cup cell, DC voltage EC. detector	06/80
311.31	Detector chrarcteristics	06/80
311.311	Selectivity	06/80
311.312	Sensitivity	06/80
311.313	Linearity	06/80
311.32	Equipment for 3H source, pin-cup cell, DC voltage EC detector	06/80
311.321	Detector design	06/80
311.322	Electrical accessories	06/80
311.323	Other accessories	06/80
311.33	Operating parameters	06/80
311.331	Installation	06/80
311.332	Detector temperature	06/80
311.333	Postiton of anode	06/80
311.334	Flow rate	06/80
311.335	Electrometer setting	06/80
311.336	Detector voltage	06/80
311.337	Detector cleanliness	06/80
311.34	Detector operation	06/80
311.35	Handling and cleaning the ^{3}H EC detector	06/80
311.351	General rules for handling the radioactive materials related to EC detectors.	06/80
311.352	Ordering and shipping of ^{3}H foils	06/80
311.353	Cleaning the 3H pin-cup EC detector	06/80
	Figure 311.3-A	06/80
	Figure 311.3-B	06/80
	Figure 311.3-C	06/80
	Figure 311.3-D	06/80

311.4	63Ni source, constant current, variable frequency EC detector	06.80
311.41	Detector characteristics	06.80
311.411	Selectivity	06.80
311.412	Sensitivity	06.80
311.413	Linearity	06.80
311.42	Equipment for 63Ni source, constant current, variable frequency EC detector	06.80
311.421	Detector design	06.80
311.422	Electrical accessories	06.80
311.423	Carrier gas	06.80
311.43	Operating parameters	06/80
311.431	Installation	06/80
311.432	Detector temperature	06/80
311.433	Flow rate	06/80
311.434	Electronic controller	06/80
311.435	Detector cleanliness	06/80
311.44	Detector operation	06/80
311.45	handling and cleaning the 63Ni constant current detector	06/80
	Figure 311.4-A	
	Figure 311.4-B	
	Figure 311.4-C	
	Figure 311.4-D	
	Figure 311.4-E	
312	MICROCOULOMETRIC DETECTOR (MCD)	7/1/75
312.01	References	7/1/75
312.1	Principles	7/1/75
312.2	Detector operation	7/1/75
312.21	Mode I	7/1/75
312.22	Mode II	7/1/75
312.3	Detector characteristics	7/1/75
312.31	Selectivity	7/1/75
312.32	Senitivity	7/1/75
312.33	Linearity	7/1/75
312.4	Application	7/1/75
312.5	Recommended steps toward successful MCD operation	7/1/75

obeikandl.com

	Figure 312.2-A	7/1/75
	Figure 312.2-B	7/1/75
	Table 312.2-A	7/1/75
313	Potassium Chloride Thermionic Detector (KCITD)	7/1/75
313.01	Refernces	7/1/75
313.1	Principles	7/1/75
313.2	Application	7/1/75
313.3	Detector characteristics	7/1/75
313.31	Selectivity	7/1/75
313.32	Sensitivity	7/1/75
313.33	Linearity	7/1/75
313.4	Equipment	7/1/75
313.41	Detector design	7/1/75
313.42	Electrical accessories	7/1/75
313.43	Other accessories	7/1/75
313.431	Equipment	7/1/75
313.432	Reagents	7/1/75
313.433	Preparation of KCITD coil	7/1/75
313.433a	Coil 1	7/1/75
313.433b	Coil 2	7/1/75
313.434	Application of KCl to coil 1 and 2	7/1/75
313.434a	Method 1	7/1/75
313.434b	Method 2	7/1/75
313.5	Operating parameters	7/1/75
313.51	Detector installation	7/1/75
313.52	Baseline current	7/1/75
313.53	Detector operation	7/1/75
313.6	Troubleshooting	7/1/75
	Figures 313.32-A and B	7/1/75
314	FLAME PHOTOMETRIC DETECTOR (FPD)	7/1/75
314.01	References	7/1/75
314.1	Principles	7/1/75
314.2	Application	7/1/75
314.3	Detector characteristics	7/1/75
314.31	Selectivity	7/1/75
314.32	Sensitivity	7/1/75
314.33	Linearity	7/1/75

obeikandl.com

Contents

314.34	Compound degradation	7/1/75
314.4	Equipment	7/1/75
314.41	Detector design	7/1/75
314.42	Electrical accessories	7/1/75
314.43	Other accessories	7/1/75
314.5	Operating parameters	7/1/75
314.51	Detector installation	7/1/75
314.52	Detector voltage	7/1/75
314.53	Detector gas flows	7/1/75
314.54	Detector temperature	7/1/75
314.55	Detector operation	7/1/75
314.6	Troubleshooting	7/1/75
315	HALL ELECTROCONDUCTIVITY DETECTOR	9/82
315.01	References	9/82
315.1	Principles	9/82
315.2	Application	9/82
315.3	Hall(8) 700A detector, halogen mode	9/82
315.31	Detector characteristics	9/82
315.311	Selectivity	9/82
315.312	Sensitivity	9/82
315.313	Linearity	9/82
315.32	Equipment and Reagents	9/32
315.33	Operating parameters	9/82
315.331	Installation	9/82
315.332	Reaction tube temperature	9/82
315.333	Reactant gas flow	9/82
315.334	Solvent flow rate	9/82
315.34	Detactor operation	9/82
315.35	Troubleshooting	9/82
	Figure 315.3-A	
	Figure 315.3-B	
	Figure 315.3-C	
	Figure 315.3-D	
	Figure 315.3-E	

obeikandl.com

316	NITROGEN/PHOSPHORUS (N/P) DETECTOR	10/1/78
316.01	Refernces	10/1/78
316.2	Application	10/1/78
316.3	Detector characteristics	10/1/78
316.31	Selectivity	10/1/78
316.32	Sensitivity	10/1/78
316.33	Linearity	10/1/78
316.4	Equipment	10/1/78
316.41	Special features of the various designs	10/1/78
316.42	Accessory equipment and reagents	10/1/78
316.5	Operating parameters	10/1/78
316.51	Detector installation	10/1/78
316.52	Gas flow rates	10/1/78
316.53	Detector temperatures	10/1/78
320	MULTIPLE DETECTORS	7/1/75
320.01	Introduction	7/1/75
320.1	Condition of sample	7/1/75
320.2	Carrier gases	7/1/75
320.3	Physical arrangement	7/1/75
321	ELECTRON CAPTURE (EC) AND POTASSIUM CHLORIDE THERMIONIC (KCITD) DUAL DETECTION SYSTEM	7/1/75
321.01	References	7/1/75
321.1	Principles	7/1/75
321.2	Application	7/1/75
321.3	Detector characteristics	7/1/75
321.4	Equipment	7/1/75
321.41	Detectors and electrical accessories	7/1/75
321.42	Other accessories	7/1/75
321.5	Operating parameters	7/1/75
321.51	Detector installation	7/1/75
321.511	In-series assembly	7/1/75
321.512	In-series split assembly	7/1/75

321.513	Parallel assembly	7/1/75
321.52	Detector operation	7/1/75
321.6	Troubleshooting	7/1/75
	Figure 321-A	
330	GLC PARAMETERS AND DATA	1/82
330.1	Introduction	1/82

Table 331-A. Relative retention times and responses : DC 200 (or OV-101) column - 3H electron capture detector 1/82
Figure 331-A. Chromatogram 7/1/75

Table 331-B. Relative retention times and responses : DC 200 /QF-1 column - 3H electron capture detector 7/1/75
Figure 331-B. Chromatogram 7/1/75

Table 331-C. Relative retention times and responses : DEGS column - 3H electron capture detector 7/1/75
Figure 331-C. Chromatogram 7/1/75

Table 331-D. Relative retention times and responses : LLQF-1/DC 710 column - 3H electron capture detector 7/1/75
Figure 331-D. Chromatogram 7/1/75

Table 331-E. Relative retention times and responses : OV-210 column - 3H electron capture detector 7/1/75
Figure 331-E. Chromatogram 7/1/75

Table 331-F. Relative retention times and responses : OV-225 column - 63Ni constant current EC detector and FPD-P detector 1/82
Figure 331-F. Chromatogram 1/82

Table 331-G. Relative retention times and responses : KOV-17 column - 63Ni constant current EC detector and FPD-P detector 4/83
Figure 331-G. Chromatogram 9/83

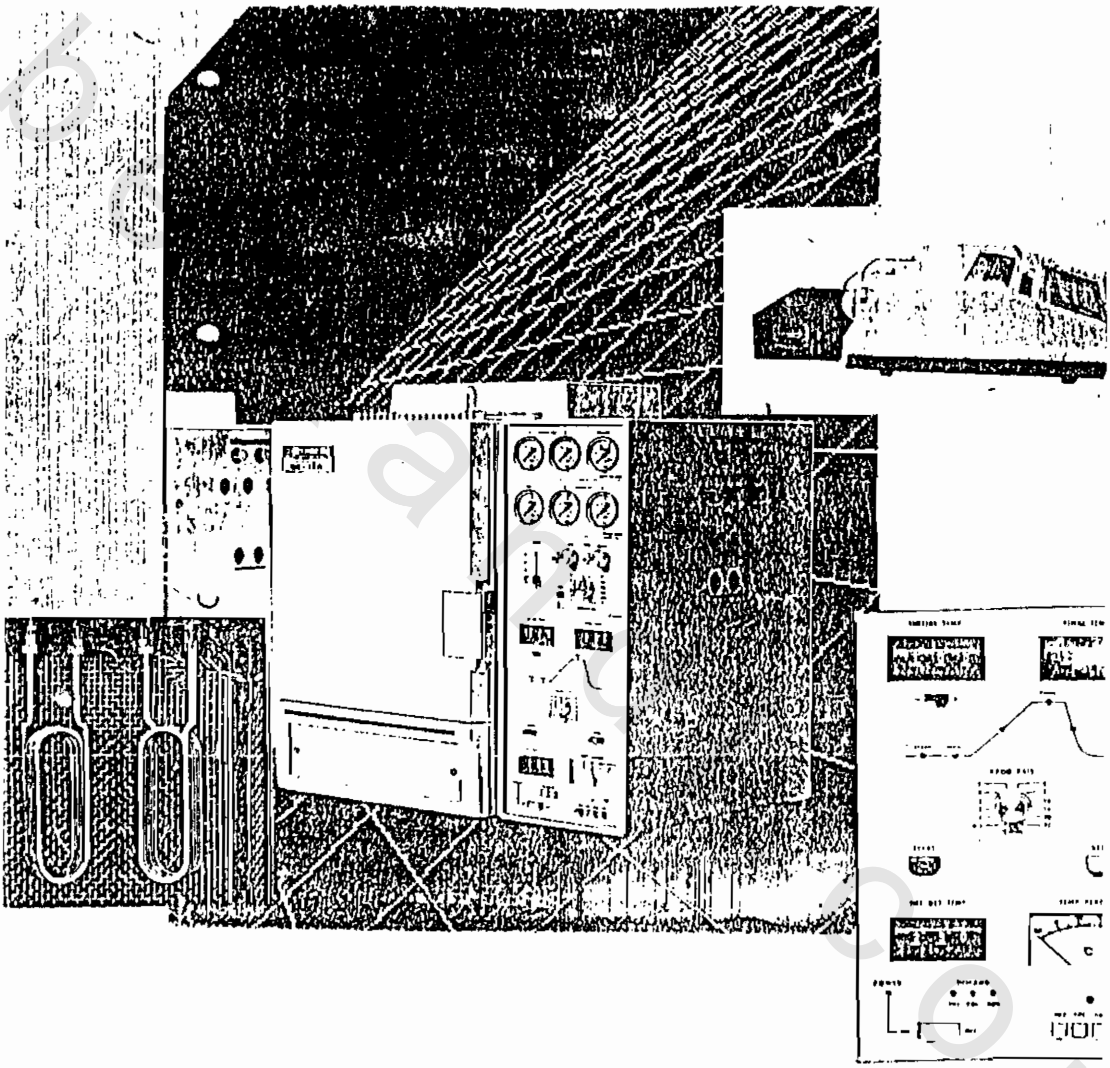
Table 332. Microcoulometric detector tables (none) 7/1/75
Figure 332. Chromatogram 7/1/75

Table 333-A. Relative retention times and responses : DC 200 column - KCl thermionic detector 7/1/75

Figure 333-A. Chromatogram	7/1/75
Table 333-B. Relative retention times and responses : DC 200/QF-1 column - KCI thermionic detector	7/1/75
Figure 333-B. Chromatogram	7/1/75
Table 333-C. Relative retention times and responses : DEGS column - KCI thermionic detector	7/1/75
Figure 333-C. Chromatogram	7/1/75
Table 334. Flame photometric detector tables	9/82
Figure 334. Chromatogram	7/1/75
Table 334-A. Relaltive retention times : DEGS column	4/83
figure 334-A. Chromatogram.	9/82
Table 335. HECD tables (explanation)	9/1/77
Table 335-A. Relative times and responses : DC 200 column - HECD (nitrogen mode)	9/1/77
Figure 335-A. Chromatogram	9/1/77
Table 336. N/P detector tables (none)	10/1/78
figure 336-A. Chromatogram	6/79
figure 336-A. Chromatogram	6/79

opeikandl.com

الصورة التالية توضح شكل جهاز الكرماتوجرافى الغازى GC اذى يوجد فى معمل بحوث تحليل المبيدات فى كلية الزراعة / جامعة عين شمس .



قائمة المراجع الخاصة بأساسيات الـ GLC

(1) Keulemans, A.I.M., Gas Chromatography, 2nd Ed, Reinhold Publishing Co., New York, 1960.

(2) Littelwood, A.B., Gas Chromatography, Academic press, Inc., New York, 1962.

(3) Dimbat, M., Porter, P.E., and Stross, F. H., Anal. Chem. 28, 296 (1956).

(4) Fredericks, E.M., and Brooks, F. R., ibid., 28 301 (1956).

(5) Dal Nogare, S., iand Juvet, R.S., Jr., Gas-Liquid Chromatography. Interscience Publishers, Inc., New York, 1962.

(6) Cremer, E., and Muller, R., Mikrochim Acta. 553 (1951).

(7) Hawkes, S. J., and Russell, C.P., J. Gas Chromatog., 3, 72 (1965).

(8) Bartlet, J.C., and Smith, D. M., Can. J. Chem., 38, 2057 (1960).

(9) Bartlet, J.C., and Smith, D. M., private communication to Food and Drug Administration, U.S. Department of Health, Education, and Welfare (1962).

(10) Iverson, J. L., private communication, Food and Drug Administration. U.S. Department of Health, Education, and Welfare (1962).

(11) Hartmann, H., and Dimick, K.P., Residue Reviews, 4, Springer Verlag New York, 1963.

(12) Cochrane, W. P., and Grrenhalgh, R., JAOAC 59 696-702 (1976).

(13) Sovocool. G. W., Lewis, R.G., Harless, R. L., Wilson, N. K., Wilson, N.K., and Zehr, R.D., Anal. Chem. 49 734-740 (1977).

(14) Lawrence, J. H., Barron, R. P., chen. J. - Y. T., Lombardo, P., and Benson, W. R., JAOAC 53, 261 (1970).

(15) Zitko, V., Chemosphere 7 3-7 (1978).

(16) Metcalf, R. L., Organic Insecticides : Their Chemistry and Mode of Action, Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.

(17) Lehman. A. J., Summaries of Pesticide Toxicity, Food and Drug Administration, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Washington, D.C. 20204.

اشكال توضح كيفية اقامة ورسم حظ الاساس :

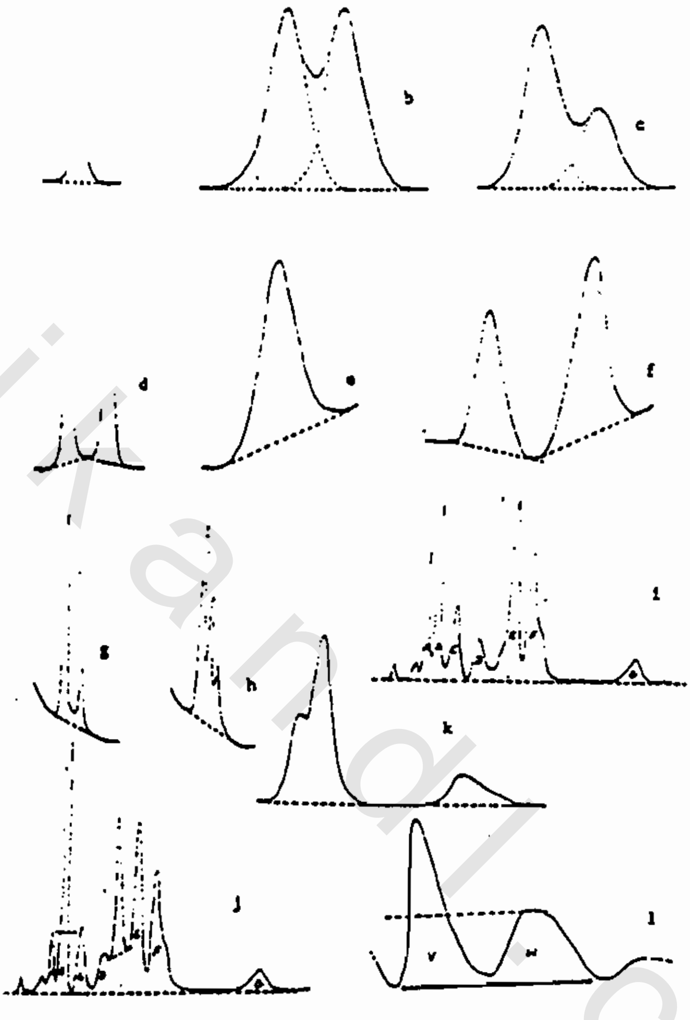


Fig. 2 - Baseline construction for some typical gas chromatographic peaks, a, symmetrical separated flat baseline; b and c, overlapping flar baseline; d, separated (pen does not return to baseline between peaks); e, separated sloping baseline' f, separated (pen goes below baseline between peaks); g, m- and y - BHC sloping baseline; h, α–, β–, and y-BHC sloping baseline; i, chloridane falt baseline; j, heptachlor and heptachlor epoxide superimposed on chlordane; k, chair-shaped peaks, unsymmetrical peak; l, p,p'-DDT superimposed on toxaphene.

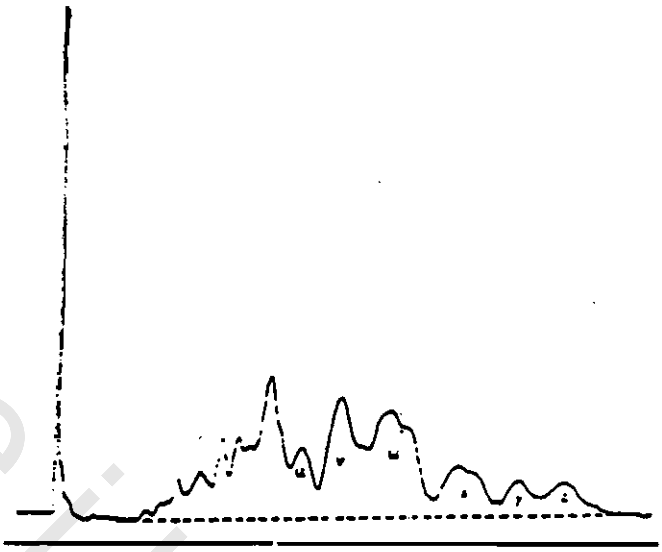


Fig. 3a - Baseline construction for multiple residues with standard toxaphene.

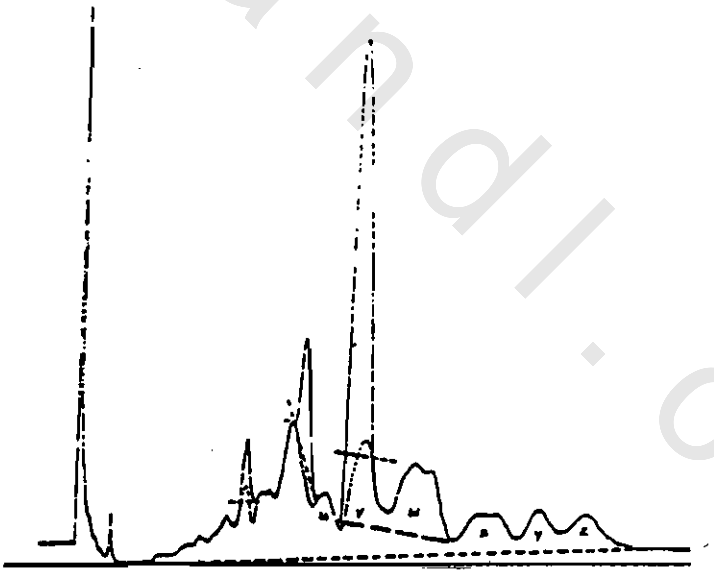


Fig. 3b - Baseline construction for multiple residues with toxaphene, DDE and o,p'-, and p,p' - DDT.

obeikandl.com

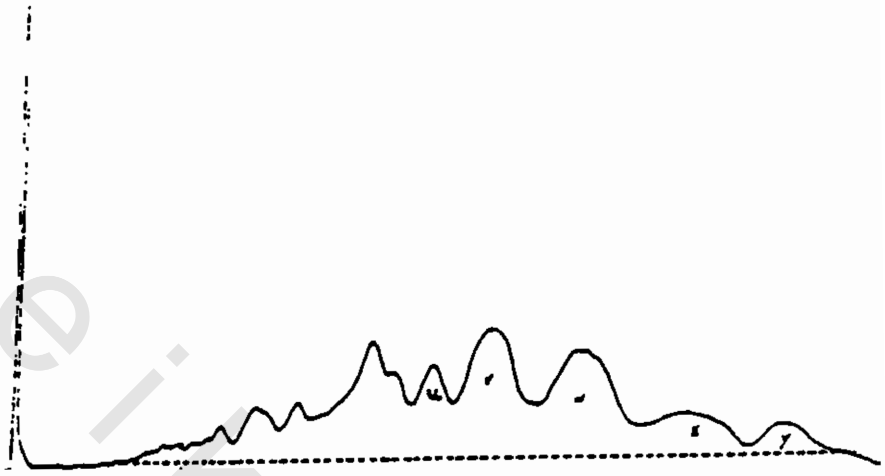


Fig. 4a - Baseline construction for multiple residues standard toxaphene.

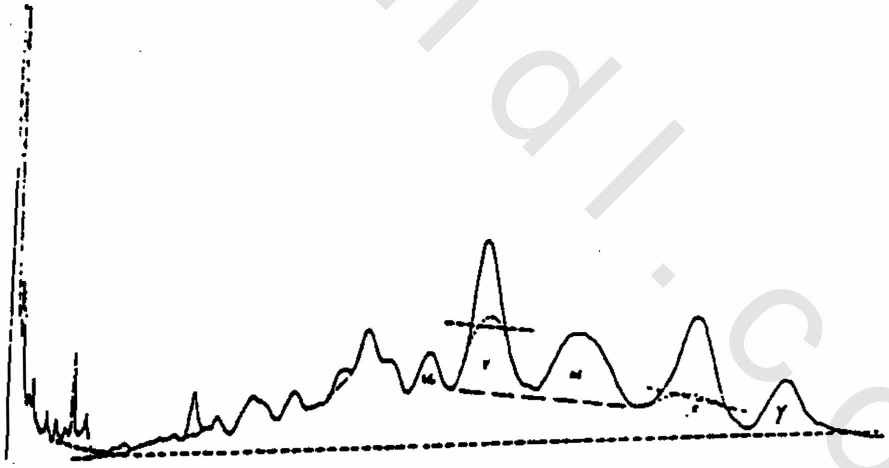
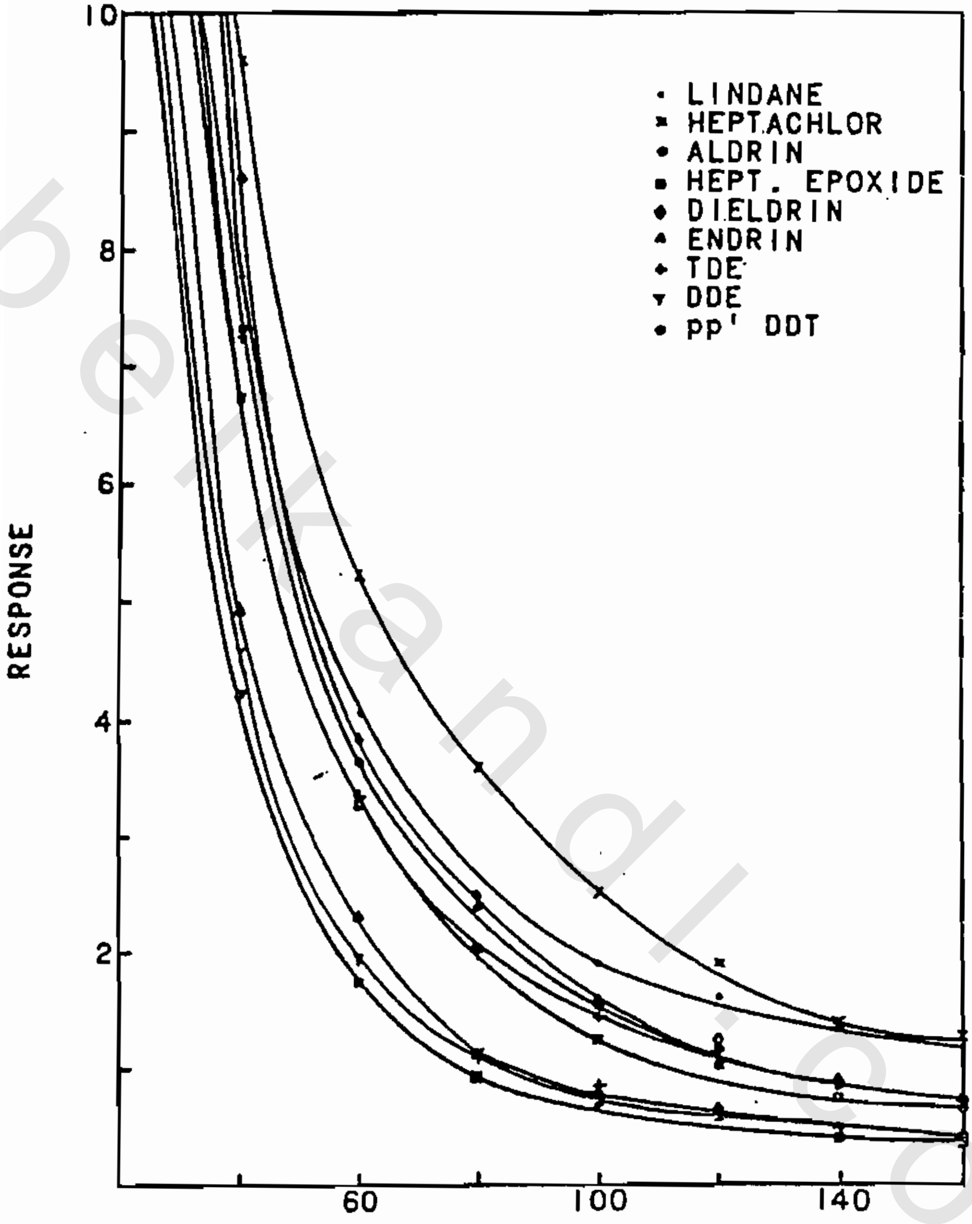


Fig. 4b - Baseline construction for multiple residues ; rice bran with BHC. toxaphene, DDT, and methoxychlor.

obeikandl.com

رسم يوضح انسياب الغاز الحامل على الاستجابة .

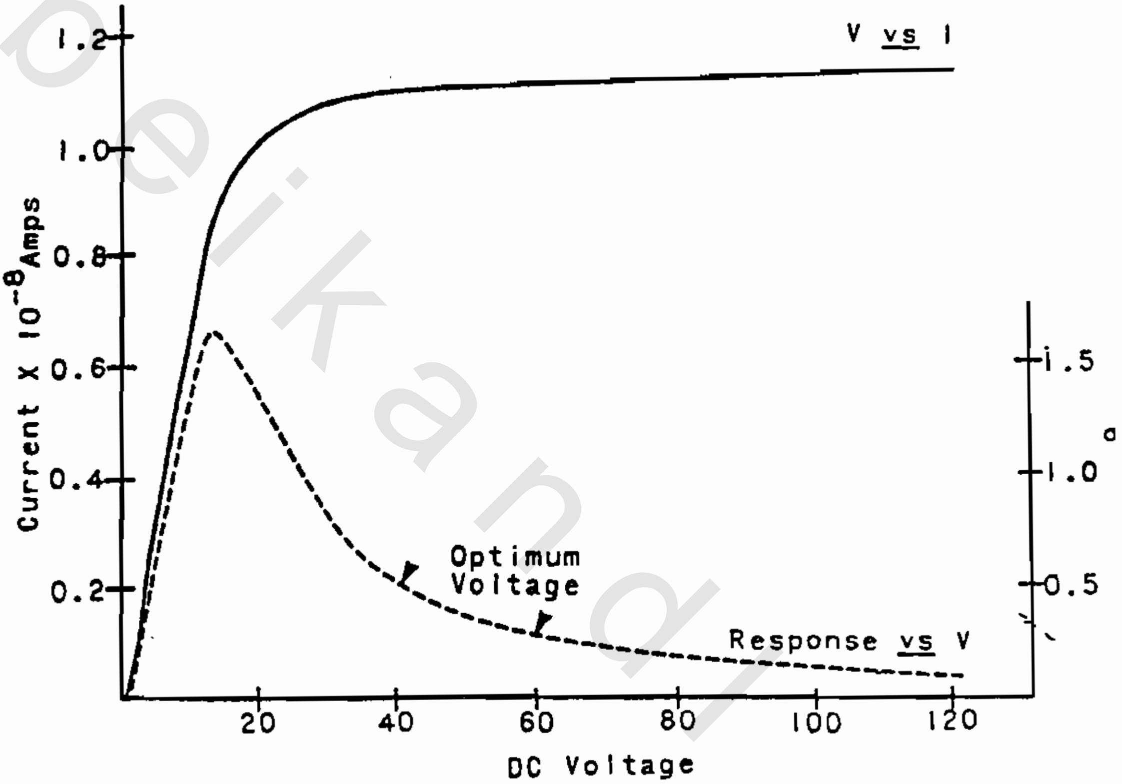


MILLILITERS NITROGEN / MINUTE

Effect of column carrier gas flow rate on response (in arbitrary units) 3H pin-cup DC voltage EC detector. From refernce (4).

obeikandl.com

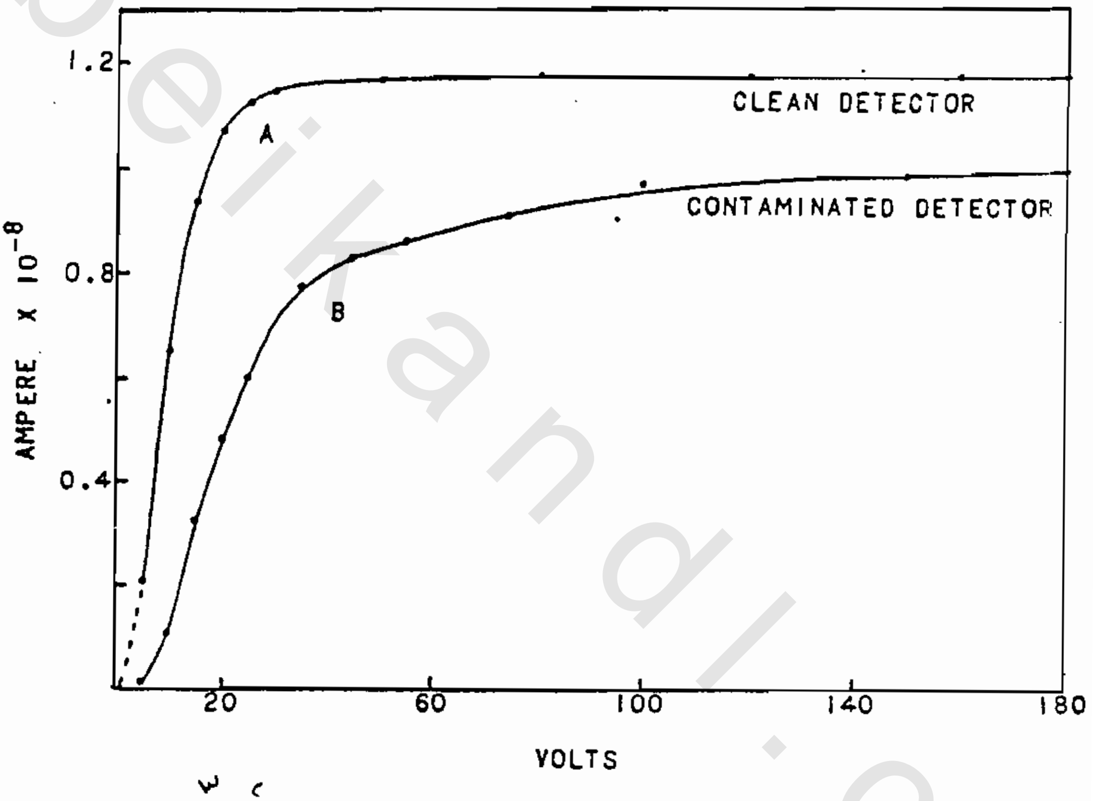
تأثير الفولت على التيار الكهربى (المنحنى العلوى) واستجابة الكشاف لمبيد الهبتاكلور ايبوكسيد بتركيز ١ نانوجرام .



Effect of voltaglle on : 1) current (upper curve, left hand scale); and 2) detector response to 1 ng heptachlor expoxide (lower curve, right hand scale) for 3H pin-cup DC voltage EC detector. From reference (3).

obeikandi.com

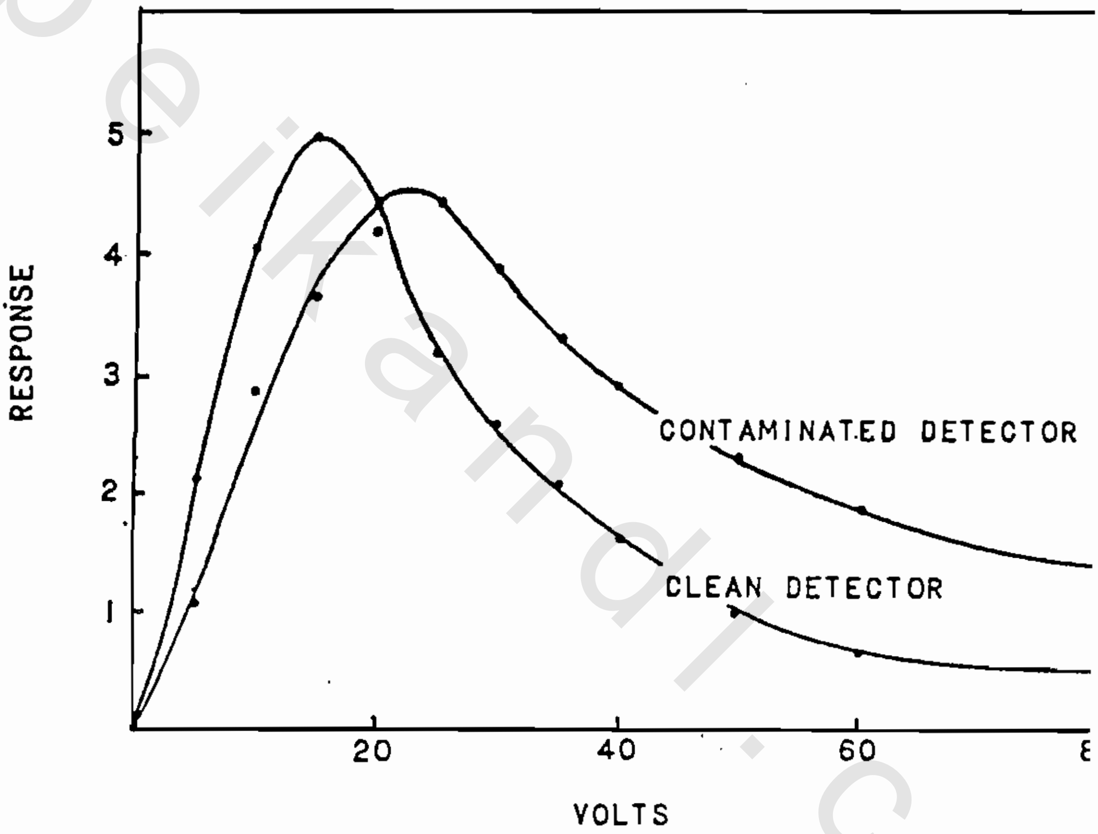
تأثير تلوث الكشاف على منحنى الامبير – الفولت .



Effect of detector contamination on the voltagle-amperage lcurve of 3H pin-cut DC voltagle EC detecltor; operated at 200°C, with 120 ml/min nitrogen gas flow; contamination was caused by a bleeding column. From reference (4).

obeikandl.com

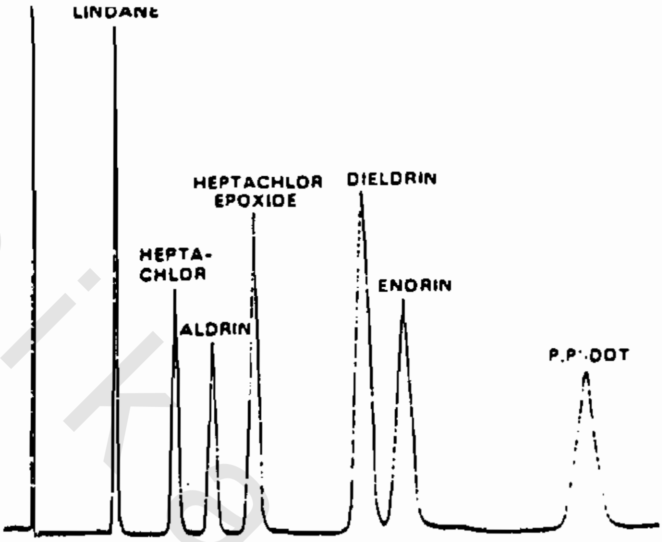
تأثير تلوث الكشاف على منحنى الفولت – الاستجابة .



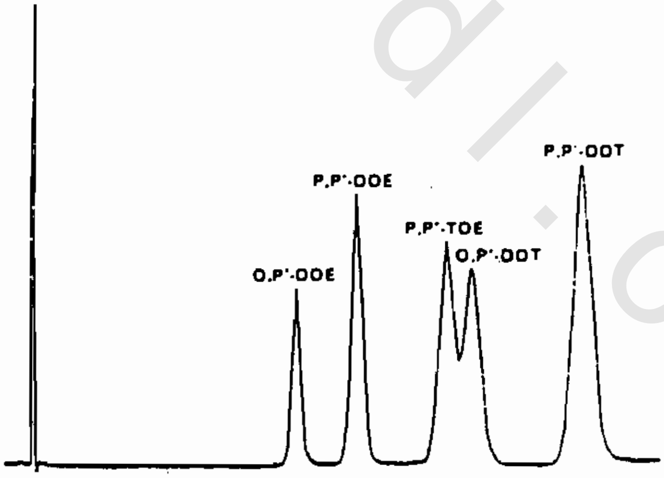
Effect of detector contamination on the voltage-response curve of 3H pin-cut DC voltage EC detector; response (in arbitrary units) is to 0.2 ng aldrin. Form reference (4).

.كروماتوجرام الفصل بين المبيدات الكلورينية .

Chromatograms from DC 200-EC GLC
GLC conditions as listed in Table 331.A. except
OV.101 is substituted for column liquid phase DC 200.



1. Chromatogram of 0.61 ng. lindane, 0.525 ng. heptachlor. 0.55 ng aldrin, 1008 ng. heptachlor epoxide, 1.645 ng. dieldnn. 1.59 ng endrin, 1.815 ng p.p. DDT.



2. Chromatogram of 1.51 ng o.p. DDE, 2.025 ng p.p. TDE. 2.1 ng. o.p. DDT. 3.18 ng. p.p. DDT.

** فيما يلى قائمة تحتوى على قيم فترات الاحتجاز النسبية Relative retention times للعديد من المبيدات منسوبة الى قيمة الاحتجاز الخاصة بالمبيد الفوسفورى كلوربيريفوس ، ولذلك يمكن لأى باحث ان يعتمد على القيم النسبية بشرط توفير المبيد القياسى للكلوربيريفوس فى معمله وبشرط ان يعمل على نفس الظروف الواردة بطرق الفصل الكروماتوجرافى الغازى – السائل .

Pesticide Analytica Manual-Vol. I — GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Foods and Feeds — Table 33l-A

Table 331-A. Relative Retention Times and Responses : DC 200 (or OV-101) Column-3H elecltron capture detlelctor.

Vasic References :	Burke, J., and Giuffrida, L., JAOAC 417, 326-432 (1964); Armour, J., J. Chromatog. 72, 275-2828 (1972). Supplemented by continuing FDA private communications, 1967-present.
Application :	General purpose. Analysis for residues of at least some compounds of all chromatographable pesticide classes which cause response by electlron capture detector.
Column :	Galss; 6' x 4 mm i.d.; 10% DC 200 (12,500 ost) orl OV-101 on 80/100 mesh Chromosorb W HP. Liquid phase dissolves in chloroform for coating. Conditioned at 250°C, with N2 flow, at least 16 hours. (Lower percentage of liquid phase and lower carrier gas flow rate will produce the same relative retention times if column temperature remains the same. See 301 and 330.1 (1) for discussions of column substitutions.)
Detector :	Unless otherwise noted, responses are those of concenjtric type electron capture detector; tritium source (311.3); where the response is markde "Ni", the value refers to the response of a 63Ni constant current detector (311.4).
Operating conditions :	
Column temperature :	200°C, or a temperature which permits lindane to elute at 0.48 relative to chlorpyrifos and p,p'-DDt to elute at 3.09 relative to chlorpyrifos.

obeikandi.com

Injector temperature : 225°C.

Carrier gas and flow rate : N2 at 120 ml/min (or lower flow rate for lower liquid laod; see comment above under Column.)

Detector temperature : 200°C.

Sensitivity : DC voltage and electrometer setting at wh-i-ch 1.5 ng chlorpyrifos causes 1/2 full scale recorder deflection (FSD) : usually voltage , 100 v, sensitivity of 1 x 10-9 or 3 x 10-9 afs.

Reference compound : Retention times reporteld relative to chlorpyrifos, which elutes in approximately 4.25 minutes from a cloumn with 10% liquid phase and 120 ml/min flow rate. Retention times measured from leading edge of solvent peak.

NOTE : The change to chlorpyrifos as the "marker" compound for relative retention times and responses is new with this revision. Use of chlorpyrifos (molecular formula CgH113No3PS) permits the same marker to be used with all detectors of interest in pesticide analysis. Most lrrt values in this table were obtained by recalculation form the existing rrt (aldrin) values.

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
101	p-dichlorobenzene	0.03	37
79	dibromchloropropane (Nemagon)	0.04	0.6V
196	1,3,5-trichlorobenzene	0.06	2.5
195	1, 2, 4-trichlorobenzene	0.07	3
46	dichlorvos (DDVP)	0.07	6
194	1, 2, 3-trichlorobenzene	0.08	1.5
122	allidochlor (Randox)	0.09	4
48	trichlorfon	0.1	-
90	monuron	0.1	150-200

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
41	diuron	0.11	15-30
97	neburon	0.11	15-30
172	dichlobenil (Casoron)	0.11	0.5
1123	hexachlorocyclopentadiene	0.12	0.4
121	mevinphos (Phosdrin)*	0.13	18
1087	dimethyl phthalate*	0.14	25
413	hydroxy chloroneb	0.15	5
(12)	dicamba methyl ester	0.19	2
	bis (trichloromethyl) disulfide	0.19	unknown
271	chloroneb	0.19	9
i281	methyl 2, 3, 6 - trichlorobenzoate	0.23	0.6
1250	pentachlorobenzen	0.24	0.3
	2, 3, 4, 6-tetrachloroanisole	0.24	0.7
	2, 3, 5, 6-tetrachloroanisole	0.24	unknown
144	tecnazene (TCNB)	0.29	0.5
301	propachlor (Ramrod)	0.29	7
18	chloranil	0.30	5-10
	2, 4-dichloro- 6 - nitroaniline	0.30	0.4 (Ni)
277	2, 4-D methyl ester	0.30	6
22	chloropropham (CIPC)	0.32	1000-2000
266	trifluralin*	0.34	1.2
288	benfluralin (benefin)*	0.35	0.8
160	phorate (Thimet)*	0.36	20-30
(38)	dinitro-o-cresol methyl ether*	0.36	0.4
151	sulfallate (CDED)	0.38	3
8	BHC (technical)	0.39,0.48	1-2
213	BLHC, alpha-	0.39	0.4
	2, 3, 4, 5-tetrachloroanisole	0.39	unknown
130	simazine	0.18, 0.40	200
66	dicloran (Botran)	0.41	0.5
162	dimethoate*	0.41	4.5
532	theiometon	0.41	20
6	atrazine	0.42	200

obeikandl.com

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
219	2, 4-D isopropyl ester	0.42	10
255	BHC, beta-	0.43	1.8
124	propazine	0.18, 0.44	200
321	diazinon oxygen analog*	0.44	300
361	amiben methyl ester	0.44	0.8
80	hexachlorobenzene	0.44	0.4
276	silvex methyl ester (2, 4, 5-TP methyl ester)	0.45	0.7
280	pentachlorophenyl methyl ether	0.45	0.4
503	terbuthylazine	0.47	100
77	lindane (gamma BHC)	0.48	0.5
275	2, 4 , 5-T methyl ester	0.49	1
258	BHC, delta-	0.50	0.4
111	quintozene (PCNB)	0.51	0.3
639	pentachlorobenzonitrile	0.51	0.5 (Ni)
456	pronamide (kerb)	0.51	1.5
47	·diazinon*	0.51	25
495	dinitramine*	0.52	0.6
326	chlorothalonil (Daconil 2787)	0.53	0.5
270	terbacil	0.54	10
32	dichlone	0.55	3
320	parathion=methyl oxygen analog*	0.55	11
142	tetraiodoethylene*	0.55	4
268	chlordene	0.56	0.65V
425	metribuzin (Sencor)*	0.57	1.7
309	dichlormate (Sirmate, 3, 4 isomer)	0.57	5
308	Sirmate, 2, 3 isomer	0.57	3
278	2, 4-DB methyl ester	0.62	28
222	2, 4-D isobutyl ester	0.62	5
1037	di-isobutyl phthalate*	0.63	80
	2, 3, 4, 5 - tetrachloronitroanisole	0.64	unknown

openkandil.com

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
	2, 3, 6-tetrachloroanisidine	0.65	1
109	propanil (Stam F-34)	0.66	4
226	2, 4, 5-T isopropyl ester	0.67	2
402	pentachloroaniline	0.67	1.2
166	dichlofenthion (Nemacide)	0.67	1.3
88	parathion-methyl*	0.69	3
	vinclozolin	0.69	1.2 (Ni)
	2.3.4. 6-tetrachloroanididine	0.69	unknown
	2,3,4, 6-tetrachloronitoroanisole	0.70	unknown
	2,4-D n-butyl ester	0.72	40
	2,3,5,6-tetrachloronitroanisole	0.72	0.6
	2,3,4,5-tetrachloroaanisidine	0.76	1
	alachlor (Lasso)	0.76	7
	picloram methyl ester	0.76	1.3
	prometryn	0.77	1000
	parathion oxygen analog*	0.78	5-10
	ronnel (fenchlorphos)	0.80	1
	heptachlor	0.81	0.7
	0,p' -dichlorobenzophenone (a)	0.82	4
	o.p' -dicofol (o, p' -kelthane) (a)	0.82, 4.1	100
	- chlordene (from tech. chlordane)	0.82	2
	chlordene epoxide	0.48	0.6 (Ni)
	linuron	0.85	28V
	pirimiphos-methyl	0.85	100 (Ni)
36	di-n-butyl phthalate*	0.87	85
83	malathion*	0.89	20-30
	dichlofluanid	0.89	2.2 (Ni)
63	cylanazine (Bladex)	0.89	10
316	Zytron	0.90	3
	pentachlorophenyl methyl sulfide	0.92	0.6

opeikandi.com

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
269	bromacil*	0.92	20
	2,4,5-T isobutyl ester	0.94	1
473	-chlordene (from tech. chlordane)	0.96	1.5
42	chlorfenethol (Dimite)	0.80, 0.97	15-20
472	-chlordene (from tech. dchlordane)	0.98	1-105
423	1-hydroxychlordene	0.99	1.3
389	p.p' -dichlorobenzophenone (a)	0.99	3
69	p,p' -dicofol (p,p' -kelthane) (a)	0.99 , 4.4	20
110	parathion*	1.00	1.4
184	dicapthon (phosnichlor)	1.00	1.7
56	DCPA (Dacthal)	1.01	1.2
2	aldrin	1.02	0.8
(345)	Dacthal monoacid	1.05	0.7
282	4- (2, 4, 5-TB) methyl ester	1.07	1.5
16	chlorthion	07	60-70
	2, 4, 5-T n-butyl ester	1.10	1
429	bromophos	1.11	1.3
296	cypromic	1.12	6
149	isobenzan (Telodrin)	1.12	1
515	pirimiphos-ethyl	1.12	142
467	isopropalin	1.14	1.6
94	isodrin	1.17	1
458	chlorfenvinphos	1.17	3.5
	pea auxin (natural product)	1.17	200 (Ni)
207	o,p' - TDE olefin	1.19	12
17	captan	1.19	1.5
44	danilazine (Dyrene)	1.23	7V
119	folpet (Phaltan)	1.23	3
	olylfluanid	1.26	3.3 (Ni)
530	phenthoate	1.26	5
134	sulphenone	1.27	4

obeikandl.com

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
459	- chlorfenvinphos	1.27	2.5
63	heptachlor epoxide	1.27	1
407	octachlor epoxide (oxychlordane)	1.29	1
	dihydrokepone	1.34	unknown
19	chlorbenside	1.39	2
	photodieldrin 8 (b)	1.43	2
	amino-nitrofen	1.44	60
153	p,p' -TDE olefin	1.45	7
209	trans chlordane (alpha)	1.46	1
493	perthane olefin	1.50	40
186	Genite 923	1.50	2
204	o,p' -DDE	1.51	2
233	2, 4-D propylene glycol butyl ether ester	1.54	20
348	tetrachlorvinphos (Gardona)	1.54	3
448	Methyl Trithion oxygen analog	1.55	9.5
294	p.p'-DDA methyl ester	1.60	180
139	endosulfan (Thiodan)	1.61, 2.12	1-2
235	endosulfan I (Thiodan I)	1.61	1-5
104	ovex (chlorfenson)	1.61	3
210	cis chlordane (beta)	1.63	1
330	trans nonachlor	1.70	2
234	2, 4-D butoxy ethyl ester	1.82	12
28	p,p' -DDE	1.85	1.5
34	dieldrin	1.87	1.5
223	2, 4-D isooctyl ester (technical)	1.74, 1.88, 2.13	50
61	DEF*	1.89	4
205	o, p' -TDE	1.90	2
	monohydrokepone	1.94	unknown
(39)	dinex (DNOCHP) methyl ether*	1.94	2.5
511	oxadiazon	1.97	11

obeikandl.com

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
198	nitrofen (TOK)	2.03	2
50	endrin	2.09	2
224	2, 4-D ethyl hexyl ester	2.11	8
236	endosulfan II (Thiodan II)	2.12	2
5	Aramite	2.00, 2.14	10.000
95	Methyl Trithion	2.16	5
113	Perthane	2.17	100-250
100	binapacryl*	2.19	3
	p, p' -methoxychlor, monochloro ethylene analog (c)	2.27	35
21	chlorobenzilate	2.31	75
314	chloropropylate	2.33	85V
465	lelptophos photo product	2.34	3
endrin aldehyde (d)		2.35	4
230	2, 4, 5-T propylene glycol butyl ether ester	2.38	--
202	p.p' -TDE	2.38	3.5
437	Chlornidine (Torpedo)	2.39	3
	2, 8-dihydromirex (mirex photoproduct)	2.41	3.5 (Ni)
421	Cis nonachlor	2.42	1.8
201	o, p' - DDT	2.49	4
53	ethion*	2.51	12
476	Compound k (from tech. chlordane)	0.83, 2.53	5-6
	enddrin alcohol (d)	2.55	3.5
664	chlorthiophos	2.24, 2.36, 2.56	5 (Ni)
354	tetrasul	2.64	4
	10, 10-dithydromirex (mirex photoproduct)	2.67	7 (Ni)
300	endosulfan sulfate (Thiodan sulfate)	2.72	5
67	chlordecone (kepone)	2.76	4-5
116	Prolan	2.81	4
597	chlornijtrofen (MO)	2.85	5

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
;147	carbophenothion (Trithion)	2.89	4
	perthane, trichloroethane analog (e)	2.89	6
231	2.4, 5-T butoxy ethyl ester	2.91	4
232	2, 4, 5-T isoo0ctyl ester (technical)	2.56, 2.96, 3.26	20
542	p, p' -methoxychlor olefin	2.97	8
1098	butyl benzyl phthalate*	3.06	25
31	DDT (technical)	0.37 , 2.49, 3.09	5
200	p, p' -DDT	3.09	4
70	Captafol (Difolatan)	3.11	32
	2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo--p-dioxin	3.16	40-90
462	o,p' -methoxychlor	3.27	8
10	Bulan	3.39	3
35	Dilan	2.33, 2.81, 3.39	5-10
	p, p' -methoxychlor, dichloroethane analog (f)	3.43	250
337	enjdrin ketone (Delta Keto 153) (d)	3.6	5
265	propargite (Omite)*	3.06 , 3.7 , 5.9	2000
390	dieldrin chlorohydrin	3.8	3
	8-monohydromirex (mirex photopruduct)	3.8	5 (Ni)
285	nitralin (Planavin)*	3.8	4.5
81	phosmet (Imidan)*	4.0	1.5
68	dinocap (karathane)*	4.0, 4.3, 4.8, 5.1	60
442	o, p' -dicofol (kelthane) (a)	0.82, 4.1	100
51	EPN*	4.3	5
	10-monohydromires (mirexs photoproduct)	4.3	7 (Ni)
579	benzoylprop-ethyl (Suffix)	4.3	13
340	photodieldrin A (b)	4.4	6
347	bromopropyvlate*	4.4	12
69	p, p'-dicofol (kelthane) (a)	0.99, 4.4	20
(87)	methoxychlor (technical)	0.47, 1.67, 4.6	9-10
87	p, p'-methoxychlor	4.6	8-10

obeikandl.com

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
368	tetrasul sulfoxide	4.7	5
138	tetradifon (Tedion)	5.0	6
60	azinphos-methyl (Guthion)*	5.1	50
199	phosalone (Zolone)	5.4	7
445	leptophos (Phosvel)	5.7	10
165	mirex	5.8	8
SD-7438* 5.9		12	
154	azinphos-ethyl (Ethyl Guthion)*	5.3	45
1038	di-2-ethylhexylphthalate*	6.5	170
318	dialifor (Hercules 14503)	6.5	28
	n-acetyl nitrofen	6.6 (skewed)	500
175	coumaphos (Co-Ral) oxygen analog.	7.4	170
349	bensulide (Prefar)*	9.5	120
15	coumaphos (Co-Ral)	9.7	100-150
(203)	hexachlorophene dimethyl ether	9.7	7
1035	di-n-octyl phthalate*	12.0	360
203	hexachlorophene	13V	380V
	octachlorodibenzo-p-dioxin	31	35
	Multiple Peak Chemicals		
168	TEPP*	0.04, 0.1, 0.2 1.57, 2.14	4000V
229	2, 4, 5-T BEP ester (technical)	0.16, 0.68, 1.08 2.85, 3.31, 5.3, 7.0	35
1018	Aroclor 1221	0.21, 0.27, 0.32, 0.37, 0.40, 0.53, 0.60, 0.65 0.70, 0.77, 0.90, 1.01, 1.30, 1.45, 1.55, 1.80, 1.90, 2.12, 2.27, 2.70, 3.16	40
399	Aroclor 1242	0.40, 0.52, 0.58, 0.68	

openkandl.com

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
		0.73, 0.88, 0.98, 1.05, 1.24, 1.42, 1.52, 1.78, 1.87, 2.24, 2.61	50
1092	Aroclor 5442	0.40, 0.53, 0.60, 0.69, 0.76, 0.91, 1.01, 1.09, 1.28, 1.45, 1.53, 1.81, 1.90, 2.27, 2.65, 3.14, 3.7, 4.2, 4.6, 5.0, 5.3, 5.8, 6.4, 6.9, 7.9, 8.2, 8.7, 9.9, 11.5 (peaks continue to appear to relative retention time of 21; Faster eluting column recommended	250
20	chlordane (technical)	0.45, 0.63, 0.71, 0.81, 0.97, 1.16, 1.45, 1.62, 2.61	12
398	Aroclor 1248	0.52, 0.58, 0.68, 0.82, 0.87, 0.98, 1.05, 1.26, 1.42 1.52, 1.78, 1.88, 2.24, 2.59, 3.10	50
	endosulfan alochol (Thiodan alcohol) (g)	0.64, 1.31, 1.67, 2.11	14
225	2, 4-D BEP ester (technical)	0.69, 1.66, 2.00, 3.22, 401, 10.2	60
370	Aroclor 1254	0.89, 1.00, 1.07, 1.30, 1.55, 1.82, 1.92, 2.24, 2.68, 3.14, 3.7, 4.2 4.4, 5.0, 5.9	30

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
1157	diisooctyl phthalate*	0.91, 5.5, 6.2, 6.7, 7.6, 9.0, 10.5	850
137	Strobane	1.09, 1.32, 1.53, 1.80, 1.94, 2.09, 2.33, 2.69, 2.10, 3.7	40
146	toxaphene (camphechlor)	1.20, 1.54, 1.80, 2.39, 2.68, 3.12, 3.7, 4.4, 4.6, 5.1	30
1020	Aroclor 1262	1.29, 1.53, 1.89, 2.11, 2.27, 2,66, 2.88, 3.12, 3.6, 4.2, 5.0, 5.9, 6.5, 6.7, 8.0, 9.3	20
371	Aroclor 1260	1.31, 1.53, 1.90, 2.11, 2.26, 2.68, 2.90, 3.14, 3.6, 4.2, 5.0, 5.9, 6.6., 8.0, 9.3	20
1094	Aroclor 4465	2.08, 2.22, 2.67, 2.88, 3.11, 3.6, 4.2, 4.5, 5.0, 5.4, 5.9, 6.5, 6.6, 8.0, 9.3, 12.1 (and peaks eluting ell beyond normal retention times ; faster eluting column recommended)	40
113	Aroclor 5460	(peaks elute well beyond nromal retention time range; faster eluting column recommended)	

obeikandl.com

EPA/FDA Number	Chemical	Retention Time Relative to chloropyrifos Ratio	Response ng for 1/2 FSD
	5, 10-dihydromires (mirex pholtoproduct)	2.14, 2.47, 3.21, 4.3	100 (Ni)
1187	dilsohexyl phthalate*	2.45, 2.66, 2.90, 3.28	340
1244	Aroclor 1268	3.8, 4.7, 5.4, 7,0, 8.8, 10.0, 13.1, 16.2	30 (Ni)

*Not chlorinated.

(a) p,p' and o. p' dicofol degrae on the GLC column to the respective dichlorobenzophenone, which also appears as al peak. The degree of degradation (ratio of dichlorobenzophenone peak to parent peak) varies from column to column.

(b) Burke, J.A., Bull. Environ. Contamin. and Toxicol. 4, 152-158 (1969).

(c) 2, 2-bis (p-methoxyphenyl) - 1 - chloroethene. [Prepared by alkaline treatment of 2,2-bis (p-methoxyphenyl) - 1, 1 - dichloroethane.]

(d) Phillips, D.D., et al., J. Agr. Food Chem. 10, 217 (1962).

(e) 2, 2-bis (p-ethylphenyl) - 1, 1, 1-trichloroethane. [Prepared per : Forrest, James, et al., J. Chem. Soc. 333-9 (1946)]

(f) 2, 2-bis (p-methoxyphenyl)- 1, 1-dichloroethane. [Prepared per : U.S. patent # 2,484, 057, Oct. 11, 1949]

(g) 1, 4, 5, 6, 7- 7-hexachloro-2, 3-bis (hydroxymethyl) - bicyclo- [2, 2, 1] heptene-5.

obeikandl.com